



Ricerca di Sistema elettrico

Studio dei processi di passivazione dei wafer di silicio

L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, G. de Cesare,
F. Menchini, P. Mangiapane, M. Tucci

STUDIO DEI PROCESSI DI PASSIVAZIONE DEI WAFER DI SILICIO

L. Serenelli¹, L. Martini¹, D. Caputo¹, G. de Cesare¹, F. Menchini², P. Mangiapane², M. Tucci²

¹Dipartimento di Ingegneria Informazione, Elettronica e Telecomunicazioni, Università di Roma "Sapienza",
²ENEA

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

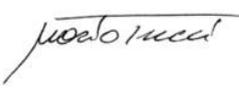
Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Obiettivo: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si – Subtask b.1: Ottimizzazione dell'architettura della cella solare a eterogiunzione di silicio per l'utilizzo in celle tandem

Responsabile del Progetto: Dr. Paola Delli Veneri, ENEA 

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio dei processi di passivazione dei wafer di Silicio"

Responsabile scientifico ENEA: Dr. Mario Tucci 

Responsabile scientifico DIET Università di Roma "Sapienza": Prof. Giampiero de Cesare

Indice

Sommario	4
1 Introduzione	5
2 Descrizione delle attività svolte e risultati.....	6
2.1 Strati di SiO_x	6
2.2 Strati di MoO_x	7
2.3 Ottimizzazione del doppio strato di $\text{SiO}_x/\text{MoO}_x$	9
2.4 Struttura a bande	11
2.5 Prestazioni della cella solare	12
2.6 Proprietà di trasporto	15
2.7 ITO	17
2.7.1 ITO con processo in plasma DC	17
2.7.2 ITO con processo in plasma RF e confronto con analoghi in DC	18
3 Conclusioni	22
4 Riferimenti bibliografici	23
5 Appendice.....	25

Sommario

Questo rapporto tecnico è relativo alle attività svolte dal Dipartimento di Ingegneria Informazione, Elettronica e Telecomunicazioni dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza" in collaborazione con il gruppo di ricerca DTE-FSD-TEF del Centro ENEA Casaccia di Roma.

Il lavoro di sperimentazione, descritto in questo report, mira ad accoppiare lo strato di $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, ottimizzato nelle scorse annualità come strato di passivazione delle superfici del silicio cristallino, con altri materiali trasparenti da impiegare sul lato esposto alla luce diretta del sole (strati finestra), nelle celle ad eterogiunzione basate su silicio cristallino (SHJ), al fine di sostituire completamente il silicio amorfo idrogenato ($a\text{-Si:H}$). Tale materiale infatti, sebbene largamente utilizzato in questo tipo di cella solare, presenta un assorbimento parassita di luce per le lunghezze d'onda fino a 700 nm. Sostituire quindi l' $a\text{-Si:H}$ con altri materiali più trasparenti comporta un aumento dell'efficienza del dispositivo.

Gli studi compiuti negli scorsi anni sono stati svolti sul subossido di Silicio amorfo idrogenato ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$, o più brevemente SiO_x) depositato mediante Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) come passivante per le superfici di Silicio cristallino (c-Si), sia drogato di tipo p, che drogato di tipo n. Il SiO_x è stato scelto perché presenta una migliore trasparenza e delle migliori capacità di passivazione, nonché una maggiore stabilità a trattamenti termici nel tempo, rispetto al Silicio amorfo. Nonostante le ottime prospettive presentate da questo nuovo materiale utile per la passivazione, devono comunque essere valutate le caratteristiche funzionali e la stabilità delle proprietà del materiale stesso a seguito della realizzazione della cella completa, ovvero a seguito dei processi di realizzazione degli strati successivi che verranno depositati nel corso della realizzazione della cella solare completa. In tal senso in questo report sono analizzati in dettaglio sia i materiali che si prevede di impiegare come strato finestra, sia i processi con cui sono realizzati in modo da valutare la compatibilità con lo strato sottostante e la sua capacità di resistere all'intero processo di realizzazione della cella solare. In particolare i materiali dello strato finestra sui quali è stata posta attenzione sono l'ossido di Molibdeno non stechiometrico (MoO_x), depositato mediante evaporazione termica, da utilizzarsi come elemento selettivo per la raccolta di cariche positive, e l'ossido di indio drogato stagno (ITO), depositato mediante sputtering, da utilizzarsi come strato antiriflesso e strato conduttivo per la raccolta dei portatori fotogenerati prima di raggiungere gli elettrodi metallici.

1 Introduzione

Le eterogiunzioni silicio amorfo/silicio cristallino (SHJ) sono attualmente le architetture più promettenti per il raggiungimento di elevate efficienze di conversione, come testimoniato dal recente record mondiale di oltre 26.67% [1] ottenuto da Kaneka. Tuttavia è ben noto che la limitazione principale di questo tipo di dispositivi è l'assorbimento parassita di parte della luce incidente sulla cella solare dovuto al coefficiente di assorbimento del silicio amorfo (a-Si:H) intrinseco e drogato rispettivamente usati per la passivazione e l'estrazione selettiva dei portatori [2,3]. Un altro punto debole del a-Si:H è rappresentato dalla sua scarsa stabilità alle alte temperature per via della effusione dell'idrogeno [4], che non permette processi successivi alla sua deposizione aventi temperature al di sopra dei 200°C. Il subossido di silicio amorfo idrogenato (a-SiO_x:H, o più brevemente SiO_x), largamente studiato ed ottimizzato nell'ambito dell'accordo di programma sulla ricerca di sistema nel corso degli ultimi anni [5, 6], permette di ovviare a entrambi questi difetti grazie alla migliore stabilità termica [7,8] ed al valore di banda proibita (Energy gap -E_g-) più ampio rispetto all'a-Si:H [3,9]. Sebbene, quindi, si sia dimostrata la capacità del SiO_x di sostituire lo strato passivante di buffer, il ruolo di estrattore di carica è ancora largamente ricoperto dal silicio amorfo drogato di tipo p o n, caratterizzato dagli stessi problemi ottici dell'a-Si:H intrinseco, oltre che dall'utilizzo di gas altamente tossici nella deposizione, quali: Fosfina e Diborano. Passi in avanti sono stati compiuti nel caso di estrattore di elettroni con l'adozione del SiO_x drogato di tipo n [3], mentre il drogaggio di tipo p è ancora in fase di studio. Una classe di materiali adatti ad estrarre lacune, se utilizzati insieme al silicio, e che presentano elevata trasparenza è quella degli ossidi di metalli di transizione, caratterizzati appunto da un elevato valore di E_g e da funzioni lavoro elevate, tali da raccordarsi con il silicio cristallino in modo da comportarsi come materiali estrattori di lacune. Uno di questi materiali è l'ossido di Molibdeno substechiometrico (MoO_x, 2<x<3).

Il MoO_x viene studiato da qualche anno, insieme ad altri ossidi di metalli di transizione, per le sue applicazioni potenziali come emitter in celle solari basate su silicio [10-14]. Mediante evaporazione termica di polveri di MoO₃ si ottengono film di un materiale leggermente sottostechiometrico (MoO_x) in cui gli stati di ossidazione ridotti del molibdeno producono vacanze di ossigeno, creando una banda di difetti leggermente sotto la banda di conduzione [15]. Il materiale è caratterizzato da alta trasparenza e ampia bandgap (3-3.8 eV), resistività dell'ordine di 10⁶ Ω·cm e funzione lavoro tra i 4.5 e i 6.7 eV [13,16,17].

Il MoO_x è già stato integrato con successo in celle solari a eterogiunzione, ottenendo alte efficienze quando impiegato in combinazione con uno strato di passivazione di a-Si:H [10,18,19]. Tuttavia l'utilizzo del MoO_x in accoppiata con uno strato di passivazione di SiO_x porterebbe ad un maggiore vantaggio in termini di passivazione e trasparenza. Pertanto in questo anno di attività si è voluto testare la fattibilità di utilizzare una finestra a doppio strato a-SiO_x:H/MoO_x per l'estrazione delle lacune in celle solari a eterogiunzione.

Parte fondamentale dello strato finestra è lo strato di ossido trasparente e conduttore (Transparent Conductive Oxide- TCO) che funge da contatto di larga area sia sul lato emitter che sul lato base della cella solare, che funge da contatto esteso e da antiriflesso. Diversi TCO sono studiati nel corso degli anni come alternative all'ossido di indio-stagno (Indium Tin Oxide – ITO) per evitarne i costi relativamente alti e la scarsità di indio in natura. I materiali che più hanno attratto l'attenzione sono ossido di alluminio, ossido di tungsteno e ossido di cerio [20-22], ma l'ITO rimane ancora il più diffuso TCO usato nelle SHJ [23,24] grazie alle sue eccellenti caratteristiche ottiche ed elettriche.

Tra le tecniche di deposizione disponibili per l'ITO, la più efficiente e utilizzata è la deposizione via sputtering. Sia lo sputtering a radio frequenza (RF) e in corrente diretta (DC) sono adatti per ottenere film di alta qualità per applicazioni fotovoltaiche. Il processo DC è molto semplice e può essere scalato su dispositivi di larga area con rate di crescita alti. Invece il processo RF richiede l'uso di una rete di adattamento (matching network) fra generatore di Potenza e target, ed è caratterizzato da bassi rate di deposizione. Quest'ultimo aspetto è sicuramente un limite per la scalabilità, ma rappresenta in principio un vantaggio perché corrisponderebbe ad un bombardamento ionico minore che, dovrebbe ridurre lo stress prodotto sui materiali sottostanti.

Per questi motivi abbiamo studiato le proprietà intrinseche di film di ITO per applicazioni fotovoltaiche in celle solari a eterogiunzione [25], dove i film sono utilizzati anche come coating antiriflesso. In particolare, abbiamo cresciuto film sottili (< 150 nm) di ITO mediante sputtering in RF e DC, a diversi valori di potenza e

temperatura. I campioni sono stati successivamente trattati termicamente fino a 300°C per esplorare gli effetti della temperatura durante e dopo la deposizione. Quindi abbiamo confrontato i risultati ottenuti per le deposizioni RF e DC.

In questo rapporto verranno illustrati i risultati dello studio sul MoO_x e sull'ITO, depositati rispettivamente per evaporazione termica e per sputtering. Le caratterizzazioni elettriche ed ottiche sono state di fondamentale importanza per l'ottimizzazione di entrambi gli strati ed il loro impiego con successo in una eterogiunzione a base di silicio cristallino di tipo n. Lo studio della temperatura di deposizione e di effetti di trattamenti post-deposizione in temperatura sui materiali sono stati di aiuto nell'individuazione della sequenza dei passaggi tecnologici per la realizzazione della cella ed il superamento delle criticità della stessa, come la S-shape nella caratteristica I-V. In particolare l'investigazione del metodo di eccitazione del plasma nello sputtering di ITO ha condotto all'abbassamento del coefficiente di assorbimento dello stesso e l'incremento della conducibilità, con conseguente impatto benefico nell'economia del dispositivo.

La sperimentazione presentata pone le basi per lo studio della classe dei materiali degli ossidi di transizione per applicazioni fotovoltaiche.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Strati di SiO_x

I film di SiO_x sono stati cresciuti mediante RF-PECVD con i parametri descritti nelle precedenti relazioni, e sono stati già ampiamente studiati e descritti [5, 6, 26].

Sono stati ricavati i parametri ottici medi (indice di rifrazione, spessore ed E_g) del SiO_x ottenuti mediante fit di misure ellissometriche secondo il modello di Tauc-Lorentz. Per un film spesso 12 nm sono stati ricavati valori di n e k a 630 nm pari rispettivamente a 3.6 e 0.004, e una E_g di 1.9 eV che mostra la trasparenza del materiale. Il tempo di vita efficace dei portatori minoritari (lifetime - τ) è pari a 2.6 ms, con una V_{OC} implicita (ImV_{OC}) di 736 mV. Dopo un trattamento termico a 300°C per 10 minuti i parametri ottici e la V_{OC} rimangono sostanzialmente invariati, mentre il lifetime sale a 3.6 ms. Come paragone si riportano i dati di uno strato di 17 nm di a-Si:H cresciuto in condizioni simili, caratterizzato da una E_g di 1.7eV e K di 0.04 valutato sempre a 630nm. Si conferma quindi il miglioramento in trasparenza del SiO_x.

Misure FTIR-ATR mostrano evidenti inclusioni di ossigeno nel campione, nell'intervallo 1850-2300 cm⁻¹, dove si trovano i picchi relativi allo stretching dei legami Si-H. Il paragone in Figura 1 tra il SiO_x e il a-Si:H mostrano uno spostamento del picco principale del gruppo Si-H da 2000 cm⁻¹ nel a-Si:H a 2100 cm⁻¹ nel SiO_x, insieme all'evidenza di una banda a 2160-2200 cm⁻¹ dovuta ai legami Si-H collegati all'ossigeno. Questo comportamento è in accordo con quanto già osservato in letteratura [8,27] per questi materiali cresciuti mediante PECVD.

Similmente ad altri film, le capacità di passivazione del SiO_x sono migliori per film più spessi [28], come osservabile da Figura 2, raggiungendo valori di lifetime al di sopra del millisecondo e valori di ImV_{OC} superiori ai 700 mV. Se lo spessore scende sotto gli 8 nm, i valori di lifetime e ImV_{OC} decrescono rapidamente, ma si è trovato che uno spessore di 5 nm costituisce il limite inferiore per assicurare una passivazione adeguata della superficie del silicio, con un tempo di vita efficace di 200 μs, corrispondente a 490 μm di lunghezza di diffusione nel silicio cristallino di tipo n. Quando un film di 5 nm di SiO_x viene inserito in una cella completa ad eterogiunzione e sottoposto a trattamento termico di 300°C per 10 minuti, il lifetime sale a 1.7 ms.

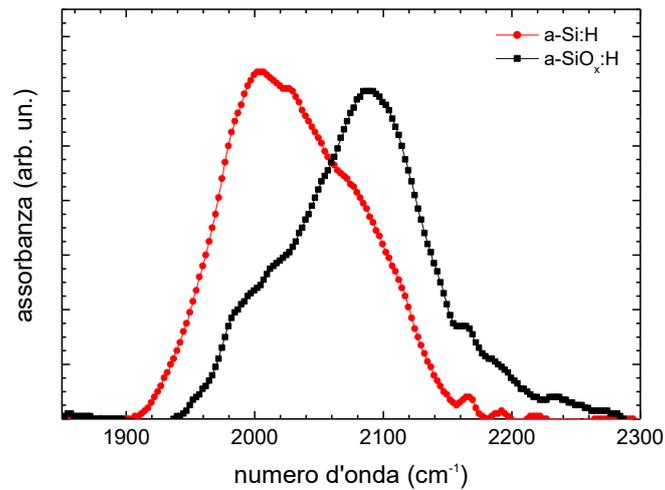


Figura 1. Spettro FTIR di film di a-Si:H e a-SiO_x:H nella regione 1820-2300 cm⁻¹.

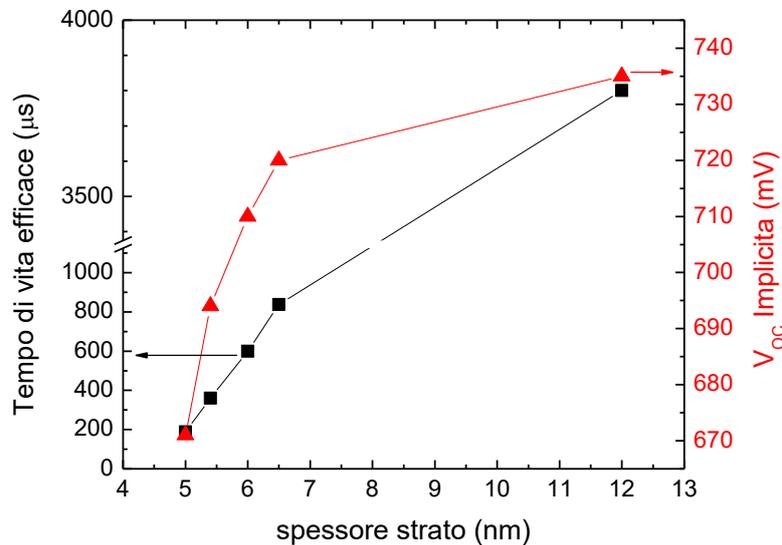


Figura 2. Tempi di vita efficace e V_{oc} implicita di wafer di silicio passivati con SiO_x di diverso spessore, misurati subito dopo la deposizione.

2.2 Strati di MoO_x

I film di MoO_x sono stato cresciuti mediante evaporazione termica a una pressione base di 10⁻⁷ mbar a partire da pellet di MoO₃ stechiometrico, controllando lo spessore dei film con una bilancia al quarzo.

Come prima cosa, sono state studiate le caratteristiche elettro-ottiche di film di MoO_x cresciuto su vetro. È stata condotta una investigazione XPS dei livelli di nucleo confermando la sottostechiometria dello strato di MoO_x ottenuto, rivelando lo stato di ossidazione ridotta del Molibdeno. Nella Figura 3 il contributo principale del doppietto relativo all'orbitale 3d del Molibdeno (Mo3d, catione Mo⁶⁺) è evidente, accompagnato da un altro doppietto dovuto allo stato di ossidazione ridotto del Mo nella regione a basso legame energetico [14,16]

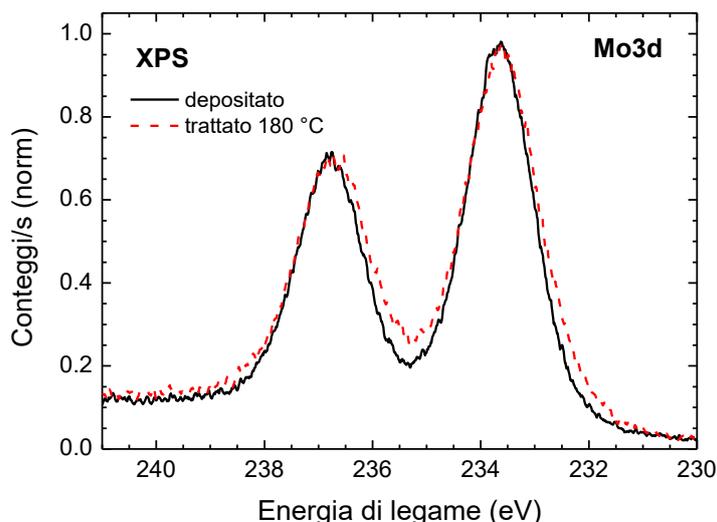


Figura 3. Spettro XPS del livello di core Mo3d in uno strato di MoO_x ottenuto per evaporazione termica.

La regione della banda di valenza del MoO_x è stata studiata tramite Spettroscopia ultravioletta di emissione di fotoelettroni (UPS) tramite eccitazione con la riga a 21.2 eV dell’Hel. Le misure sono riportate in Figura 4, e l’extrapolazione della zona lineare delle misure a basse energie cinetiche permette di ricavare un valore di 5.5 eV per la funzione lavoro del campione appena depositato, e di 5.2 eV per il campione dopo trattamento termico a 180°C. Le misure ottiche di trasmittanza (T) e riflettanza (R) sono state eseguite con uno spettrofotometro commerciale Perkin Elmer Lambda 950, equipaggiato con sfera integratrice da 150 mm di diametro, e la Figura 5 mostra i risultati ottenuti per film di diversi spessori. La bandgap di ciascun campione è stata dedotta dal plot di Tauc per transizioni dirette (riquadro in Figura 5) e valutata in 3.8 eV, un valore che corrisponde a un assorbimento molto basso della radiazione solare. La resistività di film spessi decresce da $5 \times 10^5 \Omega\text{-cm}$ a $10^2 \Omega\text{-cm}$ dopo trattamento termico. I valori misurati sono in accordo con la letteratura e confermano la natura sottostechiometrica e il comportamento da semiconduttore dei film di MoO_x anche dopo trattamento termico [16].

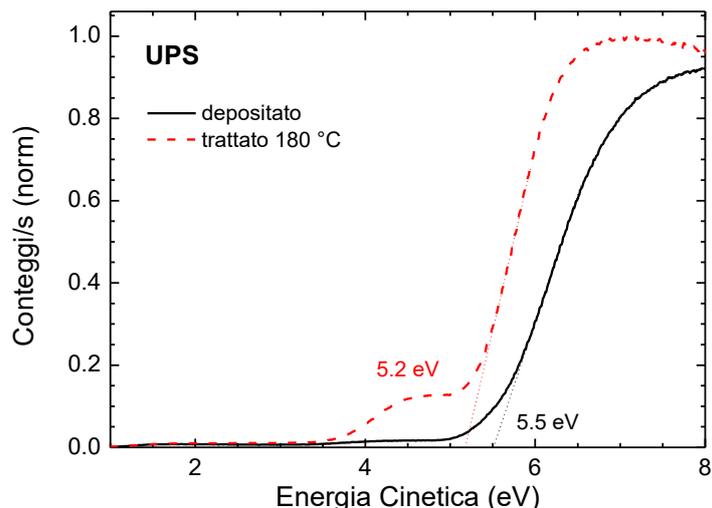


Figura 4 Misure UPS su un film di MoO_x prima e dopo l’annealing a 180°C.

C’è da notare che tutte le misure sono state condotte sulla superficie libera dello strato di MoO_x, avendo cura di evitare l’esposizione all’aria dei campioni. Infatti la valutazione delle stesse quantità e la loro evoluzione con la temperatura in una cella solare completa non è immediata, dato che dipende dall’effetto di molti parametri, come ad esempio lo spessore del film [29], l’esposizione all’ambiente [29,30], l’atmosfera gassosa

durante il trattamento termico, l'ordine con cui sono effettuati l'esposizione all'aria e il trattamento termico [29,31] ed anche le condizioni di deposizione ed il tipo di strati confinanti con il MoO_x durante la fabbricazione della cella [32].

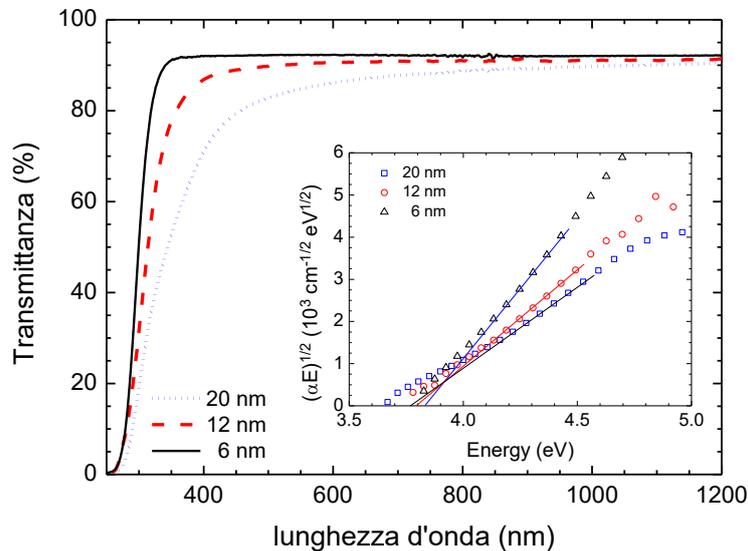


Figura 5. Trasmittanza di film di MoO_x di diversi spessori. Il riquadro mostra il Tauc plot e la E_g dei campioni.

2.3 Ottimizzazione del doppio strato di $\text{SiO}_x/\text{MoO}_x$

Per effettuare delle prime prove di funzionamento del doppio strato, sono stati cresciuti alcuni campioni su wafer di silicio di tipo n, bilappati, con orientazione $\langle 100 \rangle$ e spessore $250 \mu\text{m}$. I substrati sono stati puliti in base alle procedure standard SC1 e SC2 [33], quindi immerse in acido idrofluoridrico (HF) per 60 secondi. Dopodichè sono stati depositati i due film di $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ e MoO_x .

Il primo nel sistema RF-PECVD a piatti piani e paralleli secondo i parametri recentemente ottimizzati [6]: $T=250 \text{ }^\circ\text{C}$, $P=2000\text{mTorr}$, densità di potenza $\text{RF}=18\text{mW}/\text{cm}^2$. La miscela di gas precursori composta da 120 sccm di SiH_4 diluito al 5% in Ar, 200 sccm di H_2 , 1.5 sccm di CO_2 .

Il MoO_x invece è stato evaporato in un sistema ad alto vuoto Balzer alla pressione di 10^{-7}mbar . Lo spessore del film è stato controllato mediante una bilancia al quarzo calibrata.

Infine è stato depositato mediante DC sputtering un film di ITO di spessore tra 50 e 60 nm, depositato a 100°C e potenza 200W, per assicurare la formazione di un contatto laterale efficiente. Il contatto sul retro non è stato ottimizzato, ed è stato ottenuto semplicemente rimuovendo parzialmente lo strato di SiO_x meccanicamente con graffi mediante punta diamantata (scratch meccanico) e bagnato con un eutettico di indio-gallio per assicurare il contatto ohmico [34].

Come prima prova, è stato depositato un film di $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ spesso 6 nm e diversi film di MoO_x di spessore variabile tra 6 e 20 nm, come suggerito dalla letteratura [12,13,18,35]. Il livello iniziale di passivazione, associato a un lifetime di $600 \mu\text{s}$, è risultato parzialmente ridotto dopo la deposizione di MoO_x e ITO [36]. Il valore misurato di lifetime di $360 \mu\text{s}$ assicura una ImV_{OC} di 675 mV. Bisogna comunque ricordare che un processo di annealing (trattamento) termico potrebbe dar luogo a un recupero [36] o addirittura un miglioramento [37] del livello di passivazione.

Le caratteristiche corrente - tensione (J-V) dei dispositivi sono mostrate in Figura 6, e provano una efficiente generazione di corrente, anche se i valori di Fill Factor (FF) sono influenzati negativamente dalla presenza di una S-shape (curvatura anomala della caratteristica J-V a forma di S) nelle curve. Questa caratteristica indesiderata è chiaramente influenzata dallo spessore del film di MoO_x , come già osservato in letteratura [12], ed evidenzia un problema a livello di raccolta delle lacune, che limita il FF al di sotto del 70% [12]. In letteratura è stato suggerito che una possibile causa per questo effetto possa essere la presenza di uno strato

che si interpone fra i film di MoO_x e ITO [32] o nell'alta reattività dei film di MoO_x all'atmosfera, che ne causa un abbassamento della funzione lavoro. Quindi la chiave per avere migliori prestazioni sarebbe quella di evitare l'esposizione dei film di MoO_x all'atmosfera.

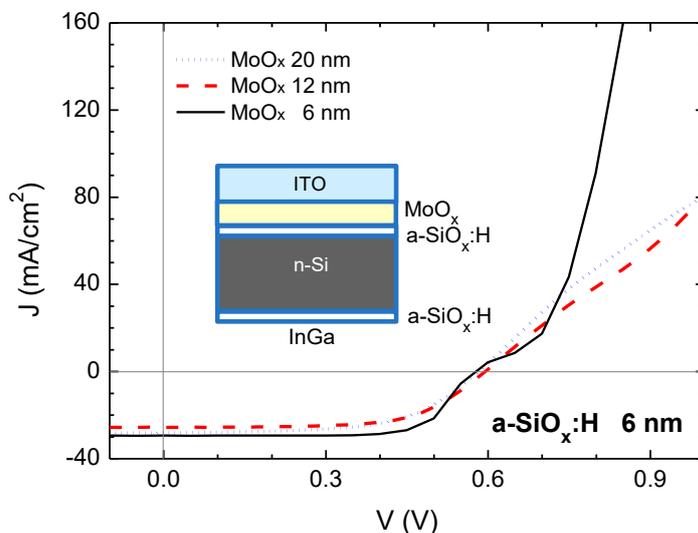


Figura 6. Caratteristiche J-V di celle solari di prova contenenti un film di buffer di a-SiO_x:H spesso 6 nm e film di MoO_x di spessore variabile.

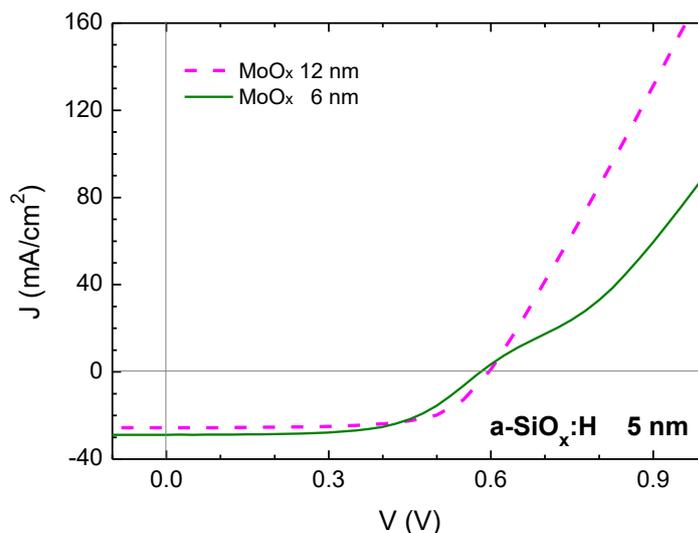


Figura 7. Migliori caratteristiche J-V di celle solari di prova contenenti un film di buffer di a-SiO_x:H spesso 5 nm e film di MoO_x di contenenti spessore variabile.

Per escludere che alla S-shape contribuisca l'interfaccia MoO_x/ITO, è stata realizzata una struttura simile a quelle analizzate, ma senza SiO_x, p-c-Si/MoO_x/ITO (con MoO_x spesso 12 nm) evitando una esposizione prolungata del MoO_x all'ambiente. Misurando le caratteristiche J-V trasverse si è ottenuto un andamento lineare che ha confermato sia il comportamento dell' MoO_x da estrattore di lacune che la natura ohmica del contatto MoO_x/ITO, che quindi non è la causa della S-shape. Una ulteriore spiegazione per la S-shape potrebbe essere lo spessore eccessivo del buffer di a-SiO_x:H, come suggerito anche dalla letteratura [38,39]. Per investigare questa ipotesi si è deciso di ridurre lo spessore del buffer a 5 nm, e realizzare nuove eterostrutture con due spessori di 6 e 12 nm per il film di MoO_x. La Figura 7 mostra che solo la combinazione tra 5 nm di a-SiO_x:H e 12 nm di MoO_x dà origine a caratteristiche J-V prive di S-shape. In questa cella, il FF risulta però ancora stranamente basso (66%), il che suggerisce la presenza di altri effetti dannosi che peggiorano la cella, oltre alla resistenza serie. La valutazione di questo fenomeno può avvenire misurando le caratteristiche J-V in buio e luce e sovrapponendole su scala lineare. Come riportato in Figura 8, dato che si

osserva un punto di incrocio tra le due curve, il principio di sovrapposizione non è rispettato. Questo rivela la presenza di qualche barriera parassita alla raccolta delle cariche nella struttura, anche se non così pronunciata da produrre una S-shape evidente nella caratteristica J-V sotto luce. In conclusione il problema residuo deve essere ricercato nell'interfaccia $\text{SiO}_x/\text{MoO}_x$.

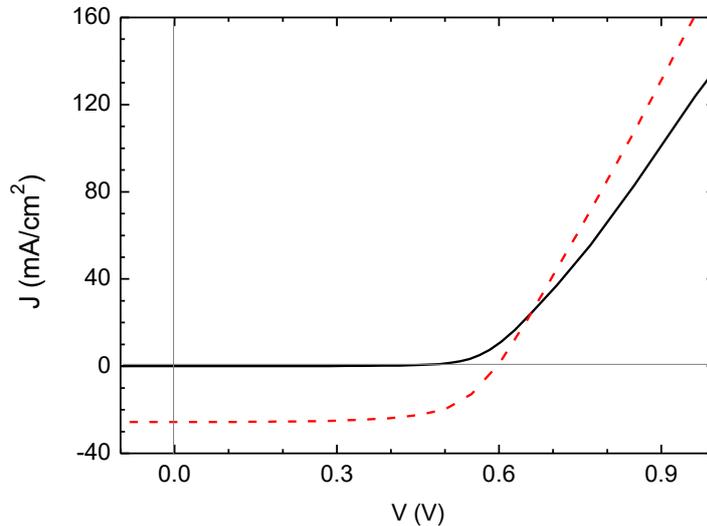


Figura 8. Caratteristiche J-V in luce ed al buio del campione con a-SiO_x:H (5 nm)/MoO_x (12 nm), che mostra un incrocio delle due.

Per cercare di comprendere meglio il problema, esso è stato affrontato anche dal punto di vista teorico, con l'aiuto della simulazione numerica [40,41] del diagramma a bande della struttura, descritta nel seguito.

2.4 Struttura a bande

Il diagramma a bande simulato della struttura, ricavato mediante simulazione con un programma di simulazione numerica con modello alle differenze finite (DIFFIN) [40,41], è riportato in Figura 9a. La parte più rilevante della struttura è quella sul lato frontale, corrispondente al lato sinistro del diagramma. Anche se il MoO_x può essere considerato un semiconduttore di tipo n, la sua affinità elettronica più alta di quella degli strati adiacenti piega fortemente le bande all'interfaccia c-Si/a-SiO_x:H. Poiché all'equilibrio il livello di Fermi è costante lungo tutto il diagramma, il silicio di tipo n si svuota e si inverte all'interfaccia, formando la giunzione. Questo comportamento è simile a quello che avviene in una tipica eterogiunzione p-a-Si:H/a-Si:H/n-c-Si, ma in questo caso particolare il piegamento di banda nel silicio è indotto dal MoO_x (di tipo n) anziché dal film di a-Si:H (di tipo p).

Riguardo al film di MoO_x , non ci si dovrà preoccupare del suo svuotamento all'equilibrio, questione che invece si osserva nell'a-Si:H di tipo p dell'eterogiunzione convenzionale. Invece bisogna preoccuparsi della funzione lavoro del MoO_x che, come noto da letteratura e dai risultati sperimentali, si abbassa in seguito ad un trattamento termico a 180°C. In questo ultimo caso, il piegamento delle bande indotto nel silicio sarà meno pronunciato, producendo una tensione di built-in inferiore e rendendo più difficile la raccolta delle lacune attraverso la barriera in banda di valenza all'interfaccia c-Si/a-SiO_x:H. Questo effetto è illustrato in Figura 9b, dove la funzione lavoro del MoO_x è stata ridotta di 0.5 eV. Sperimentalmente questo effetto produce un calo del Fill Factor, indice delle difficoltà di raccolta delle lacune.

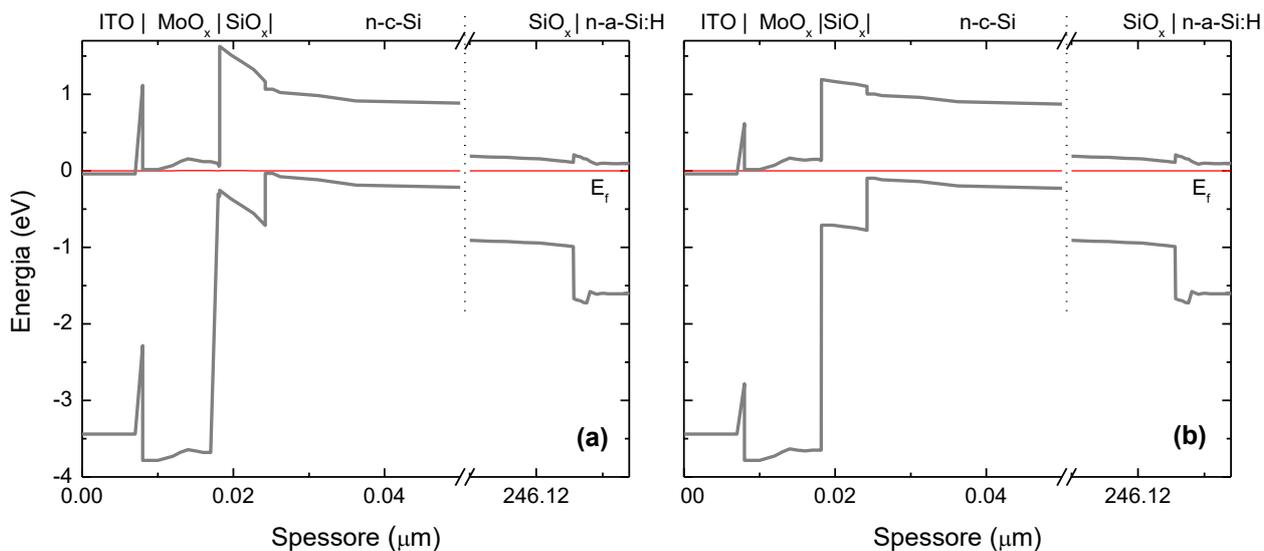


Figura 9. Diagramma a bande della cella solare a eterogiunzione calcolato con simulazione numerica. Il valore della funzione lavoro per il MoO_x utilizzato per il diagramma (a) è ridotto di 0.5 eV nel diagramma (b).

Anche l'interfaccia c-Si/a-SiO_x:H gioca un ruolo in questo equilibrio. Infatti la densità di difetti all'interfaccia (D_{it}) deve essere molto ridotta, come fatto nella simulazione usando un valore di $D_{it} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, per evitare il pinning del livello di Fermi verso mid-gap, che influenzerebbe di nuovo la raccolta dei portatori. Il film di a-SiO_x:H di è già dimostrato adatto a una efficiente passivazione del silicio, come i film di a-Si:H; inoltre la compatibilità chimica di questo film di ossido con lo strato di MoO_x favorisce la stabilità di quest'ultimo in fase di crescita.

Poiché le simulazioni dimostrano l'efficiente funzionamento dell'eterostruttura investigata come cella solare, nei paragrafi successivi si mostrerà come ottenere sperimentalmente questi risultati.

2.5 Prestazioni della cella solare

È stata fabbricata una cella solare completa utilizzando la struttura ottimizzata costituita dal doppio strato a-SiO_x:H (5 nm) /MoO_x (12 nm), ponendo elevata cura anche ai dettagli del processo di fabbricazione, inclusa una particolare attenzione nell'evitare l'esposizione all'ambiente del MoO_x per evitare ossidazioni parassite non volute e assorbimento di umidità, migliorando i parametri per la deposizione dell'ITO in maniera da evitare stress termici alla struttura senza perdere in trasparenza e conducibilità. Per la cella finale è stato inoltre adottato un contatto ohmico migliore, in grado di preservare la passivazione della superficie posteriore.

Il processo di fabbricazione del dispositivo prevede quindi la deposizione 5 nm di SiO_x su entrambe le facce del wafer di c-Si di tipo n precedentemente pulito. Prima delle successive deposizioni degli strati trasportatori di carica il wafer passivato è stato rapidamente immerso in HF diluito all'1%, allo scopo di rimuovere un eventuale sottile strato di ossidazione [42] formatosi a causa dell'interruzione del vuoto tra la deposizione dello strato passivante ed i successivi. Per la formazione del contatto ohmico è stato quindi depositato su un lato uno strato di 20 nm di silicio amorfo drogato di tipo n per l'estrazione selettiva degli elettroni, secondo i parametri ottimizzati nella scorsa annualità [6]: $T = 207 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 300 \text{ mTorr}$, $\text{SiH}_4 = 40 \text{ sccm}$, PH_3 (5% in SiH_4) = 10 sccm, $\text{H}_2 = 50 \text{ sccm}$, Potenza RF = 10W.

Dopo un'ulteriore rapidissima immersione in HF 1%, è stato quindi evaporato sull'altro lato del wafer lo strato di 12 nm di MoO_x, e mantenuto in atmosfera di azoto prima della deposizione dello strato di ITO, per evitare il più possibile l'esposizione all'atmosfera e la conseguente contaminazione della superficie del film. A questo punto il tempo di vita della cella e la $\text{Im}V_{oc}$ sono stati misurati come 560 μs e 690 mV rispettivamente. Per completare la cella è stato depositato un contatto metallico in argento sul retro e una griglia di argento sulla

faccia frontale, con fingers larghi 200 μm e distanti 1 mm l'uno dall'altro, evaporati termicamente attraverso una maschera fisica in modo da determinare una area effettiva della cella di 4.8 cm^2 .

La Figura 10 mostra la caratteristica J-V misurata sulla cella. La S-shape indesiderata è stata completamente rimossa, ed il principio di sovrapposizione delle curve in luce e in buio è rispettato (Figura 11). Il FF è così salito al 77.4%, confermando che il fattore che limitava le prestazioni delle celle precedentemente realizzate si trovava proprio all'interfaccia a-SiO_x:H/MoO_x. I parametri fotovoltaici della cella migliore sono: V_{OC} =675 mV, J_{sc} =31.7 mA/cm^2 , FF=77.4% e η =16.6%.

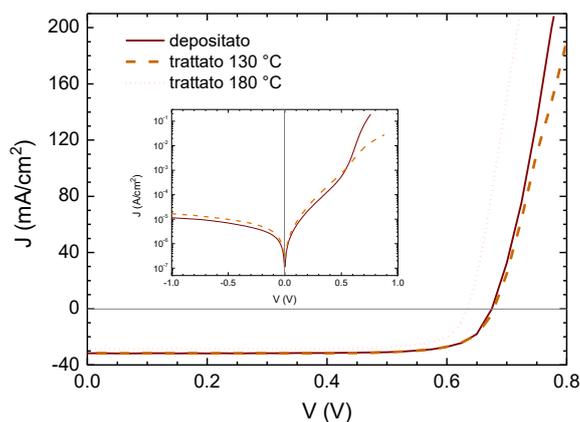


Figura 10. Caratteristiche J-V in luce e buio (riquadro) della cella a eterogiunzione finale, prima e dopo trattamenti di annealing termico a 130 e 180°C.

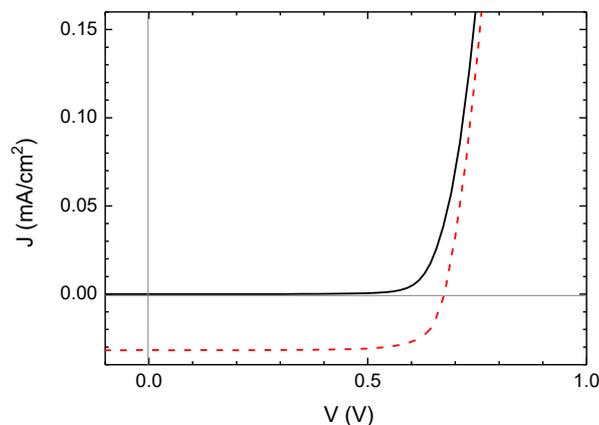


Figura 11. Caratteristiche J-V in luce e buio della cella a eterogiunzione finale.

Tali prestazioni potrebbero essere ancora migliorate con un opportuno trattamento termico a 300°C [37]. Tuttavia tale trattamento potrebbe avere effetti negativi sulla funzione lavoro del MoO_x, come ben noto [16,43]. Per queste ragioni abbiamo studiato la stabilità termica della cella. Le Figura 10 e 11 riportano le caratteristiche J-V e le efficienze quantiche della cella finale dopo trattamenti termici sequenziali a 130 e 180°C in flusso di azoto per 10'. Le prestazioni della cella migliorano leggermente dopo il trattamento termico fino a 130°C. In particolare, la V_{OC} cresce fino a 680 mV grazie all'idrogenazione della superficie del c-Si promossa dal trattamento termico. Tuttavia, a temperature di 180°C la temperatura influisce negativamente sia sulla J_{sc} che sulla V_{OC} , che si abbassano rispettivamente a 28.5 mA/cm^2 e 635 mV, con una efficienza risultante del 14.1%. I risultati dei andamenti dei parametri sono rappresentati in Figura 13.

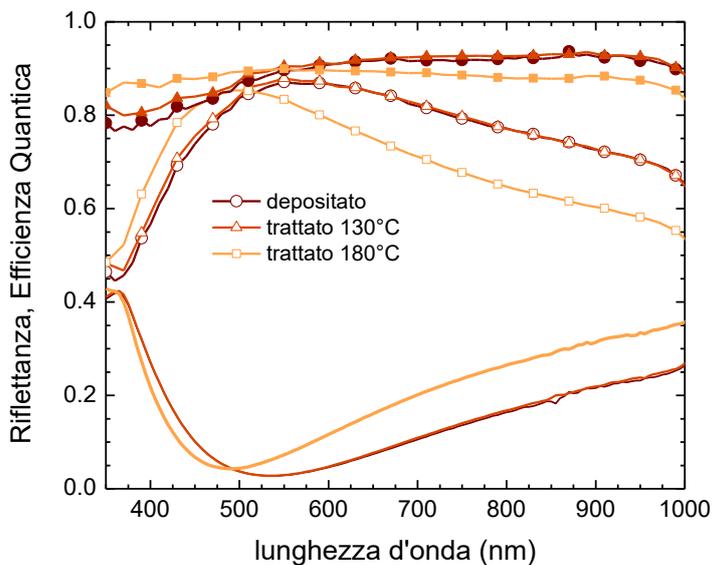


Figura 12: Riflettanza (linea), Efficienza quantica interna (simbolo) ed esterna (simbolo vuoto) della cella solare finale prima e dopo trattamento termico a 130 e 180°C.

È possibile ipotizzare che questo effetto sia dovuto a un modificato allineamento delle bande dovuto a una riduzione della funzione lavoro del MoO_x , nonostante il miglioramento della raccolta sul lato frontale sia stato notevolmente migliorato dall'accresciuta trasparenza dell'ITO dopo il trattamento termico.

I valori di efficienza quantica misurati sono inferiori rispetto a quelli relativi a una cella a eterogiunzione c-Si/a-Si:H [44-46], nonostante la maggiore trasparenza degli strati frontali. Questo è dovuto principalmente all'assenza di testurizzazione della superficie del c-Si della cella prodotta, che determina una riflettanza del 19.8%, e dalla presenza di assorbimento del film di ITO, prodotto mediante sputtering DC. Comunque i risultati ottenuti sono notevoli per una struttura che, per la prima volta a nostra conoscenza, sfrutta la combinazione a-SiO_x:H/MoO_x come strati frontali della cella solare. Le efficienze quantiche interne della cella non trattata termicamente (Figura 12) dimostrano, come atteso, la riduzione dell'assorbimento di tutti gli strati frontali e il buon livello di passivazione prodotto dall'a-SiO_x:H, dimostrando la fattibilità di una cella più trasparente sul lato frontale rispetto allo stato dell'arte. Il trattamento termico ha prodotto sia un miglioramento della passivazione che della trasparenza, come dimostrato dall'aumento dell'efficienza alle lunghezze d'onda minori, mentre il segnale nel vicino IR risulta diminuito a causa delle proprietà modificate dell'ITO.

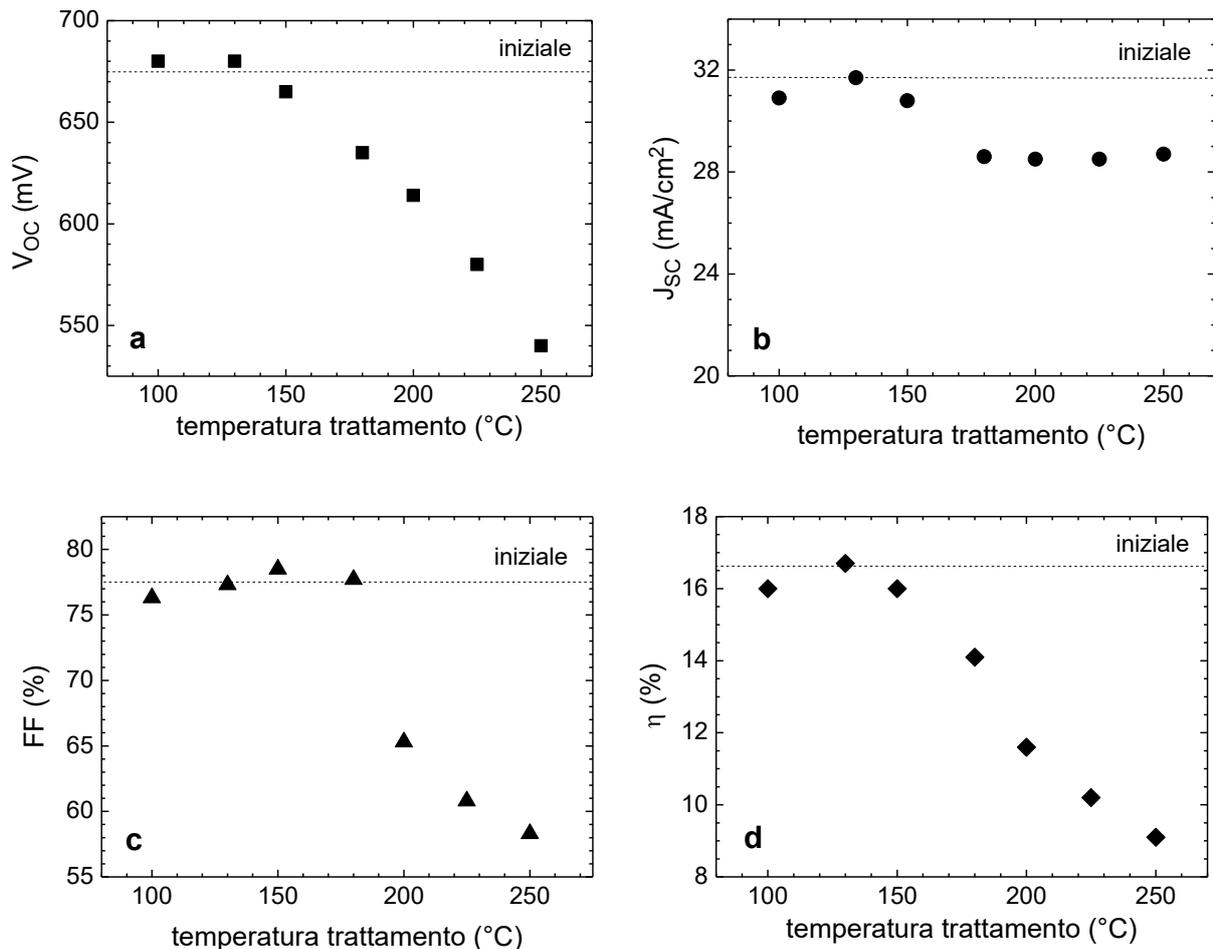


Figura 13. Variazione di V_{OC} (a), J_{SC} (b), FF (c) ed efficienza η (d) della cella prodotta in funzione della temperatura del trattamento termico. La linea "iniziale" si riferisce al valore del parametro prima dei trattamenti termici.

In conclusione, anche se la struttura risulta indicata per aumentare la passivazione e la trasparenza del lato frontale della cella, il comportamento complessivo del dispositivo risulta fortemente deteriorato per temperature superiori a 130°C. Dalla Figura 10 si nota l'assenza di S-shape, anche all'aumentare della temperatura di trattamento termico maggiori. Questi risultati differiscono da quelli riportati in letteratura [32], in cui la S-shape peggiora quando la cella è sottoposta a 130°C, fatto ipoteticamente attribuito ad un ispessimento dello strato spurio apparso tra MoO_x e TCO. Negli esperimenti mostrati fin qui appare come il problema della S-shape sia stato definitivamente risolto grazie al trattamento in HF prima della deposizione di MoO_x , che ha rimosso l'ossidazione superficiale del $a-SiO_x:H$ [42]. È da tenere ben presente che tale trattamento si rende necessario solo nel caso di interruzione del vuoto dopo la deposizione del SiO_x . In ambito industriale, avendo a disposizione una linea tutta in vuoto, questo non sarebbe necessario.

Anche se il doppio strato $a-SiO_x:H/MoO_x$ è più trasparente del corrispondente doppio strato amorfo e anche se la S-shape è stata efficacemente rimossa, le efficienze delle celle non sono buone come quelle riportate in letteratura per analoghe strutture contenenti MoO_x [10]. Questa distanza potrà essere colmata nel futuro ottimizzando la testurizzazione superficiale, la sequenza di trattamenti termico, la griglia frontale metallica e la trasparenza e conducibilità dell'ITO.

2.6 Proprietà di trasporto

Finora si è visto come l'interfaccia tra SiO_x e MoO_x sia un punto nodale per il funzionamento della cella. Concentrandosi sul trasporto di carica vale la pena notare che la raccolta dei portatori dallo strato di MoO_x

rispetto alle lacune ha due contributi. Il primo dipende dall'emissione termoionica attraverso la barriera nella banda di valenza c-Si/SiO_x. Quando le lacune raggiungono l'interfaccia SiO_x/MoO_x esse ricombinano immediatamente con gli elettroni provenienti dallo strato di MoO_x e forniti dallo strato di ITO. Il secondo contributo proviene dal meccanismo di tunneling degli elettroni attraverso passaggi successivi tra gli stati presenti nel SiO_x (multi-step tunneling) [47]: gli elettroni attraversano l'interfaccia SiO_x/MoO_x passando da uno stato all'altro, stati dovuti ai difetti nelle code di banda del SiO_x, fino all'interfaccia tra SiO_x e c-Si. Questa assunzione è dimostrata dall'andamento esponenziale della corrente di buio in condizioni di bassa polarizzazione diretta (0.3V) della eterogiunzione, espressa in funzione della temperatura come riportato in Figura 14. Inoltre in Figura 15 è riportata la corrente di buio in polarizzazione inversa a -1V, al fine di valutare la raccolta delle lacune verso lo strato di MoO_x al buio.

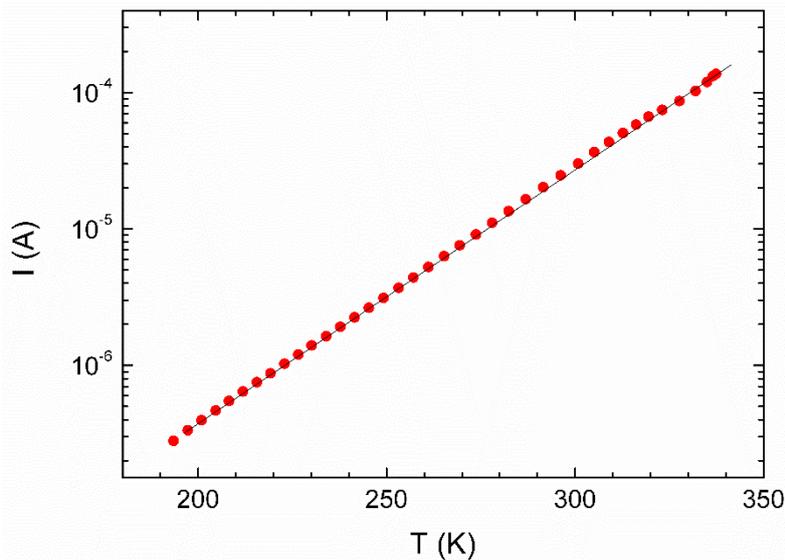


Figura 14. Andamento esponenziale della corrente di buio in bassa polarizzazione diretta (0.3V) della eterogiunzione in funzione della temperatura, che rivela il meccanismo di multi-step tunneling.

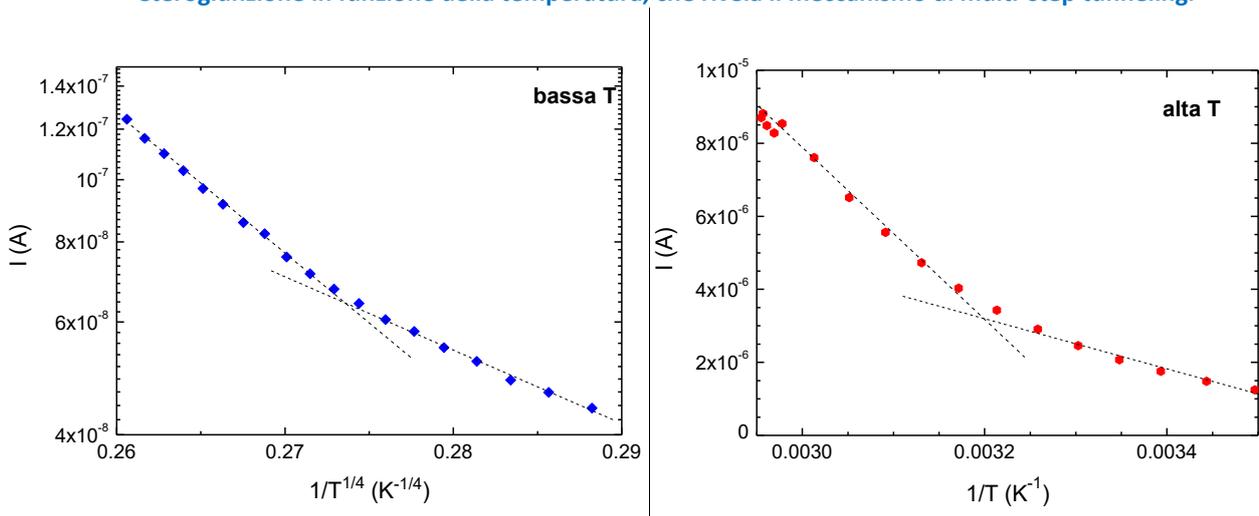


Figura 15. Comportamento della corrente di buio in polarizzazione inversa (-1V) della eterogiunzione come funzione dell'inverso della temperatura in due diverse regioni di temperatura.

La presenza dei due contributi in bassa ed alta temperatura è evidente, cosa che conferma la presenza di un meccanismo di hopping lungo le code di banda nello strato di SiO_x [48,49], anche se l'andamento esponenziale come funzione di $1/T^{1/4}$ and $1/T$ rispettivamente, sono parzialmente nascosti dal contributo dovuto all'emissione termoionica.

L'interfaccia tra ITO e MoO_x è meno critica. Infatti anche se l'allineamento delle bande di conduzione all'equilibrio dà luogo ad una barriera energetica (come osservabile nella simulazione della struttura a bande in Figura 9a) essa è molto sottile dato che il MoO_x non si svuota mai di portatori, e quindi può essere facilmente oltrepassata per tunneling dagli elettroni. Questa seconda assunzione è stata sperimentalmente verificata misurando in vuoto il comportamento ohmico del flusso di corrente tra due elettrodi coplanari di ITO depositati su uno strato di MoO_x come riportato in Figura 16

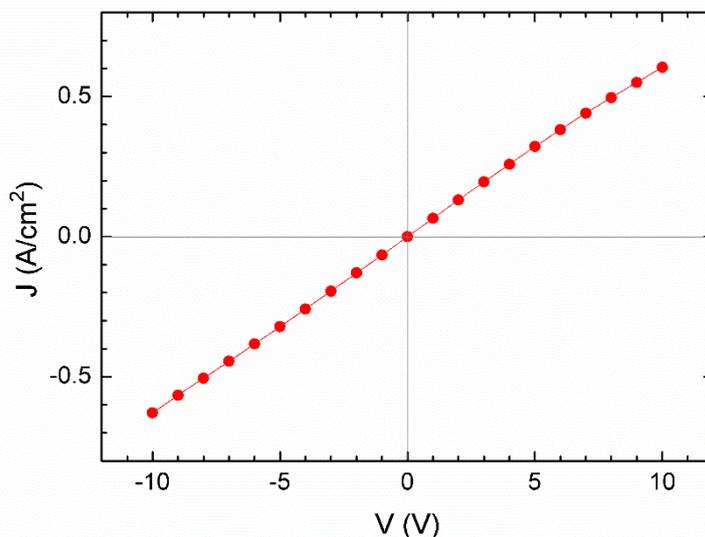


Figura 16. Comportamento ohmico della giunzione p-c-Si/MoO_x/ITO

Infine il contatto posteriore della cella, in cui il SiO_x ha il ruolo di strato passivante, non mostra alcun problema nella raccolta degli elettroni, come visibile nella simulazione di Figura 9a. Infatti l'estrazione degli elettroni non è influenzata dalla gap del SiO_x, più elevata rispetto a quella del a-Si:H, dato che il disallineamento allo spigolo della banda di conduzione dell'interfaccia n-c-Si/a-SiO_x:H/n-a-Si:H è simile a quello di n-c-Si/a-Si:H/n-a-Si:H, cosa che evidenzia ancora di più la possibilità del SiO_x di rimpiazzare efficacemente lo strato di passivazione in silicio amorfo della cella ad eterogiunzione.

2.7 ITO

Al fine di migliorare la trasmittanza dell'ITO sul lato frontale della cella, che evidentemente limita le prestazioni del dispositivo realizzato, dato che l'Efficienza Quantica Interna in Figura 12 non arriva mai ad 1, sono stati compiuti degli studi per investigare sia il metodo di eccitazione del plasma, in DC o RF, che il ruolo della temperatura di deposizione e di trattamenti successivi.

2.7.1 ITO con processo in plasma DC

Sono stati depositati film di ITO su substrati di vetro Corning in un sistema di sputtering in linea a una pressione di lavoro di 1.1×10^{-3} mbar in atmosfera di argon (Ar) senza l'aggiunta di ossigeno. Il target era costituito da una lega indio-stagno in rapporto di peso 90:10 e un'area di 170 cm². La potenza è stata fissata a 200 W mentre la temperatura del substrato è stata fatta variare fra quella ambiente (RT) e 180°C. Dopo la crescita i campioni sono stati trattati termicamente in flusso di azoto per 10' a differenti temperature fra 100 e 300°C.

I film sono stati misurati in riflettanza (R) trasmittanza (T) per calcolare il coefficiente di assorbimento α mediante la formula approssimata $\alpha = 1/t \ln ((1-R)/T)$, dove t è lo spessore del film. La Figura 17 mostra i coefficienti di assorbimento prima e dopo il trattamento termico di tre campioni cresciuti a differenti temperature. Subito dopo la deposizione i campioni mostrano differenze nette, con un assorbimento minore nei campioni cresciuti a temperature più alte. Dopo il trattamento termico, l'assorbimento decresce per tutti i campioni nel range UV-Vis.

In Figura 18 sono riportati gli effetti del trattamento termico sulla resistività (ρ) negli stessi campioni descritti in Figura 17. In tutti i campioni si osserva un andamento di ρ a gradino decrescente al crescere della temperatura di trattamento, e più è bassa la temperatura di deposizione, più è alta la resistività. Le temperature di transizione, definite come la temperatura per cui la pendenza delle curve in Figura 18 è massima e i film di ITO cambiano drasticamente le loro caratteristiche, sono molto diverse per i tre campioni, e decrescono da 195°C nei film cresciuti a RT a 160°C e 155°C in quelli cresciuti a temperature più alte. I valori di ρ dopo trattamento a 250°C diventano confrontabili in tutti i campioni cresciuti alle differenti temperature.

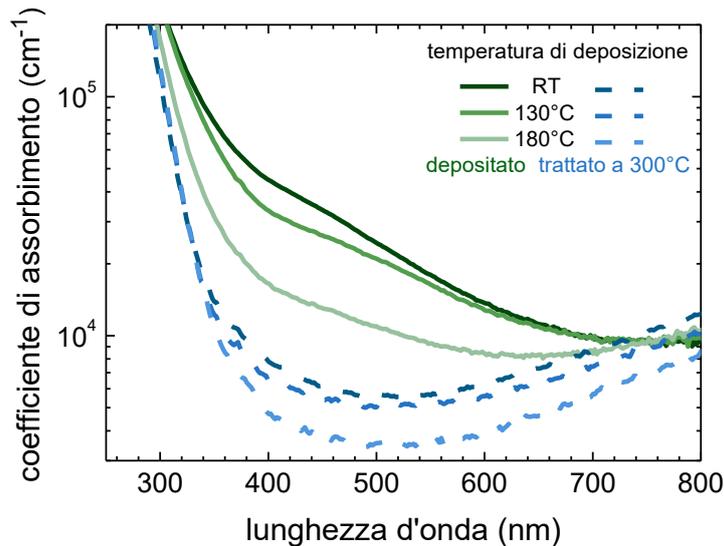


Figura 17. Coefficienti di assorbimento prima (linee continue) e dopo (linee tratteggiate) il trattamento termico a 300°C in campioni cresciuti a differenti temperature del substrato. Diverse intensità di colori corrispondono a diverse temperature di deposizione.

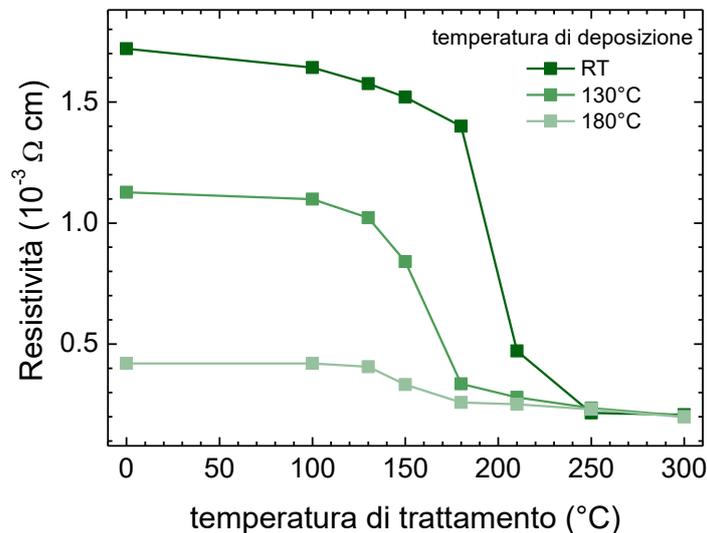


Figura 18. Resistività in funzione della temperatura di trattamento in campioni cresciuti a diverse temperature del substrato. Le linee sono solo una guida per l'occhio.

2.7.2 ITO con processo in plasma RF e confronto con analoghi in DC

Successivamente sono stati depositati campioni mediante sputtering a radiofrequenza (13.56 MHz) da target della stessa lega di ITO, adottando una potenza di 100W e pressioni di lavoro di 3.3×10^{-3} mbar, a diverse temperature del substrato fra RT e 180°C. Anche questi campioni sono stati sottoposti a trattamento termico come i precedenti. Sulle basi delle osservazioni precedenti, sono state selezionate due condizioni di

deposizione in DC, ossia 200 W di potenza e temperature del substrato RT e 180°C, per confrontare campioni analoghi cresciuti con le due tecniche.

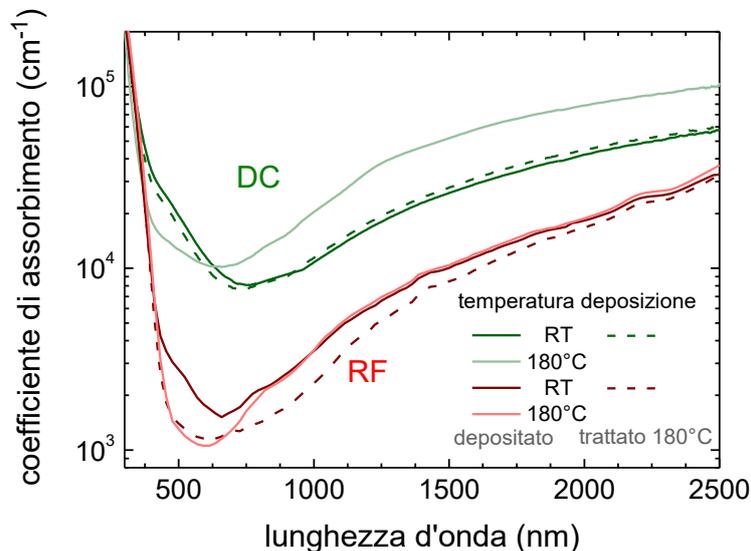


Figura 19. Coefficienti di assorbimento nel range UV-Vis-NIR per campioni cresciuti mediante sputtering RF e DC a diverse temperature del substrato.

La Figura 19 mostra i coefficienti di assorbimento dei campioni descritti. E' evidente che i campioni DC sono meno trasparenti di quelli RF nello spettro di lunghezze d'onda esteso 300-1200 nm. Per i campioni DC, il trattamento termico a 180°C induce solo piccoli cambiamenti su α perché la temperatura di transizione non è stata ancora raggiunta. Invece i campioni cresciuti a 180°C mostrano un più netto miglioramento della trasparenza nel range 400-650 nm. Riguardo i campioni RF, i loro coefficienti di assorbimento sono molto più bassi di quelli dei campioni DC, e più aumenta la temperatura di deposizione, più migliora la trasparenza nel range 400-1200 nm. I campioni cresciuti a RT mostrano un leggero aumento di trasparenza dopo trattamento termico a 180°C. La Tabella I riassume i valori del coefficiente di estinzione dei campioni, calcolato a partire dai valori di α , che mostrano la maggior trasparenza dei campioni RF.

Tabella I: Coefficienti di estinzione Vis-NIR di campioni RF e DC cresciuti a diverse temperature.

Sample	633 nm	1000 nm
DC RT	0.06	0.09
DC 180°C	0.05	0.16
RF RT	0.01	0.03
RF 180°C	0.005	0.03

I campioni sono stati infine analizzati con un Hall profiler per eseguire una caratterizzazione elettrica più completa in termini di mobilità (μ), densità dei portatori liberi (N) e resistività (ρ), e i risultati sono riportati nella Figura 20. Dal grafico in alto si vede che la resistività (circa $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) dei campioni RF subito dopo la deposizione è meno influenzata dalla temperatura di deposizione rispetto ai campioni DC, nei quali ρ varia tra 1.2×10^{-4} e $0.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ per temperature di deposizione RT e 180°C rispettivamente. La ρ di entrambi i campioni RF è più bassa di quella del campione DC cresciuto a RT, ma è paragonabile a quella del campione DC cresciuto a 180°C. L'effetto del trattamento termico sulla resistività è molto diverso nei quattro set di campioni. Mentre per entrambi i campioni DC si osserva un andamento decrescente a gradino, che conferma i dati in Figura 18, per i campioni RF gli andamenti dipendono dalla temperatura di deposizione. Per l'ITO depositato a 180°C si registra un piccolo aumento di ρ con la temperatura di trattamento. Invece per i film depositati in RF a RT si osserva un aumento considerevole di ρ .

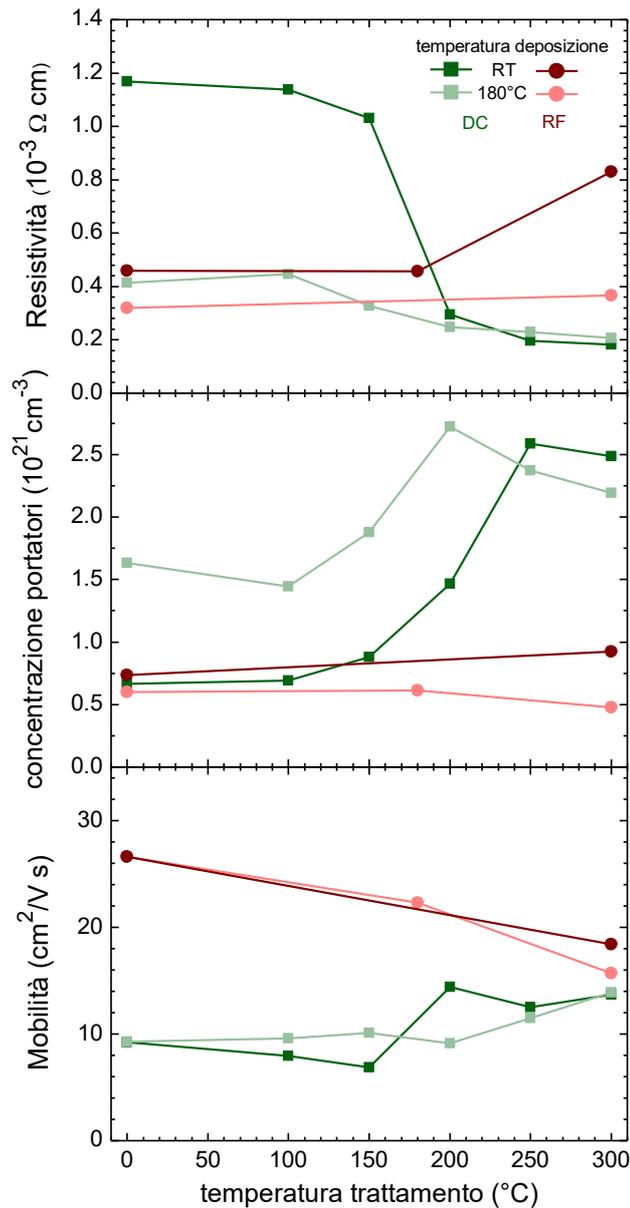


Figura 20. Dall'alto verso il basso: resistività, concentrazione dei portatori e mobilità in funzione della temperatura di trattamento termico in campioni cresciuti a differenti temperature con sputtering DC e RF. Le linee sono solo una guida per l'occhio.

La densità di portatori varia con la temperatura come mostrato in Figura 20. Gli andamenti di N possono essere direttamente correlati con quelli di ρ . Infatti le differenze relative in N nei campioni DC prima del trattamento riflettono quelle di ρ . Si misurano valori di $1.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ per i campioni DC cresciuti a RT e valori più bassi ma simili, intorno a $6.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, per il campione DC cresciuto a 180°C e per i campioni RF. Dopo il trattamento termico i valori di N per i campioni DC salgono oltre $2.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, mentre i campioni RF mostrano una variabilità molto inferiore.

Per quanto riguarda la mobilità, dall'ultimo grafico in basso nella Figura 20 si nota immediatamente che appena dopo la deposizione i campioni RF sono caratterizzati da valori più alti ($26.6 \text{ cm}^2/\text{V s}$) rispetto a quelli dei campioni DC ($10 \text{ cm}^2/\text{V s}$). Le mobilità dei campioni RF e DC mostrano un andamento rispettivamente decrescente e crescente con la temperatura, con una convergenza dei valori su tutti i campioni intorno a $16 \text{ cm}^2/\text{V s}$.

L'analisi parallela di N e μ può spiegare le variazioni di ρ riportate in Figura 20. Per i campioni DC, l'aumento globale simultaneo di N e μ al crescere della temperatura di trattamento corrisponde a un calo di ρ . Nel campione RF cresciuto a RT, il trattamento termico provoca un calo sia di μ che di N , con un aumento di resistività più marcato a 300°C. Nel campione RF cresciuto a 180°C si assiste a una compensazione tra l'aumento di N e il calo di μ al crescere della temperatura, che non produce importanti variazioni nella resistività.

Riassumendo tutte queste considerazioni, si può affermare che a temperatura ambiente la tecnica RF è in grado di produrre film di ITO caratterizzati da più bassa resistività, maggiore mobilità e minore concentrazione di portatori rispetto a quelli cresciuti in DC. I campioni DC cresciuti a 180°C sono paragonabili a quelli RF in termini di parametri elettrici, anche se la loro trasparenza rimane minore. Tuttavia la resistività dei film depositati in RF può essere influenzata negativamente dai trattamenti termici, specialmente a temperature superiori a 180°C. I film depositati in DC possono presentare un alto assorbimento da portatori liberi, che ne peggiora la trasparenza nella regione NIR. L'effetto è evidente soprattutto nei campioni depositati a 180°C, a causa della concentrazione dei portatori N dell'ordine di 10^{21} cm^{-3} . I trattamenti termici aumentano ulteriormente questa concentrazione, come anche la mobilità, con un corrispondente miglioramento delle proprietà di trasporto.

Le differenze descritte nelle proprietà elettro-ottiche dei film di ITO cresciuti con sputtering DC o RF possono essere vantaggiosamente sfruttate in fase di progettazione di una cella solare, fornendo la possibilità di scegliere fra le diverse condizioni di deposizione in base alle proprietà (trasparenza, conducibilità) da privilegiare di volta in volta e ai trattamenti termici a cui si deve sottoporre la cella dopo la deposizione.

Per sfruttare al meglio le proprietà dei film di ITO, essi sono stati usati come strati esterni in celle solari complete prodotte in parallelo, e che si differenziano solo per lo strato di ITO. La struttura delle celle comprende un wafer di c-Si di tipo n passivato su entrambe le facce con un buffer di silicio amorfo idrogenato intrinseco (i-a-Si:H). Il contatto sul retro è costituito da un film di ossido di silicio amorfo idrogenato di tipo n ($n\text{-SiO}_x\text{:H}$) ricoperto con ossido di zinco drogato con alluminio (Al:ZnO). Il lato frontale è stato completato da uno strato di a-Si:H di tipo p e quindi coperto con i diversi tipi di ITO. Griglie di alluminio che fungono da elettrodi completano le celle da entrambi i lati.

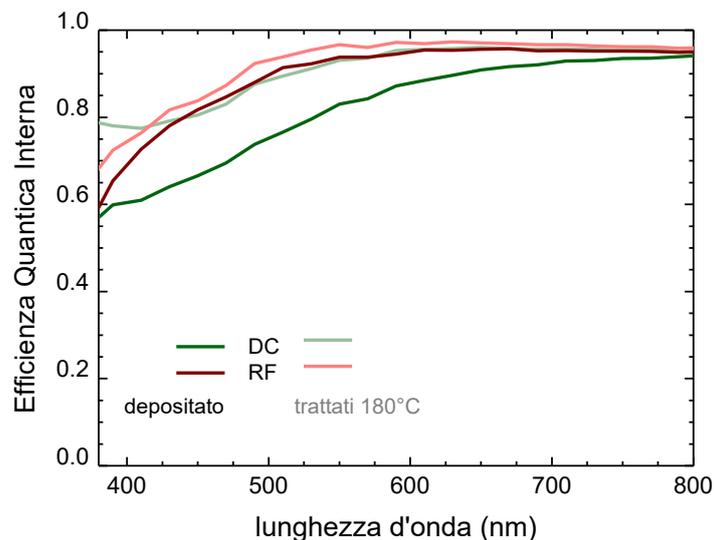


Figura 21. Efficienza quantica interna di celle solari complete contenenti film di ITO cresciuti con metodi diversi, prima e dopo trattamento termico.

Per questo paragone sono stati depositati film di ITO a RT sia in DC che in RF, e le celle sono state quindi trattate termicamente a 180°C. Poiché i diversi film di ITO dovrebbero influenzare solo le proprietà ottiche ed elettriche delle celle in termini di raccolta di J_{sc} , abbiamo misurato le efficienze quantiche delle celle e le loro riflettanze, calcolando poi le efficienze quantiche interne (IQE). I risultati sono riportati in Figura 21.

Come ci si aspettava, la cella contenente ITO cresciuto in RF è quella con le migliori prestazioni, che migliorano ulteriormente dopo il trattamento termico. Al contrario, la cella contenente ITO depositato in DC presenta una risposta molto più bassa, che aumenta comunque anch'essa dopo essere stata sottoposta a temperatura di 180 °C. Quest'ultimo comportamento è la conseguenza del maggior aumento in trasparenza e conducibilità dell'ITO DC rispetto a quello RF dopo trattamento termico, come già mostrato nella Figura 20.

3 Conclusioni

In questo rapporto è stato illustrato come sia possibile sostituire lo strato finestra di una cella ad eterogiunzione standard ITO/p-a-Si:H/i-a-Si:H/n-c-Si con uno più trasparente costituito da ITO/MoO_x/a-SiO_x:H/nc-Si.

Il SiO_x, più trasparente del silicio amorfo e dalle caratteristiche di passivazione migliori, specie a valle di un trattamento termico, è adatto come strato passivante delle superfici di silicio cristallino, a patto di essere sufficientemente sottile (5 nm massimo) da consentire il trasporto di carica dall'assorbitore all'estrattore. Questo passaggio è stato verificato con misure elettriche in funzione della temperatura essere coadiuvato da stati energetici nella gap del materiale introdotti da difetti, e sono fondamentali per assicurare il trasporto dei portatori di carica. Tuttavia uno strato troppo spesso provoca un differente piegamento di banda, con conseguente ostacolo al passaggio, il quale influisce negativamente sulla caratteristica corrente-tensione della cella, con formazione di una S non voluta. Un altro contributo a questo fenomeno è dato dalla caratteristica del SiO_x di ossidarsi lievemente in superficie quando esposto all'aria. Per ovviare a questo problema si può introdurre uno step di pulizia rapida in HF tra la deposizione del SiO_x e i successivi strati. In ambito industriale, avendo una linea di produzione in cui il vuoto non si interrompe, tale trattamento non è necessario.

Il subossido di molibdeno MoO_x ottenuto per evaporazione può essere utilizzato con successo in accoppiata con il SiO_x, a patto di avere cura di evitare ogni tipo di esposizione del MoO_x all'aria, per scongiurare contaminazioni ed ossidazioni non volute. Di nuovo questo può essere possibile se non si interrompe il vuoto. Lo spessore dello strato gioca un ruolo fondamentale per il passaggio di carica tra l'ITO e il silicio. È stato trovato sperimentalmente che 12 nm sono un buon compromesso tra trasmittanza ottica e proprietà elettriche.

Nella cella prodotta con il nuovo doppio strato le performances sono limitate dalla superficie frontale non testurizzata e dall'assorbimento nello strato di ITO.

È stato quindi condotto uno studio sul materiale ITO per individuare delle condizioni di crescita mediante sputtering in grado di produrre uno strato più trasparente e preferibilmente più conduttivo. A tale scopo sono stati prodotti molteplici strati di ITO via sputtering con eccitazione di plasma in continua, DC ed alternata RF, ed analizzato le proprietà ottiche ed elettriche in funzione della temperatura di deposizione degli strati e di trattamenti termici post-deposizione a varie temperature. È stato osservato che la deposizione di ITO mediante eccitazione RF produce strati più trasparenti e conduttivi del DC a parità di spessore. Tuttavia in questo caso la velocità di deposizione degli strati è inferiore e si sottopone il dispositivo al plasma per un maggior tempo. Le misure di efficienze quantiche su celle ad eterogiunzione con silicio amorfo hanno mostrato chiaramente il vantaggio nell'uso di ITO prodotto da sputtering RF. Ulteriori investigazioni dovranno essere svolte per validare l'impiego di ITO-RF/MoO_x/SiO_x su silicio testurizzato di tipo n.

4 Riferimenti bibliografici

- 1] Yoshikawa K, Kawasaki H, Yoshida W, et al. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nat Energy*. 2017;2(March):17032
- 2] M. Tucci, L. Serenelli, M. Izzi, E. Salza, P. Mangiapane, S. De Luliis, G. de Cesare, D. Caputo, "Heterojunctions for silicon photovoltaics Silicon Based Thin Film Solar Cells", Chapter 9, eISBN: 978-1-60805-518-0, 2013 ISBN: 978-1-60805-456-5 Editor: R. Murri BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS LTD 2013
- 3] M. Izzi, M. Tucci, L. Serenelli, P. Mangiapane, M. Della Noce, I. Usatii, E. Esposito, L.V. Mercaldo, P. Delli Veneri, Doped SiO_x emitter layer in amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cell, *Applied Physics A* 115(2) (2014) 705-712
- 4] S. De Wolf and M. Kondo, Boron doped a-Si:H/c-Si interface passivation: Degradation mechanism *Appl. Phys. Lett.* 91, 112109 (2007)
- 5] L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, G. De Cesare, M. Tucci, , Studio dei processi dei wafer di Silicio, report RdS/PAR2015/290
- 6] L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, G. de Cesare, F. Menchini, G. Stracci, M. Tucci, Studio dei processi dei wafer di Silicio, report RdS/PAR2016/047
- 7] L. Martini, L. Serenelli, L. Imbimbo, F. Menchini, M. Izzi, R. Asquini, M. Tucci, Optimal Thermal Annealing of a-SiO_x Layer Obtained by PECVD for Heterojunction Solar Cell Application 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2016) pag. 651 – 655
- 8] F. Einsele, W. Beyer, U. Rau, Analysis of sub-stoichiometric hydrogenated silicon oxide films for surface passivation of crystalline silicon solar cells, *Journal of Applied Physics* 112, 054905 (2012)
- 9] A. Bacioğlu, A.O. Kodolbaş, Ö. Öktü, Deposition of highly photoconductive wide band gap a-SiO_x:H thin films at a high temperature without H₂-dilution, In *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 89, Issue 1, 2005, Pages 49-59
- 10] J. Bullock, M. Hettick, J. Geissbühler, A.J. Ong, T. Allen, C.M. Sutter-Fella, T. Chen, H. Ota, E.W. Schaler, S. De Wolf, C. Ballif, A. Cuevas, A. Javey, *Nature Energy* 1 (2016) 15031.
- 11] M. Della Noce, E. Bobeico, L. Lancellotti, L.V. Mercaldo, I. Usatii, L. Verdoliva, P. Delli Veneri, Realizzazione di celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si con contatto selettivo per le lacune a base di MoO_x, report RdS/PAR2016/046a
- 12] C. Battaglia, S.M. de Nicolás, S. De Wolf, X. Yin, M. Zheng, C. Ballif, A. Javey, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 113902.
- 13] S.I. Park, S.J. Baik, J.-S. Im, L. Fang, J.-W. Jeon, K.S. Lim, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 063504.
- 14] M. Bivour, J. Temmler, H. Steinkemper, M. Hermle, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 142 (2015) 34.
- 15] J.W. Rabalais, R.J. Colton, A.M. Guzman, *Chem. Phys. Lett.* 29 (1974) 131.
- 16] Z. Zhang, Y. Xiao, H.-X. Wei, G.-F. Ma, S. Duhm, Y.-Q. Li, J.-X. Tang, *Appl. Phys. Express* 6 (2013) 095701.
- 17] V. Nirupama, M. Chandrasekhar, P. Radhika, B. Sreedhar, S. Uthanna, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 11 (2009) 320.
- 18] C. Battaglia, X. Yin, M. Zheng, I.D. Sharp, T. Chen, S. McDonnell, A. Azcatl, C. Carraro, B. Ma, R. Maboudian, R.M. Wallace, and A. Javey, *Nano Lett.* 14 (2014) 967.
- 19] J. Geissbühler, J. Werner, S.M. de Nicolas, L. Barraud, A. Hessler-Wyser, M. Despeisse, S. Nicolay, A. Tomasi, B. Niesen, S. De Wolf, C. Ballif, *Appl. Phys. Letters* 107 (2015) 081601.
- 20] M. Wimmer, F. Ruske, S. Scherf, B. Rech, *Thin Solid Films* 520 (2012) 4203.
- 21] F. Meng, J. Shi, Z. Liu, Y. Cui, Z. Lu, Z. Feng, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 122 (2014) 70.
- 22] E. Kobayashi, Y. Watabe, T. Yamamoto, Y. Yamada, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 149 (2016) 75.
- 23] S. De Wolf, A. Descoeurdes, Z.C. Holman and C. Ballif, *Green* 2 (2012) 7.
- 24] N. Kim, H.D. Um, I. Choi, K.H. Kim, and K. Seo, *Applied Materials & Interfaces* 8 (2016) 11412.
- 25] W.G.J.H.M. van Sark, L. Korte, F. Roca, *Physics and technology of amorphous-crystalline heterostructure silicon solar cells*. Berlin, Springer-Verlag (2012).
- 26] L. Serenelli, L. Martini, L. Imbimbo, R. Asquini, F. Menchini, M. Izzi, M. Tucci, *Appl. Surf. Sci.* 392 (2017) 430.

- 27]B. Zhang, Y. Zhang, R. Cong, Y. Li, W. Yu, G. Fu, Superior Silicon surface passivation in HIT solar cells by optimizing a-SiOx:H thin films: A compact intrinsic passivation layer, *Sol. Energy* 155, 670-678 (2017)
- 28]D. Deligiannis, V. Marioleas, R. Vasudevan, C.C.G. Visser, R.A. van Swaaij, M. Zeman, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 235307.
- 29]F. Irfan, H. Ding, Y. Gao, D.Y. Kim, J. Subbiah, F. So, Energy level evolution of molybdenum trioxide interlayer between indium tin oxide and organic semiconductor, *Appl. Phys. Lett.* 96, 073304 (2010)
- 30]J. Meyer, A. Shu, M. Kröger, A. Kahn, Effect of contamination on the electronic structure and hole-injection properties of MoO₃/organic semiconductor interfaces, *Appl. Phys. Lett.* 96, 133308 (2010)
- 31]S.-Y. Lin, Y.-C. Chen, C.-M. Wang, P.-T. Hsieh, S.-C. Shih, Post-annealing effect upon optical properties of electron beam evaporated molybdenum oxide thin films, *Appl. Surf. Sci.* 255, 3868-3874 (2009)
- 32]J. Geissbühler, J. Werner, S.M. de Nicolas, L. Barraud, A. Hessler-Wyser, M. Despeisse, S. Nicolay, A. Tomasi, B. Niesen, S. De Wolf, C. Ballif, 22.5% efficient silicon heterojunction solar cell with molybdenum oxide hole collector, *Appl. Phys. Letters* 107, 081601 (2015)
- 33]W. Kern, The evolution of silicon wafer cleaning technology, *J. Electrochem. Soc.* 137, 1887-1892 (1990)
- 34]S.M. Sze, *Semiconductor devices, physics and technology* (J. Wiley & Sons, New York, 1985)
- 35]J. Ziegler, M. Mews, K. Kaufmann, T. Schneider, A.N. Sprafke, L. Korte, R.B. Wehrspohn, Plasma-enhanced atomic-layer deposited MoO_x emitters for silicon heterojunction solar cells, *Appl. Phys. A* 120, 811-816 (2015)
- 36]B. Demarex, S. De Wolf, A. Descoedres, Z.C. Holman, C. Ballif, Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 101, 171604 (2012)
- 37]L. Martini, L. Serenelli, F. Menchini, M. Izzi, R. Asquini, G. de Cesare, D. Caputo, M. Tucci, Comparison between a-SiOx:H and a-Si:H as passivation buffer layer for heterojunction solar cells, *Proc. 33rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 2AV.3.30 (2017)
- 38]B. Nemeth, Q. Wang, W. Shan, Efficient crystalline Si solar cell with amorphous/crystalline silicon heterojunction as back contact, *Proc. 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, NREL/CP-5200-56957 (2012)
- 39]K. Ghosh, C.J. Tracy, S. Herasimenka, C. Honsberg, S. Bowden, Explanation of the device operation principle of amorphous silicon/ crystalline silicon heterojunction solar cell and role of the inversion of crystalline silicon surface, *Proc. 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, PVSC.2010.5614387 (2010)
- 40]M. Tucci, G. De Cesare, 17% efficiency heterostructure solar cell based on p-type crystalline silicon, *J. Non-Cryst. Solids* 338, 663-667 (2004)
- 41]M. Tucci, M. Della Noce, E. Bobeico, F. Roca, G. De Cesare, F. Palma, Comparison of amorphous/crystalline heterojunction solar cells based on n- and p-type crystalline silicon, *Thin Solid Films* 451, 355-360 (2004)
- 42]A.C. Bronneberg, A.H.M Smets, M. Creatore, M.C.M. van de Sanden, On the oxidation mechanism of microcrystalline silicon thin films studied by Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids* 357, 884-887 (2011)
- 43]M.T. Greiner, L. Chai, M.G. Helander W.-M. Tang, Z.-H. Lu, Transition metal oxide work function: the influence of cation oxidation state and oxygen vacancies, *Adv. Funct. Mater.* 22, 4557-4568 (2012)
- 44]D. Adachi, J.L. Hernández, K. Yamamoto, Impact of carrier recombination on fill factor for large area heterojunction crystalline silicon solar cell with 25.1% efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 107, 233506 (2015)
- 45]L.V. Mercaldo, E. Bobeico, I. Usatii, M. Della Noce, L. Lancellotti, L. Serenelli, M. Izzi, M. Tucci, P. Delli Veneri, Potentials of mixed-phase doped layers in p-type Si heterojunction solar cells with ZnO:Al, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 169, 113-121 (2017)
- 46]A. Richter, V. Smirnov, A. Lambertz, K. Nomoto, K. Welter, K. Ding, Versatility of doped nanocrystalline silicon oxide for applications in silicon thin-film and heterojunction solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 174, 196-201 (2018)
- 47]S.J. Fonash, *Solar cell device physics* (Academic press, New York, 1981)
- 48]R.A. Street, *Hydrogenated amorphous silicon* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991)

49]M. Mews, M. Liebhaber, B. Rech, L. Korte, Valence band alignment and hole transport in amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells, Appl. Phys. Lett. 107, 013902 (2015)

5 Appendice

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività.

Il gruppo di ricerca è costituito dai Professori Giampiero de Cesare e Domenico Caputo e si avvale della collaborazione di diversi centri di ricerca universitari e industriali su progetti specifici. Dal 1990, l'attività di ricerca si è focalizzata sullo studio ed applicazioni dei film sottili in elettronica a larga area e a basso costo e comprende, attualmente, l'intero sviluppo di progettazione, fabbricazione e caratterizzazione dei dispositivi. L'apparecchiatura fondamentale per questo tipo di attività è un sistema Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) a radio-frequenza, tricamera in ultra alto vuoto, per la deposizione di strati singoli o strutture multilayer di Silicio amorfo idrogenato (a-Si:H), di Silicio-carbonio amorfo (a-SiC:H) intrinseci e/o drogati, di strati isolanti di nitruro di Silicio e di ossido di Silicio. Tale apparecchiatura è parte integrante di un'intera area dedicata alle tecnologie microelettroniche, presente nel Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione, Elettronica e Telecomunicazioni dell'Università di Roma "La Sapienza", Questa area comprende inoltre un laboratorio depolverizzato in cui sono disponibili i seguenti sistemi di deposizione di film sottili: 1) sputtering per la crescita di ossidi trasparenti e conduttivi, 2) evaporazione di metalli e film dielettrici 3) etching wet e dry, 4) fotolitografia UV. Il gruppo di ricerca gestisce anche un laboratorio informatico con software di progettazione di strutture omo/etero-giunzione Silicio amorfo Silicio cristallino e laboratori di caratterizzazione elettrica ed ottica di materiali e dispositivi.

I risultati delle varie fasi della ricerca hanno trovato un'ottima accoglienza nella comunità scientifica e industriale, portando alla pubblicazione numerosi articoli internazionali, di diversi brevetti industriali e al coinvolgimento di numerosi progetti di ricerca, finanziati da soggetti pubblici e privati nazionali ed internazionali. Partendo dalla ottimizzazione delle proprietà elettriche ed ottiche del materiale l'attività di ricerca del gruppo ha portato allo sviluppo di dispositivi in Silicio amorfo, in molti casi innovativi, per applicazioni nel campo della conversione fotovoltaica (progetto europeo Mophet (2003): "celle solari ad eterostruttura Silicio amorfo Silicio cristallino", Progetto MICA (2001): "celle solari in Silicio amorfo ad effetto di campo"), dei dispositivi elettronici per il pilotaggio di matrici attive, e in campo sensoristico (progetto PRIN MIUR: "uv microarray for dna identification", Progetto di trasferimento tecnologico finanziato FILAS Opticon 2000 SpA (2007): "termometro a film sottile per chirurgia oftalmica", progetto europeo FPVII (2008) "novel photosensor for rapid and quantitative ochratoxin a determination in wine beer and feed. Più in dettaglio sono state realizzate celle solari a singola e a doppia giunzione p-i-n con efficienze di conversione fotovoltaica rispettivamente del 9.4% e del 7%. Attualmente, è in corso un progetto con il centro ENEA Casaccia, per lo sviluppo di celle solari innovative ad eterostruttura c-Si/a-Si, con lo scopo di utilizzare fette di Silicio cristallino più sottili, e quindi più economiche, di quelle attualmente utilizzate nella fabbricazione delle celle solari. Attraverso una tecnica diagnostica non distruttiva di celle solari a film sottili basata su caratterizzazione C-V, a temperatura e frequenza variabile, è stata ottimizzata la progettazione della interfaccia Silicio cristallino/Silicio amorfo portando alla realizzazione di una cella ad eterostruttura su substrato di tipo p con 17% di efficienza.