



Ricerca di Sistema elettrico

Definizione di procedure e materiali per la realizzazione di celle ad eterogiunzione di silicio su wafer di tipo n

M. Della Noce, E. Bobeico, L. Lancellotti
L.V. Mercaldo, I. Usatii, L. Verdoliva, P. Delli Veneri,

DEFINIZIONE DI PROCEDURE E MATERIALI PER LA REALIZZAZIONE DI CELLE AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO SU WAFER DI TIPO N

M. Della Noce¹, E. Bobeico¹, L. Lancellotti¹, L.V. Mercaldo¹, I. Usatii^{1,2}, L. Verdoliva¹, P. Delli Veneri¹

¹ENEA – DTE FSN DIN

²Università Del Sannio - Dipartimento di Ingegneria

Dicembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2018

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su Tecnologie 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: Paola Delli Veneri, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 OTTIMIZZAZIONE DI STEP DI PROCESSO	6
2.2 TRATTAMENTO CON PLASMA IN H ₂	8
2.3 PLASMA CON CO ₂	10
3 CONCLUSIONI.....	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	13
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	14

Sommario

Il presente rapporto tecnico descrive le attività sperimentali svolte per ottimizzare celle solari ad eterogiunzione in silicio amorfo/cristallino (a-Si/c-Si) basate su wafer di c-Si di tipo n (n-c-Si). L'obiettivo per la proroga della presente annualità è quello di ottimizzare alcuni step del processo di fabbricazione di un dispositivo fotovoltaico ad eterogiunzione in silicio (Silicon Heterojunction, SHJ) da inserire successivamente in una struttura tandem monolitica (a due terminali) nella quale la cella frontale è basata su di un elemento assorbitore in perovskite. Sono in particolare riportati i risultati ottenuti sia dalla modifica di alcuni aspetti del globale processo di realizzazione di un dispositivo SHJ fin qui attuato, sia dalla sperimentazione con speciali trattamenti effettuati per migliorare le caratteristiche opto elettroniche di un emitter in ossido di silicio (p-SiOx). L'introduzione (capitolo 1) inquadra e definisce la problematica affrontata, motivando in tal modo l'attività sperimentale. Il capitolo 2 è dedicato alla descrizione delle attività sperimentali ed ai relativi risultati ottenuti. In particolare, nel paragrafo 2.1 sono mostrati e commentati i risultati riguardanti alcuni aspetti relativi al wafer di c-Si di partenza. Sulla base di tali risultati sono stati realizzati e caratterizzati diversi dispositivi fotovoltaici SHJ basati su n-c-Si con emitter in p-SiOx, sperimentando sia un trattamento in plasma di idrogeno volto a migliorare la passivazione del wafer di silicio cristallino (Paragrafo 2.2) che una ottimizzazione del processo di deposizione dell'emitter in pSiOx (Paragrafo 2.3). Nelle conclusioni del cap.3, a valle di una sintesi dei risultati ottenuti, vengono infine individuate le strategie per una futura attività sperimentale il cui obiettivo è il miglioramento dell'efficienza di conversione di dispositivi SHJ.

1 Introduzione

La tecnologia fotovoltaica basata sul silicio cristallino (c-Si), attualmente dominante il mercato del fotovoltaico, consente di realizzare celle solari con efficienza superiore al 26%, valore ormai prossimo al limite teorico del 29.4% [1]. E' tuttavia possibile superare questo limite con architetture di dispositivi a multigiunzione, formati cioè da più celle basate su assorbitori della radiazione solare caratterizzati da bandgap differenti che oltre ad allargare la banda spettrale di assorbimento pertinente ad una cella a singola giunzione, permette al contempo di ridurre le perdite per termalizzazione. Recentemente si è ad esempio ottenuto un'efficienza di conversione del 32.8% con un dispositivo a doppia giunzione (tandem) con assorbitori in silicio ed una combinazione di materiali III – V [2], sebbene con costi elevati legati alle tecnologie di deposizione di tali materiali. Una valida alternativa a basso costo, come materiale assorbitore da coniugare con il c-Si in una struttura tandem, è fornita dalla perovskite, materiale caratterizzato da una bandgap tunabile in un range appropriato (1.5 – 1.8 eV) per un dispositivo tandem a base di c-Si. Tale proprietà della perovskite, insieme alla sua particolare forma dello spettro di assorbimento, rendono teoricamente possibile il raggiungimento di efficienze di conversione di oltre il 30% [3] per dispositivi tandem in perovskite-silicio. La struttura di un tale dispositivo è essenzialmente composta da una cella frontale in perovskite e da una cella in c-Si sul retro, connesse in serie, la cui architettura più semplice è costituita da un dispositivo monolitico a due terminali. Una strategia per contenere ulteriormente i costi di produzione consiste nel realizzare sul retro della cella tandem un dispositivo ad eterogiunzione SHJ in silicio amorfo/cristallino in quanto la fabbricazione non comporta processi tecnologici ad elevate temperature (< 200 °C), così come avviene per la cella frontale in perovskite. Nel presente rapporto tecnico viene appunto affrontata la tematica riguardante l'ottimizzazione della struttura di una cella SHJ da coniugare con una cella a perovskite per la realizzazione di un dispositivo tandem.

Una cella solare ad eterogiunzione SHJ è fondamentalmente composta da un wafer di silicio cristallino drogato interposto tra sottili layer di materiale semiconduttore drogato, dove nel c-Si si verifica l'assorbimento della radiazione ottica incidente e la conseguente fotogenerazione di cariche elettriche libere, elettroni e lacune, che vengono selettivamente trasmesse ai contatti elettrici esterni grazie ai layer drogati. Tra la superficie del wafer ed il layer drogato viene interposto un sottile strato di semiconduttore intrinseco atto alla passivazione degli stati di difetto superficiali del c-Si (dangling bonds) [4], tipicamente in silicio amorfo idrogenato (a-Si:H), la cui funzione principale è quella di garantire che le cariche fotogenerate non si ricombinino prima di essere trasmesse ai layer drogati e quindi ai contatti esterni. Affinché il layer drogato si comporti come una membrana selettiva, cioè efficiente nel trasmettere un portatore di carica e al contempo nel bloccare la carica opposta, la sua conducibilità deve risultare fortemente sbilanciata in favore del tipo di portatore che lo deve attraversare [5] ed inoltre deve essere caratterizzato da una funzione lavoro opportuna (Work Function, WF) [6], che concorra cioè alla formazione di una barriera energetica che blocchi il portatore indesiderato verso i contatti ohmici esterni. Il livello di drogaggio per tali materiali è un parametro fondamentale per il controllo delle relative proprietà elettroniche ma non sempre si sposa con le volute proprietà ottiche. E' noto ad esempio che la fase microcristallina del silicio (μ c-Si) consente un maggior drogaggio del materiale rispetto ad una fase amorfa, benché quest'ultima sia caratterizzata da una band gap maggiore che può risultare utile per un profilo ottimale del diagramma energetico a bande e/o per una maggiore trasparenza nel caso il layer drogato funzioni da elemento frontale (emitter) in una cella solare SHJ. Le attività di ricerca delle precedenti annualità, mirate al miglioramento di celle SHJ basate su silicio cristallino p-type, hanno condotto ad esempio alla messa a punto di un innovativo layer drogato di tipo n (n-layer) in ossido di silicio (n-SiO_x:H) con struttura a fase mista amorfo/microcristallino [7], ottenuto mediante deposizione a film sottile con tecnologia PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Tale tecnologia consente infatti di ottenere diverse conformazioni morfologiche e strutturali in funzione dei parametri di processo di deposizione, quali sono le strutture amorfe, microcristalline e nanocristalline. Risulta in generale più problematico ottenere alti drogaggi di tipo p in quanto le impurità introdotte (atomi donori) nella matrice a base silicio creano maggiori difetti nella band gap rispetto alla controparte di tipo n. Nella presente annualità è stata

affrontata tale problematica operando un confronto tra le proprietà opto-elettroniche di film sottili in silicio amorfo (p-a-Si:H), silicio microcristallino (p- μ c-Si) e nell'innovativo ossido di silicio idrogenato (p-SiOx:H, p-SiOx) a fase mista amorfo/microcristallino. L'esperienza condotta sullo studio di materiali in silicio di tipo p, utilizzati come emitter in dispositivi SHJ, ha principalmente evidenziato le superiori proprietà opto-elettroniche dell'ossido di silicio (p-SiOx) rispetto a quelle del silicio sia con struttura amorfa (p-a-Si) che con struttura microcristallina (p- μ c-Si). In particolare è risultata una maggiore trasparenza di tale materiale, grazie soprattutto alla maggiore bandgap, che ha comportato una maggiore corrente di corto circuito a livello di dispositivo. Le prime celle fotovoltaiche SHJ con emitter in p-SiOx hanno però mostrato un basso valore di Fill Factor (FF), intorno al 60%, inferiore alle aspettative. La problematica è stata affrontata analizzando alcune criticità legate ai vari step del processo di fabbricazione di un dispositivo.

2 Attività svolte e risultati

2.1 Ottimizzazione di step di processo

In primo luogo si è evitato di frammentare il wafer di silicio cristallino (c-Si) prima della deposizione dei layer passivanti in silicio amorfo (a-Si), tipicamente in 4 quarti per sfruttare al meglio le risorse: in tal modo si evitano possibili differenze di trattamento dei singoli quarti di wafer dovute alla necessaria manipolazione che in certi casi comportano delle anomalie (s-shape) nelle caratteristiche tensione-corrente (JV) dei dispositivi finali SHJ misurate in condizioni standard (spettro AM1.5G), inficiando il valore di FF. In secondo luogo si è cambiata la sequenza delle deposizioni dei layer drogati a valle di quella relativa ai layer passivanti e del successivo annealing di 1 ora a 200°C in vuoto, in modo da contenere sia l'esposizione all'aria dei campioni che potenziali contaminazioni dovute alla manipolazione. Tale azione congiunta si è rivelata fruttuosa ed ha permesso di ottenere celle con caratteristiche JV senza particolari anomalie.

Si è quindi tornati ad analizzare la problematica della passivazione del wafer di c-Si che influisce sia sul FF che sulla tensione a circuito aperto (Voc) di un dispositivo. Dalle esperienze condotte e riportate nel rapporto tecnico precedente è risultato che la passivazione iniziale del wafer ad opera dei sottili layer di silicio amorfo non è eccellente ed inoltre si osserva un ulteriore deterioramento a valle della deposizione del p-layer in ossido di silicio e dei successivi layer di ossido conduttivo trasparente (Transparent Conductive Oxide, TCO), mentre non si osserva alcun effetto negativo da deposizione del layer di tipo n in ossido di silicio (n-SiOx). La passivazione iniziale non ottimale potrebbe anche derivare da wafer di c-Si difettati ed in tal senso si è proceduto all'acquisto di un nuovo set di wafer di c-Si di tipo n (n-c-Si) di marca TopSil per operare un confronto di prestazioni con quelli usati in precedenza di marca Siegert a parità di caratteristiche dichiarate dal produttore. La valutazione complessiva dell'impatto sulla passivazione dovuto alla deposizione di p-SiOx e TCO è stata effettuata mediante misura del tempo di vita media effettivo dei portatori di carica in eccesso (lifetime effettivo, τ_{eff}), mediante tecnica Quasi Steady State Photo-Conductance Decay (QSSPCD) (WCT-120, Sinton Consulting) in differenti step di fabbricazione di una struttura simmetrica, schematizzata in Fig 1, realizzata ad hoc per tale valutazione. In pratica si misura inizialmente il lifetime effettivo di un wafer n-c-Si passivato con a-Si depositato con spessore di circa 5 nm mediante tecnologia PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) a frequenza standard di eccitazione del plasma (13.56 MHz).

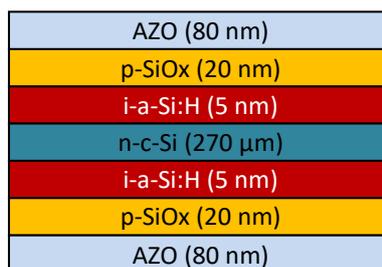


Fig.1 - Struttura simmetrica per la valutazione dell'impatto del p-layer sulla passivazione

I wafer utilizzati (Siegert e TopSil) sono monocristallini Floating Zone (FZ), n-type, con resistività 1-5 Ωcm e di spessore 270 μm . La misura viene quindi ripetuta dopo la deposizione di 20 nm di p-SiOx (PECVD, frequenza 40 MHz) su entrambe le facce ed a valle di un successivo annealing di 30 minuti a 180 $^{\circ}\text{C}$ in vuoto. Tale layer è stato realizzato utilizzando un rapporto di flussi di gas tecnici CO_2/SiH_4 pari a 0.2 (CO_2 : anidride carbonica, SiH_4 : Silano), in corrispondenza del quale ci si aspetta una conducibilità intorno a 4×10^{-3} S/cm. Vengono infine depositati i layer di TCO, quest'ultimo costituito da un film di 80 nm di Ossido di Zinco drogato con Alluminio (AZO) depositato per RF-Sputtering (MRC, mod.643) a 13.56 MHz. Gli spessori utilizzati sono ovviamente compatibili con quelli pertinenti al nostro dispositivo SHJ. In Figg.2-3 sono mostrate le misure di τ_{eff} in funzione del livello di iniezione di carica in eccesso rispettivamente con wafer di marca Siegert e Topsil.

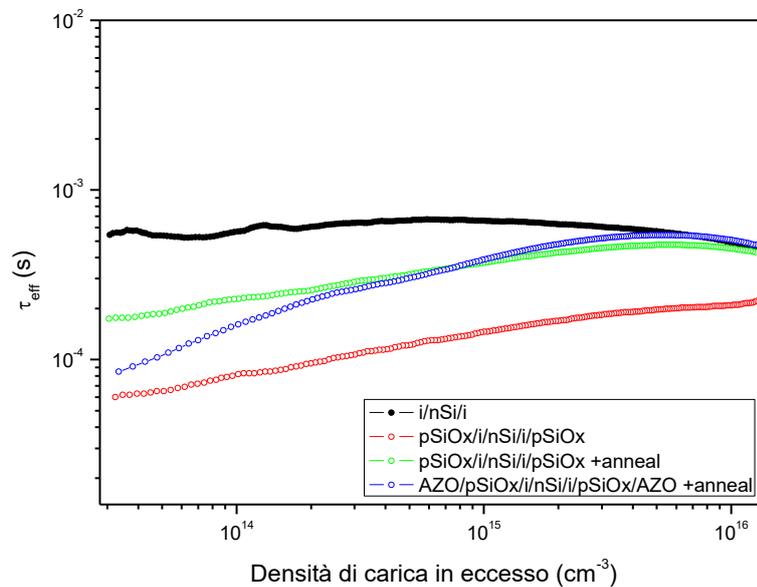


Fig.2 - Lifetime effettivo a vari step di fabbricazione di struttura simmetrica con wafer Siegert

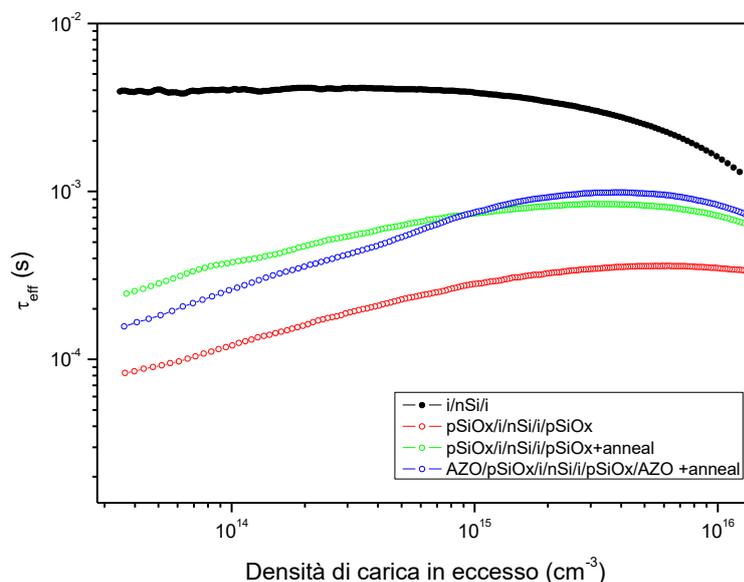


Fig.3 - Lifetime effettivo a vari step di fabbricazione di struttura simmetrica con wafer Topsil

La passivazione iniziale (curve nere di Figg.2-3) risulta notevolmente migliore per la struttura basata su wafer di marca TopSil per la quale si ottiene un valore di τ_{eff} di circa 4 ms in corrispondenza di una tipica densità di carica in eccesso di 10^{15} cm^{-3} , mentre con wafer Siegert si ha un valore di poco minore di 0.7 ms. Ciò verifica l'ipotesi iniziale che i wafer precedentemente utilizzati fossero non eccellenti in termini di densità di difetti. Si registra però una diminuzione complessiva del τ_{eff} dopo la deposizione del p-layer (curve rosse) che viene parzialmente recuperata a valle di un annealing (curve verdi). La diminuzione del lifetime effettivo è probabilmente dovuta alla concomitanza di un deterioramento della passivazione chimica (diminuzione omogenea di τ_{eff}) [8] e di un abbassamento dell'effetto campo (diminuzione per bassa iniezione di carica) [9]. La struttura completata con AZO (curve blu) comporta un'ulteriore diminuzione di τ_{eff} per bassi livelli di iniezione, dove ciò potrebbe essere dovuto ad un parziale svuotamento di cariche libere nel sottile p-layer attuato dalla differenza tra la relativa work function e quella dell'AZO. Tale comportamento, se troppo accentuato, può influire negativamente sul Fill Factor di una cella finita.

2.2 *Trattamento con plasma in H₂*

Sebbene i livelli di passivazione risultino complessivamente migliori con i wafer di marca TopSil, per tutti gli step di processo di fabbricazione qui considerati, la diminuzione del τ_{eff} dovuta alla deposizione di p-SiOx rappresenta ancora una problematica da risolvere. Bisogna qui considerare che il processo di deposizione per PECVD di p-SiOx, come parzialmente già sperimentato, presenta numerose criticità che principalmente portano ad operare compromessi tra le varie caratteristiche opto elettroniche (conducibilità, bandgap, trasparenza etc.) e morfologiche (cristallinità etc.) desiderate dal materiale. Ricordiamo infatti ad esempio che una maggiore cristallinità favorisce un maggior drogaggio del materiale e quindi la conducibilità elettrica, ma al contempo diminuisce la bandgap e quindi la trasparenza. Risulta inoltre difficile ottenere le varie caratteristiche in maniera omogenea lungo lo spessore del film depositato, peraltro estremamente sottile. Quest'ultimo aspetto è fortemente legato al processo di nucleazione iniziale del materiale in crescita che a sua volta dipende dalle caratteristiche superficiali del materiale su cui si deposita, nel nostro caso cioè del sottilissimo layer passivante in silicio amorfo. Si è provato quindi a funzionalizzare la superficie su cui depositare il p-SiOx, cioè il layer intrinseco in a-Si, mediante trattamenti di plasma in idrogeno (H₂) attuati tramite PECVD. Tale trattamento migliora la passivazione all'interfaccia a-Si/c-Si fornendo una riserva di idrogeno utile a saturare i locali legami insaturi (dangling bonds) [10] e può potenzialmente favorire la giusta nucleazione della successiva crescita del p-SiOx nella cui matrice amorfa deve essere incorporato idrogeno. La valutazione dell'effetto sul lifetime dovuto all'attacco di plasma di idrogeno è stata effettuata su di una struttura simmetrica come in Fig.1 dove però i layer passivanti in a-Si sono stati depositati con uno spessore maggiore (9 nm) in previsione di un parziale e non ancora ben quantificato fenomeno di erosione dovuto al plasma in H₂. Risultati preliminari indicano approssimativamente che l'erosione è di circa 2-3 nm su di uno spessore di 9 nm ed inoltre la rugosità superficiale aumenta da circa 0.5 nm a 3.5 nm, intesa come valore quadratico medio. Il processo di attacco in idrogeno per PECVD è stato effettuato per una durata di 120 secondi con un flusso di H₂ di 20 sccm, pressione di 1 Torr e con una densità di potenza del segnale a frequenza standard di 60 mW/cm². In Fig.4 sono riportate le curve di τ_{eff} a valle dei vari step di processo indicati nel riquadro, mentre in Tab.1 sono riassunte le misure del lifetime effettivo per convenienti valori di densità di carica in eccesso insieme alle stime dei massimi valori di Voc ottenibili (implied-Voc, i-Voc).

Tab.1 – Lifetime effettivo e implied-Voc di struttura simmetrica con trattamento in plasma di H₂

Struttura	τ_{eff} (ms)	i-Voc (V)
H ₂ /i/nSi/i/H ₂	14.4@1x10 ¹⁵	0.736
H ₂ /i/nSi/i/H ₂ (dopo 5gg)	7.7@1x10 ¹⁵	0.736
pSiO _x /H ₂ /i/nSi/i/H ₂ /pSiO _x	2.4@1x10 ¹⁵	0.719
AZO/pSiO _x /H ₂ /i/nSi/i/H ₂ /pSiO _x /AZO	2.2@3x10 ¹⁵	0.715

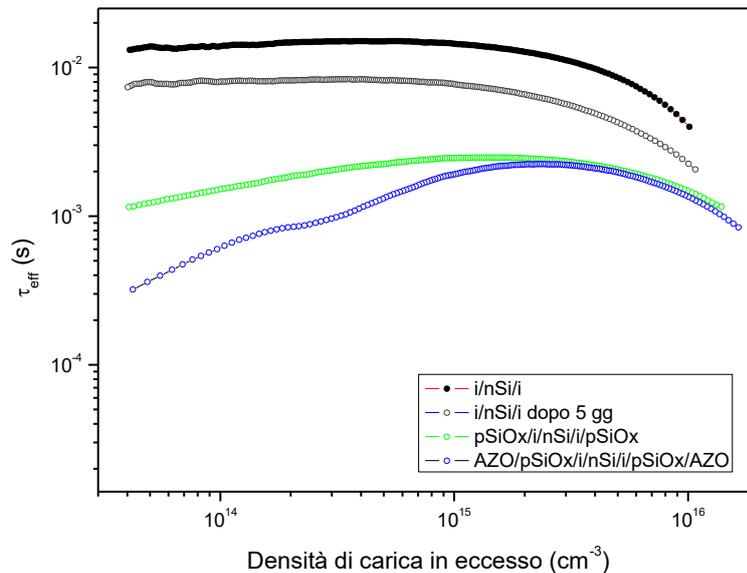


Fig.4 – Lifetime effettivo di struttura simmetrica con attacco di plasma in H₂

Risulta subito evidente come l'attacco in plasma di idrogeno abbia consentito un notevole livello di passivazione iniziale ($\tau_{\text{eff}} > 14$ ms, da Tab.1) che degrada dopo 5 giorni di esposizione in aria ad un livello inferiore (τ_{eff} intorno a 7.5 ms) che comunque è più che accettabile. E' necessario qui sottolineare che nel processo di fabbricazione di un dispositivo, il wafer inizialmente passivato non verrà mai esposto in aria per 5 giorni, ma ciononostante è importante in generale tenere conto in futuro dei fattori di instabilità riscontrati. Anche in questo caso si registra un abbassamento delle curve del lifetime a valle della deposizione di pSiOx e del successivo layer in AZO ma il livello di passivazione è comunque maggiore rispetto a quello osservato nel caso precedente (confronta con Fig.3), testimoniando in tal modo l'apporto benefico dell'attacco in H₂. Sulla base di tale risultato si è proceduto a realizzare dispositivi SHJ con e senza trattamento in plasma di idrogeno sopra descritto, per operare un opportuno confronto delle prestazioni. Il processo di fabbricazione del dispositivo, la cui struttura è schematizzata in Fig.5, ricalca quello già descritto in precedenza per la struttura di Fig.1 ma con un layer in n-SiOx sul retro necessario per bloccare una corrente di lacune indesiderata. Il dispositivo è completato con contatti metallici in alluminio ottenuti mediante evaporazione per e-gun: sul retro il contatto è costituito da un layer di spessore 500 nm depositato sull'intera superficie della cella, mentre sul fronte della cella viene realizzata una griglia di spessore 5 μm mediante un'opportuna maschera metallica che determina la geometria finale del dispositivo di area 4 cm².

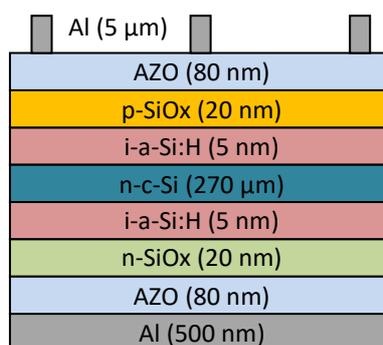


Fig.5 - Architettura di un dispositivo SHJ basato su n-c-Si

In Fig.6 sono confrontate le caratteristiche JV di due campioni più significativi con e senza attacco in plasma di H₂, misure eseguite con illuminazione con spettro AM1.5G (simulatore solare WACOM, classe AAA) dalle quali si sono inoltre estratti i parametri riportati in Tab.2.

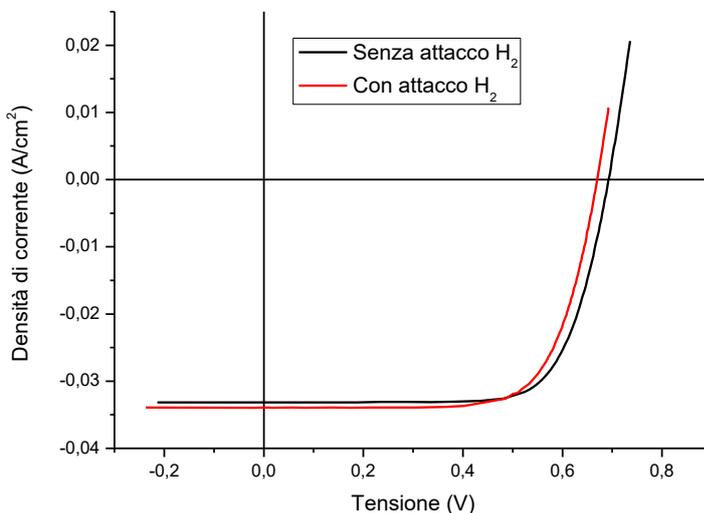


Fig.6 – Caratteristica JV di dispositivi con e senza attacco di plasma di idrogeno

Tab.2 – Parametri dei dispositivi SHJ estratti dalle caratteristiche JV di Fig.6

Plasma H ₂	Efficienza (%)	Fill Factor (%)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)
SI	16.4	72.3	34.0	670
NO	16.7	72.8	33.2	693

Dai risultati ottenuti dalle misure di lifetime (Figg.3-4) e dai valori riportati di i-Voc in Tab.1 ci si aspettava una tensione Voc maggiore per il dispositivo con attacco di plasma di idrogeno, cosa che non si riscontra dai valori riportati in Tab.2, ma comunque interessanti in termini di FF. La causa è imputabile ad un processo di plasma ancora non ottimizzato soprattutto in termini di uniformità su tutta la superficie del wafer di c-Si. Bisogna infatti precisare che la misura di τ_{eff} viene effettuata globalmente sull'intera superficie del wafer mentre i dispositivi fabbricati sono ovviamente individuati in porzioni specifiche della superficie, quadrati di 2 cm di lato che possono essere interessati in maniera differente durante il trattamento.

2.3 Plasma con CO₂

Il processo di deposizione per PECVD del pSiOx prevede l'utilizzo di vari gas tecnici da introdurre nel reattore, tra i quali la CO₂ che rappresenta la fonte di ossigeno da incorporare nella struttura del materiale per la creazione dell'ossido di silicio. Il parametro di controllo per l'apporto di ossigeno, determinato dal rapporto tra i flussi di gas CO₂/SiH₄, incide principalmente sia sulla conducibilità che sulla trasparenza del pSiOx: per un maggior valore di tale rapporto corrisponde una minore conducibilità ed al contempo una maggiore trasparenza. Il gas CO₂ esplica peraltro una funzione simile a quella dell'idrogeno in fase di plasma [11, 12], può ovvero consentire una sorta di funzionalizzazione dello strato di a-Si sottostante nel dispositivo SHJ durante la fase iniziale di nucleazione del layer in pSiOx. Si è quindi deciso di sperimentare tale fenomeno aumentando il rapporto dei flussi CO₂/SiH₄ sacrificando però il livello di conducibilità del materiale.

Si sono condotte misure preliminari di conducibilità del pSiOx in funzione del rapporto dei flussi in condizioni di assenza di luce, partendo da film di spessore di almeno 30 nm depositati su vetro, necessari per una corretta valutazione. Il campione test si ottiene depositando sul p-layer in esame due sottili contatti metallici coplanari, con geometria e distanza opportunamente definiti, tra i quali si opera una

misura tensione-corrente dalla quale si valuta la conducibilità “laterale” tenendo in considerazione lo spessore del p-layer. Tale misura può tipicamente sottostimare il valore di conducibilità del p-layer quando inserito in una struttura ad eterogiunzione nella quale il p-layer è attraversato da corrente in modo perpendicolare, ciò a causa di eventuali anisotropie derivanti dal processo di crescita del film. E’ inoltre opportuno sottolineare che la misura di conducibilità è stata convenientemente effettuata su film con spessore leggermente maggiore di quello che viene poi utilizzato in un dispositivo ad eterogiunzione, nel qual caso ci si può potenzialmente aspettare una conducibilità diversa in funzione del grado di assestamento della struttura del film durante la fase di crescita. In Tab.3 sono riportate le misure effettuate su due campioni ottenuti depositando il pSiOx con due rapporti CO_2/SiH_4 differenti, dalla quale si evince che aumentando il rapporto da 0.2 a 0.3 la conducibilità diminuisce di ben due ordini di grandezza. E’ utile osservare inoltre un contestuale aumento della bandgap che conferma un minore assorbimento nello spettro solare e quindi una maggiore trasparenza del materiale.

Tab.3 – Confronto tra layer di p-SiOx ottenuti con differenti rapporti di flussi CO_2/SiH_4

CO_2/SiH_4	Conducibilità (S/cm)	Bandgap (eV)	Spessore (nm)
0.2	3.9×10^{-3}	1.85	30.5
0.3	3.9×10^{-5}	1.89	36

Si sono quindi realizzati alcune celle SHJ per operare un confronto delle relative prestazioni in funzione dei due rapporti di flussi di Tab.3, dove l’architettura dei dispositivi è sempre quella schematizzata in Fig.5. Le caratteristiche JV a spettro solare AM1.5G di due dispositivi più significativi sono mostrate in Fig.7, mentre in Tab.4 sono riportati i principali parametri estratti da tali misure.

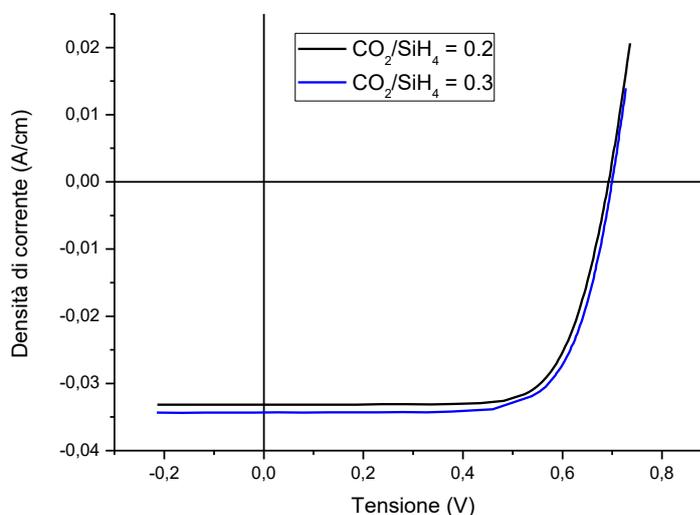


Fig.7 – Caratteristica JV di dispositivi ottenuti con differenti rapporti di flussi CO_2/SiH_4

Tab.4 - Parametri dei dispositivi SHJ estratti dalle caratteristiche JV di Fig.7

CO_2/SiH_4	Efficienza (%)	Fill Factor (%)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (mV)
0.2	16.7	72.8	33.2	693
0.3	17.7	71.9	34.3	700

Il dispositivo con rapporto pari a 0.2 è lo stesso utilizzato per il confronto con la cella fabbricata con attacco in plasma di idrogeno. Come si evince dai grafici di Figura 7 e dai valori riportati in Tabella 4 il dispositivo con un valore maggiore del rapporto CO_2/SiH_4 presenta un miglioramento di un punto dell’efficienza di conversione imputabile principalmente al guadagno in corrente (ad un maggiore contenuto di ossigeno corrisponde un materiale più trasparente), ma anche ad una V_{oc} più alta sintomatica di un miglior grado di passivazione superficiale ottenuto in questo caso.

In sintesi e per chiarezza sono confrontate in Fig.8 le caratteristiche JV dei tre dispositivi precedentemente discussi: le prestazioni non sono molto differenti ma si nota un trend positivo soprattutto all'aumentare del rapporto dei flussi CO_2/SiH_4 ed una inaspettata peggiore prestazione del dispositivo interessato dall'attacco di plasma di idrogeno soprattutto in termini di V_{oc} .

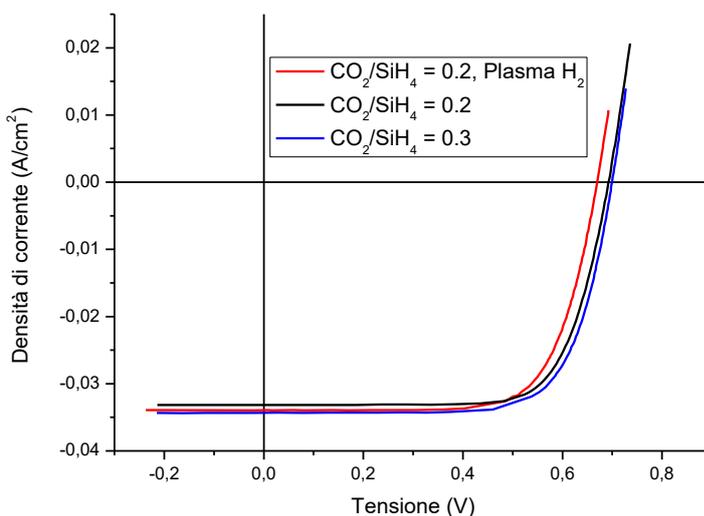


Fig.8 – Confronto alle caratteristiche JV di Fig.6 e Fig.7

Per evidenziare meglio e riassumere quanto trovato negli studi condotti sui possibili benefici di trattamenti con plasma di idrogeno e/o di CO_2 sulla superficie del wafer, in figura 8 sono riportate le misure di lifetime che sono state effettuate sui precursori dei tre dispositivi messi a confronto, cioè misure operate sulla struttura SHJ prima della deposizione dei contatti in AZO/Al.

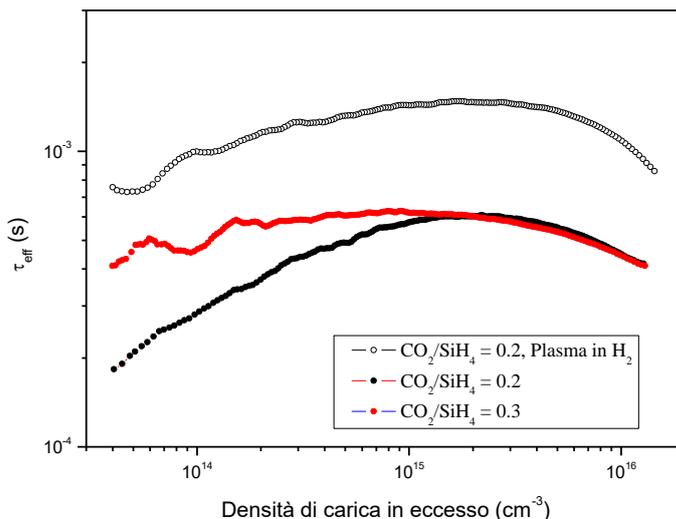


Fig.9 – Lifetime effettivo di precursori dei dispositivi con caratteristiche JV di Fig.8

Da tale figura è evidente il grande miglioramento in termini di lifetime ottenibile quando si utilizza il plasma di H_2 , tenendo fissate le condizioni di deposizione del film di p-SiOx ($CO_2/SiH_4=0,2$). In questo caso la curva appare tutta traslata in alto sintomatico questo di un miglioramento della passivazione chimica della

superficie del wafer ad opera, presumibilmente, della riserva di idrogeno fornita durante il trattamento stesso. Variando solo le condizioni di deposizione dell'emitter ed in particolare incrementando il rapporto CO_2/SiH_4 , si osserva il miglioramento dei valori di lifetime a bassa iniezione di carica in eccesso che segnalano un miglioramento della passivazione per effetto campo grazie, presumibilmente, ad un miglioramento delle proprietà dell'emitter quando durante la sua deposizione sia presente un plasma di CO_2 di una certa consistenza.

Al fine di migliorare il FF dei dispositivi è necessario intervenire anche sui relativi contatti esterni in TCO/metallo: una minore resistenza serie implica una maggiore "squadatura" della curva JV e quindi un maggior valore di FF. La resistenza serie calcolata dalle curve di Fig.8 si attesta intorno a $2.3 \Omega\text{cm}^2$ dove ricordiamo che i contatti esterni sono realizzati in AZO/Al. Nel corso delle attività sperimentali si sono anche realizzati dispositivi SHJ con TCO frontale in ITO (Indium Tin Oxide) depositato per RF-Sputtering, con un layer finale in Titanio/Palladio/Argento (Ti/Pd/Ag) ottenuto per successive evaporazioni per e-gun. I dispositivi presentavano però una resistenza serie più elevata rispetto a quelli con contatto in AZO/Al comportando un valore di FF inferiore al 65%. La realizzazione di contatti frontali in ITO/Al ha prodotto risultati ancora peggiori caratterizzati da curve JV del tipo s-shaped.

3 Conclusioni

La modifica di alcune procedure relative alla fabbricazione di un dispositivo SHJ, basato su n-c-Si con emitter in p-SiOx, ha consentito di migliorare il FF da un valore di circa il 60% ad oltre il 70%, grazie anche all'utilizzo di wafer di c-Si di marca differente da quella utilizzata in precedenza. La sperimentazione con trattamenti per PECVD in plasma di Idrogeno ha consentito di migliorare incisivamente la passivazione, caratterizzata da un notevole valore di lifetime effettivo di oltre 14 ms. Tale trattamento, ancora non ottimizzato, non ha portato a notevoli miglioramenti delle caratteristiche di un dispositivo SHJ, probabilmente dovuto ad una disuniformità del processo su tutta la superficie del wafer. Si sono inoltre migliorate le condizioni di crescita dell'emitter in p-SiOx consentendo di ottenere un dispositivo SHJ con efficienza del 17.7% e con una tensione Voc di 700mV. Sulla base di tali risultati sono attualmente in corso degli studi per migliorare il FF e quindi l'efficienza di conversione anche attraverso l'ottimizzazione dei contatti esterni in TCO/metallo, sia in funzione dei materiali da utilizzare che dei relativi processi di deposizione. Il miglioramento dei contatti esterni può consentire di diminuire la resistenza serie del dispositivo, attualmente attestata intorno a $2.2 \Omega\text{cm}$, ed al contempo aumentarne il FF.

4 Riferimenti bibliografici

1. A. Richter, M. Hermle, S. Glunz, "Crystalline silicon solar cells reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells", IEEE J. Photovoltaics, 3 (2013), 1184-1191.
2. S. Essig et al, "Raising the one-sun conversion efficiency of III-V/Si solar cells to 32.8% for two junctions and 35.9% for three junctions", Nat. Energy, 2 (2017), 17144.
3. J. Werner, B. Niesen, C. Ballif, "Perovskite/silicon tandem solar cells: Marriage of convenience or true love story? – An overview", Advanced materials Interfaces, 5 (2018), 1700731.
4. K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%", Nat. Energy 2 (2017), 17032.
5. M. Bivour, J. Temmler, H. Steinkemper, M. Hermle, "Molybdenum and tungsten oxide: High work function wide band gap contact materials for hole selective contacts of silicon solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells 142 (2015), 34-41.
6. S. De Wolf, A. Descoedres, Z.C. Holman, C. Ballif, "High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review", Green 2 (2012), 7-24.

7. 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", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 169 (2017), 113-121.
8. S. De Wolf, M. Kondo, "Nature of doped a-Si:H/c-Si interface recombination", *Journal of Applied Physics* 105 (2009), 103707.
9. C. Leendertz, N. Mingirulli, T. F. Schulze, J. P. Kleider, B. Rech and L. Korte, "Discerning passivation mechanisms at a-Si:H/c-Si interfaces by means of photoconductance measurements", *Applied Physics Letters* 98 (2011), 212108.
10. A. Descoeudres, L. Barraud, S. de Wolf, B. Strahm, D. Lachenal, C. Guerin, Z. Holman, F. Zicarelli, B. Demareux, J. Seif, J. Holovsky and C. Ballif, "Improved amorphous/crystalline silicon interface passivation by hydrogen plasma treatment", *Applied Physics Letters* 102 (2013), 122106.
11. N. Pellaton Vaucher, B. Rech, D. Fischer, S. Dubail, M. Goetz, H. Keppner, N. Wyrsh, C. Beneking, O. Hadjadj, V. Shklover and A. Shah, "Controlled nucleation of thin microcrystalline layers for the recombination junction in a-Si stacked cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49 (1997), 27-33.
12. P. Pernet, M. Hengsberger, C. Hof, M. Goetz and A. Shah, "Growth of thin $\mu\text{c-Si:H}$ layers for pin solar cells: effect of the H_2^- or CO_2 -plasma treatments", 16th EC Photovoltaic Solar Energy Conference (2000), 498-501.

5 Abbreviazioni ed acronimi

a-Si	silicio amorfo
a-Si:H	silicio amorfo idrogenato
AZO	Aluminum doped Zinc Oxide, ZnO:Al
c-Si	silicio cristallino
FF	Fill Factor
FZ	Floating Zone
ITO	Indium Tin Oxide
Jsc	densità di corrente di corto circuito
JV	caratteristica tensione-densità di corrente
n-c-Si	silicio cristallino drogato n
n-SiOx	ossido di silicio micro-cristallino drogato n
p-a-Si	silicio amorfo idrogenato drogato p
p-c-Si	silicio cristallino drogato p
p- $\mu\text{c-Si}$	silicio micro-cristallino drogato p
p-SiOx	ossido di silicio a fase mista amorfo/microcristallino drogato p
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
SHJ	Silicon Hetero Junction
τ_{eff}	vita media effettiva di portatori minoritari, lifetime
TCO	Transparent Conductive Oxide
Voc	Tensione di circuito aperto
WF	Work Function