



## Ricerca di Sistema elettrico

# Studio di strati sottili di $WO_3$ realizzati via sputtering per applicazioni alle celle solari ad eterogiunzione

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



Università degli Studi di  
Roma "Sapienza"

## STUDIO DI STRATI SOTTILI DI WO<sub>3</sub> REALIZZATI VIA SPUTTERING PER APPLICAZIONI ALLE CELLE SOLARI AD ETEROGIUNZIONE

L. Serenelli<sup>1</sup>, L. Martini<sup>1</sup>, D. Caputo<sup>1</sup>, G. de Cesare<sup>1</sup>, F. Menchini<sup>2</sup>, P. Mangiapane<sup>2</sup>, M. Tucci<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Ingegneria Informazione, Elettronica e Telecomunicazioni, Università degli Studi di Roma "Sapienza"

<sup>2</sup>ENEA, DTE-FSN-TEF

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

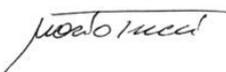
Obiettivo: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si – Subtask b.1: Ottimizzazione dell'architettura della cella solare a eterogiunzione di silicio per l'utilizzo in celle tandem

Responsabile del Progetto: Dr. Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio di strati sottili di WO<sub>3</sub> realizzati via sputtering per applicazioni alle celle solari ad eterogiunzione"

Responsabile scientifico ENEA: Dr. Mario Tucci



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

## Indice

Sommario .....	4
1 Introduzione .....	5
2 Descrizione delle attività svolte e risultati.....	5
2.1 Strati di WO <sub>x</sub> .....	5
2.2 Eterostrutture con WO <sub>x</sub> .....	8
3 Conclusioni .....	11
4 Riferimenti bibliografici .....	12
5 Appendice.....	13

## 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-FSN-TEF del Centro ENEA Casaccia di Roma per il trimestre Settembre-Dicembre 2017.

Nel precedente rapporto tecnico sono state illustrate le potenzialità dell'impiego dell'ossido di molibdeno non stechiometrico ( $\text{MoO}_x$ ) ottenuto per evaporazione termica quale strato di raccolta per le lacune in una eterostruttura a base di silicio cristallino (SHJ) ed avente buffer di passivazione realizzato con subossido di silicio amorfo idrogenato,  $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ , ottimizzato nelle scorse annualità. Tuttavia questo materiale presenta una caratteristica indesiderabile, ovvero una elevata reattività con l'ossigeno e l'umidità presenti in atmosfera, che diventa problematico quando tra la deposizione del  $\text{MoO}_x$  e del TCO sovrastante sia interrotto il vuoto.

Per cercare di ovviare a questo inconveniente il lavoro di sperimentazione qui descritto mira a testare la possibilità di utilizzare un altro ossido di metallo di transizione, l'ossido non stechiometrico di tungsteno ( $\text{WO}_x$ ), che possiede caratteristiche ottiche ed elettroniche simili a quelle del  $\text{MoO}_x$ , la cui reattività all'esposizione all'aria è ancora da determinare con esattezza. Questo materiale può essere depositato anche mediante sputtering a partire da un target di ossido di tungsteno stechiometrico ( $\text{WO}_3$ ), e questa possibilità costituisce un aspetto molto interessante in ottica di una integrazione più diretta di questo materiale in una linea di produzione industrializzabile; infatti lo sputtering è una tecnica già consolidata per la deposizione dei TCO nelle celle ad eterogiunzione, al contrario della tecnica di evaporazione che è tuttora meno sviluppata. La crescita dei film di  $\text{WO}_x$  è stata eseguita nel sistema di sputtering del DIET, variando inizialmente i parametri di deposizione per ottenere uno strato trasparente. Gli strati ottenuti sono stati caratterizzati otticamente, quindi ne è stata studiata l'efficacia come contatto estrattore di lacune su silicio in una eterostruttura.

## 1 Introduzione

Come più volte dibattuto nel corso degli ultimi anni [1-3] il superamento dei limiti per le celle ad eterogiunzione silicio amorfo/silicio cristallino (SHJ) passa dal miglioramento della passivazione superficiale dei wafer di silicio e della trasparenza degli strati depositati sul silicio stesso.

Dopo aver estensivamente studiato il subossido di silicio amorfo idrogenato ( $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ , o più brevemente  $\text{SiO}_x$ ) come passivante superficiale in alternativa al silicio amorfo ( $a\text{-Si:H}$ ), nella scorsa annualità dell'accordo di programma [4] è stato investigato l'uso di un ossido di metallo di transizione (Transition Metal Oxides, TMO) come estrattore di portatori di carica. I TMO possiedono una serie di caratteristiche che li rendono dei candidati eccellenti per il ruolo di sostituti del silicio amorfo nelle celle solari: economici, non tossici e abbondanti in natura, possono essere depositati a basse temperature e, per estensione, a basso costo. A seconda della loro funzione lavoro (work function – WF) essi possono costituire dei contatti selettivi rispetto al silicio, ovvero raccogliere elettroni o lacune senza la necessità di realizzare giunzioni p-n che prevedano il drogaggio degli strati amorfi, e quindi evitando il rischio di contaminazioni, degradazione delle prestazioni dei materiali e utilizzo di gas tossici quali la fosfina ed il diborano. Inoltre, grazie all'ampia energy gap, questi ossidi ben si prestano ad essere utilizzati negli strati finestra, ovvero quelli esposti alla luce, in celle ad eterostruttura.

Il materiale studiato nel precedente rapporto tecnico [4], l'ossido non stechiometrico di Molibdeno ( $\text{MoO}_x$ ) depositato per evaporazione termica, ha prodotto risultati interessanti quando è stato integrato in una eterostruttura basata su silicio di tipo n:  $V_{oc}=675$  mV,  $J_{sc}=31.7$  mA/cm<sup>2</sup>, FF=77.4% ed eff=16.6%.

Tuttavia la tecnica di evaporazione, a livello di integrazione in linee industriali, è ancora meno efficiente in termini di produttività rispetto ad altre tecniche quali lo sputtering, attualmente utilizzato per la deposizione degli ossidi trasparenti e conduttivi (TCO) nelle eterogiunzioni. Inoltre il  $\text{MoO}_x$  è risultato essere un materiale molto igroscopico e suscettibile a ossidazione, il che risulta in una modifica delle sue proprietà ottiche ed elettroniche quando esso viene a contatto con l'aria.

Un materiale con caratteristiche simili al  $\text{MoO}_x$  è l'ossido non stechiometrico di tungsteno ( $\text{WO}_x$ ), che ha bandgap e funzione lavoro di 3-3.5 eV e 5-6 eV rispettivamente [5-7], caratteristiche che lo rendono adatto all'estrazione delle lacune rispetto al silicio. Anche se la reattività del  $\text{WO}_x$  all'aria e all'umidità non è stata ancora del tutto testata, è interessante studiarne l'impiego in celle ad eterostruttura al pari del  $\text{MoO}_x$ , testando il comportamento di film con differenti caratteristiche ottiche ed elettroniche, determinate dai parametri di processo per via dei diversi legami che si formano durante la deposizione.

Per gli esperimenti è stato utilizzato il sistema di sputtering a Radio Frequenza (RF) presente nei laboratori del DIET, che offre la possibilità di montare tre target al di sotto dei quali sono disponibili altrettanti piattelli su cui posizionare i substrati e che possono assolvere anche la funzione di riscaldatore. Questo sistema a target multiplo offre anche il vantaggio di ricoprire immediatamente lo strato di  $\text{WO}_x$  con un altro di ITO evitando l'esposizione all'aria dello strato di TMO.

La sperimentazione è consistita in una prima esplorazione dei parametri di deposizione con l'obiettivo di ottenere degli strati trasparenti, applicati poi come contatti selettivi su wafer di silicio cristallino passivato e quindi impiegati in eterostrutture.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Strati di $\text{WO}_x$

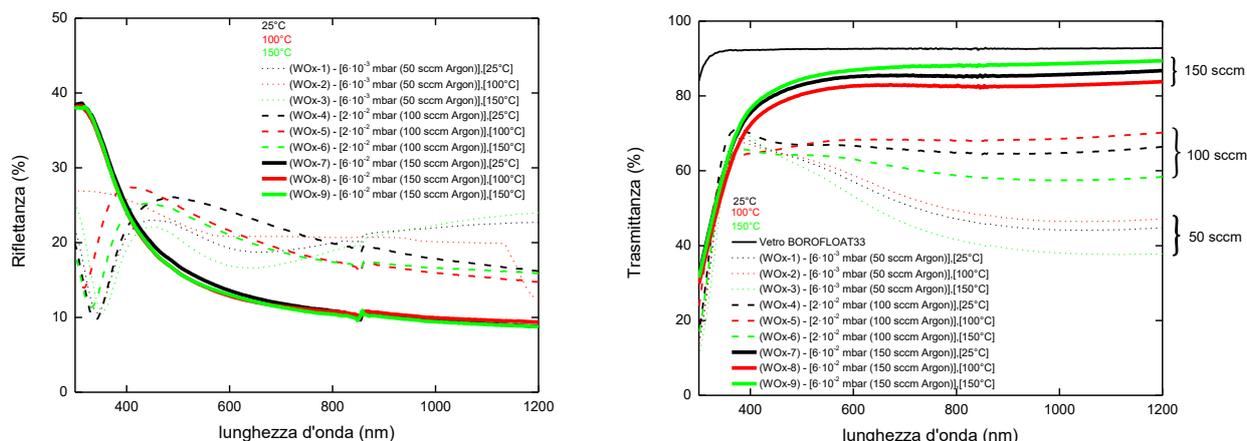
È stata condotta una campagna di esplorazione dei parametri di deposizione per produrre film di  $\text{WO}_x$ , ovvero la pressione di lavoro, la temperatura e la potenza della RF a 13.56 MHz applicata agli elettrodi. Le prime variabili investigate sono state temperatura del substrato e pressione. La pressione di lavoro in camera è stabilita sulla base dell'equilibrio tra l'aspirazione dovuta alla pompa turbomolecolare ed il flusso

di Argon in camera. Sono stati invece fissati i valori di potenza RF e tempo di deposizione a 100 W e 10 minuti rispettivamente. I parametri di deposizione sono illustrati in Tabella I.

**Tabella I. Campioni di WO<sub>x</sub> depositati a pressione e temperatura variabile.**

Campione	Temperatura substrato (°C)	Pressione pre-scarica (mbar)	Flusso Ar (sccm)	Power Scarica RF (W)	Durata Processo (min)	Spessore (nm)	Rate di deposizione (nm/s)
WO <sub>x</sub> -1	25	6·10 <sup>-3</sup>	50	100	10	60±4	0.09
WO <sub>x</sub> -2	100		50			45±3	0.07
WO <sub>x</sub> -3	150		50			59±1	0.1
WO <sub>x</sub> -4	25	2·10 <sup>-2</sup>	100	100	10	52±2	0.08
WO <sub>x</sub> -5	100		100			33±5	0.05
WO <sub>x</sub> -6	150		100			51±5	0.08
WO <sub>x</sub> -7	25	6·10 <sup>-2</sup>	150	100	10	16±2	0.03
WO <sub>x</sub> -8	100		150			10±1	0.02
WO <sub>x</sub> -9	150		150			14±1	0.02

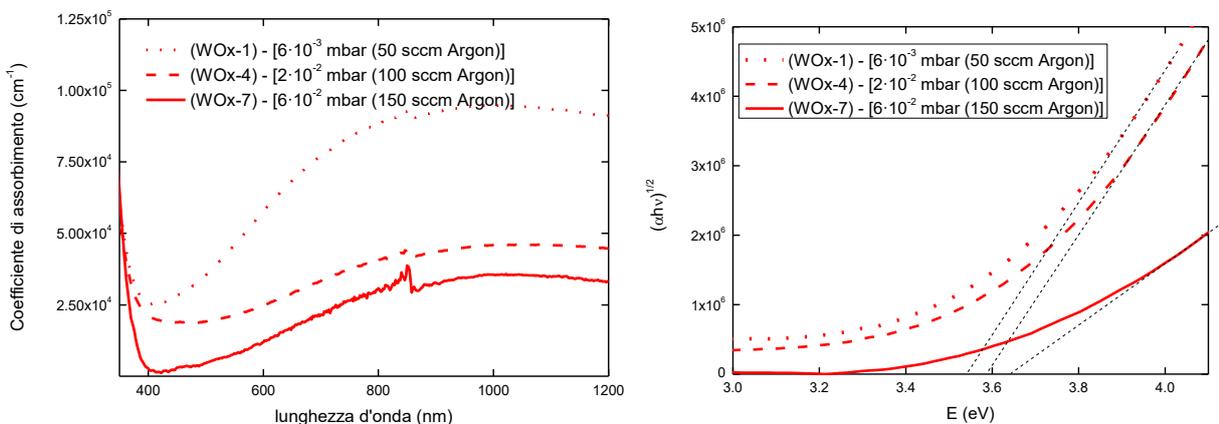
La velocità di deposizione (rate) nelle diverse condizioni è chiaramente influenzata dalla pressione e dalla temperatura. L’adozione di un tempo fisso di processo ha portato quindi, secondo una preliminare ispezione visiva, a una variazione nel colore del film prodotto, determinato dallo spessore e dall’indice di rifrazione del materiale ottenuto. Le proprietà ottiche del materiale sono determinate dal cambiamento che la pressione nella camera opera nei confronti del trasporto delle due diverse specie sputterate, Tungsteno e Ossigeno. Per pressioni di lavoro pari a circa 6·10<sup>-3</sup> mbar il film risulterà “svuotato” di Ossigeno poiché questi atomi sono dieci volte più leggeri rispetto a quelli di Tungsteno e vengono maggiormente scatterati all’interno del plasma durante il processo. Gli spessori dei film, valutati con un profilometro a scansione a contatto, sono riportati in Tabella I, insieme al rate di deposizione. Si può facilmente notare che i campioni depositati a pressioni più alte presentano spessori minori, dell’ordine dei 15 nm. I campioni sono stati sottoposti a caratterizzazione ottica tramite misura di trasmittanza (T) e riflettanza (R) utilizzando uno spettrofotometro LAMBDA950.



**Figura 1. Misure di riflettanza (sinistra) e trasmittanza (destra) dei campioni di Tabella I.**

I grafici in Figura 1 mostrano i risultati ottenuti per i campioni di Tabella I, insieme allo spettro di trasmittanza del substrato utilizzato. Le oscillazioni che si osservano negli spettri a lunghezze d’onda di circa 400 nm sono dovute all’interferenza ottica che avviene all’interno dei film sottili. Le discontinuità visibili sul

grafico della R per lunghezze d'onda di 850 nm sono dovuti al cambio di sorgente luminosa dello spettrofotometro. Da questi risultati è possibile individuare tre gruppi di curve ben distinti a seconda della pressione (ovvero del flusso di Ar utilizzato). È immediato notare come i film cresciuti a pressioni maggiori presentino trasmittanze più elevate. Questo effetto è naturalmente dovuto anche alla differenza di spessore tra i film: si è osservato infatti come l'utilizzo di pressioni maggiori comporti la diminuzione del rate di crescita con conseguente produzione di film più sottili e trasparenti. Per poter valutare l'assorbimento intrinseco di film con spessori tanto diversi è necessario valutarne il coefficiente di assorbimento ( $\alpha$ ), che prescinde dal loro spessore. Il coefficiente di assorbimento può essere calcolato per ogni lunghezza d'onda a partire dalle misure di R e T di Figura 1 secondo la formula approssimata  $\alpha = 1/t \ln((1-R)/T)$ , dove t è lo spessore del film.

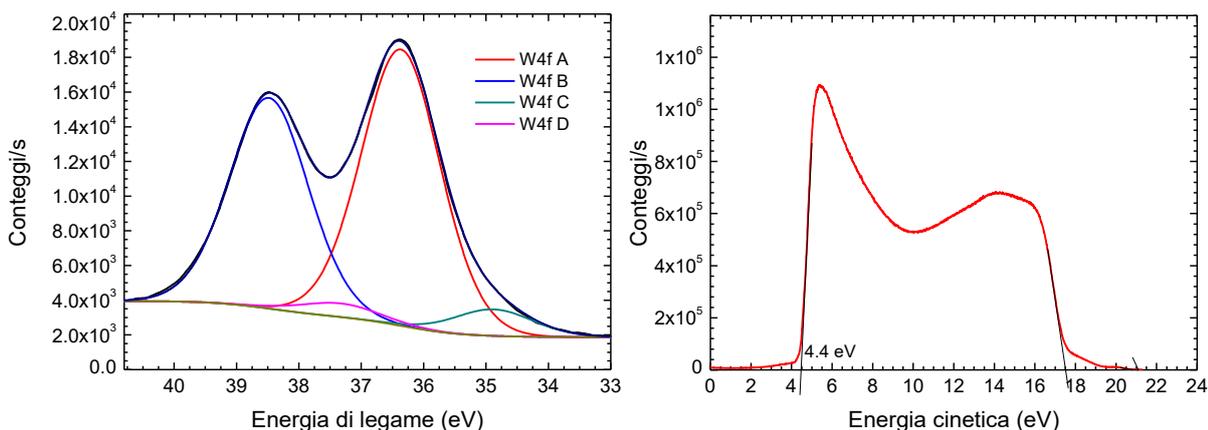


**Figura 2. Coefficienti di assorbimento (sinistra) e plot di Tauc (destra) dei campioni di Tabella I cresciuti a temperatura ambiente.**

Dall'analisi dei coefficienti di assorbimento nel grafico a sinistra di Figura 2 si osserva che effettivamente una maggiore pressione di deposizione corrisponde a una maggiore trasparenza dei film, indipendentemente dal loro spessore. Le corrispondenti bandgap ottiche, calcolate con il plot di Tauc riportato in Figura 2 a destra, sono risultate essere di 3.55-3.65 eV, confermando lo stesso trend.

Tuttavia se da un lato la maggiore pressione favorisce la trasparenza, dall'altro riduce la velocità di crescita. Effettuando una prova di deposizione nella condizione di massima pressione (ottenuta con 200 sccm di Argon) e 100 W di potenza RF, sono stati necessari circa 30 minuti di sputtering per ottenere uno spessore utilizzabile in una cella fotovoltaica, di circa 15 nm. Questa durata di processo potrebbe risultare non conveniente sia in ottica industriale, sia in ottica di esposizione dello strato di passivazione al plasma di sputtering, nota causa di degradazione delle sue prestazioni [8].

Su un campione ( $WO_x$ -13) sono state effettuate misure di XPS e UPS per valutare la composizione chimica e la funzione lavoro del film, e sono illustrate in Figura 3 rispettivamente nei grafici di sinistra e destra. A partire dallo spettro XPS, una valutazione della percentuale di sotto-stechiometricità del  $WO_x$ , seppur affetta da errori intrinseci dell'analisi semiquantitativa (circa 15%), ha fornito un valore di x pari a 2.9. La misura UPS permette di valutare la funzione di lavoro del materiale, dall'intercetta della parte lineare a basse energie cinetiche con l'asse x, che è risultata essere  $WF=4.4\text{eV}$ , decisamente inferiore rispetto ai valori attesi dalla letteratura (5-6 eV). Analogamente a quanto osservato per il  $MoO_x$ , la contaminazione ambientale può essere causa dell'abbassamento della work function [43]. Il campione è stato probabilmente esposto eccessivamente all'atmosfera prima della misura UPS, e questo può aver causato assorbimento di umidità con conseguente sottostima della WF. In una situazione in cui il materiale venisse depositato e subito ricoperto di ITO, la funzione di lavoro potrebbe essere più vicina alle attese, ma sfortunatamente in quel caso non sarebbe più misurabile.



**Figura 3. Sinistra: spettro XPS relativo al livello 4f del Tungsteno. Le bande A e B si riferiscono al doppietto  $W^{6+}$ , mentre le C e D al  $W^{5+}$ . Destra: misura UPS con individuazione del valore della funzione lavoro del  $WO_x$ .**

Sulla base di queste considerazioni è stato scelto di verificare direttamente la possibilità di utilizzare i film ottenuti via sputtering in differenti condizioni di processo su wafer di silicio di tipo n passivati con 5 nm di  $SiO_x$ .

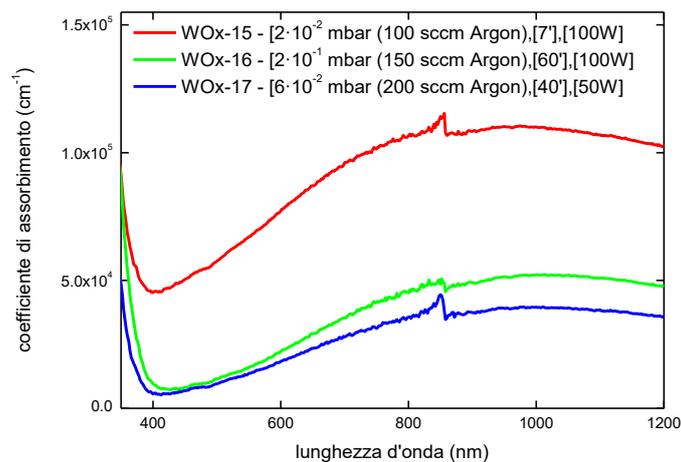
## 2.2 Eterostrutture con $WO_x$

Per la realizzazione delle prime eterostrutture sono stati depositati tre film secondo i parametri di Tabella II, con l'obiettivo di ottenere spessori paragonabili. I campioni  $WO_x$ -(15-16) sono stati depositati a 25°C, a pressioni crescenti determinate da flussi di Argon di 100 sccm e 200 sccm applicando una potenza RF di 100 W. Il campione  $WO_x$ -17, è stato invece depositato impostando una potenza per il generatore RF dello sputtering pari a 50 W, al fine di esplorare l'effetto di una riduzione del bombardamento ionico sulla superficie del wafer passivata, anche in merito all'ipotesi fatta sull'eccessiva sotto-stechiometria del campione che può influenzare negativamente la funzione lavoro. Dato che la riduzione di potenza determina una riduzione della velocità di crescita, è stato scelto un flusso di 150 sccm di Argon poiché flussi di portata superiore sarebbero risultati in deposizioni ancora più lunghe, mentre a pressione inferiore la scarica in radiofrequenza non si innesca né si sostiene facilmente a bassa potenza. I film ottenuti sono stati depositati su vetro per la caratterizzazione ottica, e su substrati di silicio passivati da ambo i lati con 5 nm di  $SiO_x$  per la valutazione dell'effetto della deposizione sulla passivazione e per realizzare delle eterostrutture.

**Tabella II. Condizioni di deposizione per i film di  $WO_x$  per la realizzazione delle eterostrutture.**

Campione	T substrato (°C)	Pressione (mbar)	Flusso Ar (sccm)	Power Scarica RF (W)	Durata Processo (min)
$WO_x$ -15	25	$2 \cdot 10^{-2}$	100	100	7
$WO_x$ -16	25	$2 \cdot 10^{-1}$	200	100	60
$WO_x$ -17	25	$6 \cdot 10^{-2}$	150	50	40

I coefficienti di assorbimento calcolati dalle misure di R e T (Figura 4) eseguite sui film depositati su vetro confermano il trend per cui, a 100 W di potenza, a flussi di Argon maggiori corrisponde una maggior trasparenza del film depositati a parità di potenza. Il campione  $WO_x$ -17, depositato a 50 W e pressione intermedia di  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar, risulta caratterizzato da una trasparenza ancora maggiore, e questo potrebbe essere conseguenza del fatto che una deposizione a minor potenza arricchisca di ossigeno il film rendendolo meno sotto-stechiometrico, diminuendo i difetti al suo interno e rendendolo più trasparente.



**Figura 4. Coefficienti di assorbimento dei campioni a pressione e potenza variabile impiegati nella realizzazione di eterostrutture.**

Al fine di valutare l'impatto della deposizione di tali strati sul dispositivo in termini di passivazione superficiale, gli stessi film  $WO_x$ -(15-17) sono stati depositati su un lato di wafer di silicio passivati su entrambe le facce con 5 nm di  $SiO_x$ . Nella Tabella III sono riportati i risultati delle misure di tempo di vita (lifetime -  $\tau_{eff}$ ) ottenuti prima e dopo la deposizione di  $WO_x$ . Si può notare che il lifetime dopo la deposizione passa da qualche centinaio a poche decine di microsecondi: questo netto peggioramento è indice che il  $SiO_x$  risulta estremamente sensibile al processo di sputtering con il quale viene depositato l'ossido di tungsteno, compromettendo la passivazione.

**Tabella III. Tempi di vita efficace dei wafer passivati con a-SiO<sub>x</sub>:H prima e dopo la deposizione di WO<sub>x</sub> da un lato, anche dopo trattamento termico a 200°C.**

Struttura	$\tau_{eff}$ di partenza ( $\mu s$ )	$\tau_{eff}$ dopo deposizione $WO_x$ ( $\mu s$ )	$\tau_{eff}$ dopo trattamento termico ( $\mu s$ )
a-SiO <sub>x</sub> :H /c-Si(n)/a-SiO <sub>x</sub> :H/WO <sub>x</sub> -15	330	17	34
a-SiO <sub>x</sub> :H /c-Si(n)/a-SiO <sub>x</sub> :H/ WO <sub>x</sub> -16	330	13	49
a-SiO <sub>x</sub> :H /c-Si(n)/a-SiO <sub>x</sub> :H/ WO <sub>x</sub> -17	330	9	40

Gli effetti negativi della deposizione per sputtering sulla capacità di passivazione del  $SiO_x$  sono ben noti [8] ed è perciò necessario cercare di minimizzare il danneggiamento operato dal plasma nei confronti della passivazione agendo sulle condizioni di deposizioni del  $WO_x$  e in particolare sulla densità di energia del plasma e sulla durata di esposizione. Un'altra possibilità consiste nell'effettuare trattamenti termici, che come noto possono ripristinare la capacità di passivazione dei materiali amorfi come l'ossido di silicio idrogenato a-SiO<sub>x</sub>:H, degradata in seguito a processi in plasma a temperatura ambiente. È stato quindi deciso di eseguire trattamenti termici a 200°C sui campioni in esame. I trattamenti potrebbero anche far aumentare il valore della funzione lavoro del  $WO_x$  [9, 10], ottenendo potenzialmente un doppio vantaggio. I valori dei  $\tau_{eff}$  dopo trattamento termico sono riportati in Tabella III. Si nota un parziale miglioramento, anche se tali valori sono ben lontani dal valore iniziale.

Le strutture precedenti sono state quindi completate per divenire celle complete (Tabella IV). Sopra i film di  $WO_x$  è stato depositato per sputtering un film di ITO. Il contatto sul retro è stato realizzato rimuovendo meccanicamente il  $SiO_x$  depositato sulla superficie posteriore del wafer mediante punta diamantata, e ricoprendola con un eutettico di Indio e Gallio, in modo da ottenere un contatto ohmico di veloce realizzazione adatto a testare preliminarmente il funzionamento della parte frontale della cella. Il grafico in

Figura 5 mostra le curve J-V di tutte le celle in condizione di luce e buio e la Tabella IV riporta i valori corrispondenti dei parametri fotovoltaici.

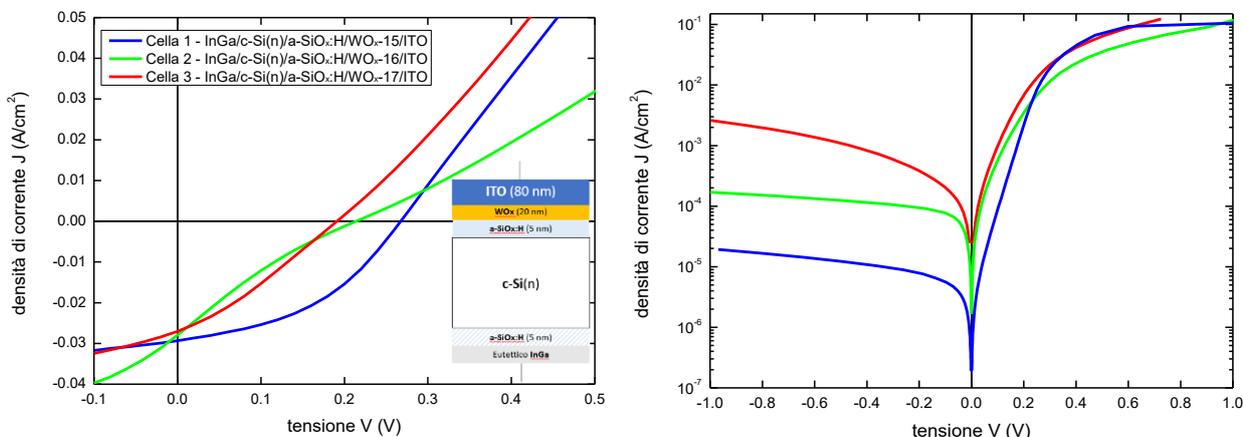


Figura 5. Caratteristiche IV in luce (sinistra) e al buio (destra) delle celle 1-3.

Tabella IV. Parametri fotovoltaici delle celle ad eterostruttura prodotte con i film di WO<sub>x</sub>.

Cella (WO <sub>x</sub> )	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Efficienza (%)
Cella 1 (WO <sub>x</sub> -15)	268	29.5	42.7	2.5
Cella 2 (WO <sub>x</sub> -16)	214	27.9	20.4	0.7
Cella 3 (WO <sub>x</sub> -17)	191	27.0	29.8	1.3

I risultati ottenuti sono stati piuttosto deludenti, in particolar modo per le V<sub>oc</sub> che, sebbene fortemente influenzate dalla superficie posteriore non passivata, risultano comunque notevolmente inferiori a quanto osservato per analoghi dispositivi contenenti MoO<sub>x</sub> al posto del WO<sub>x</sub>.

Il valore delle correnti in polarizzazione inversa misurato dalle caratteristiche al buio (Figura 5, destra) può essere correlato con il livello di danneggiamento causato dallo sputtering. La Cella 1 mostra una densità di corrente inversa più bassa delle altre, in linea con l'andamento dei tempi di vita precedentemente illustrati. Tale cella corrisponde al film di WO<sub>x</sub> con la minore durata di sputtering. Tutte le celle presentano problemi di trasporto, evidenziati dal basso Fill Factor. Una S-shape più o meno pronunciata può essere ragionevolmente dovuta alla prolungata esposizione al plasma RF, durante la quale intervengono sia effetti di tipo fisico, legati al bombardamento ionico, sia effetti di tipo energetico, legati all'irraggiamento UV prodotto dal plasma. In effetti la caratteristica J-V della Cella 2, contenente un WO<sub>x</sub> depositato a potenza elevata e in tempi più lunghi, risulta la peggiore.

I risultati migliori in termini di parametri fotovoltaici sono stati conseguiti per la Cella 1, contenente WO<sub>x</sub> depositato per un tempo più breve, suggerendo che questo sia il parametro da privilegiare per evitare danneggiamenti a film di a-SiO<sub>x</sub>:H sottostante. Utilizzare minori flussi di Argon permetterebbe, sacrificando una percentuale di trasparenza del film, di ridurre ulteriormente la durata delle deposizioni così da diminuire il tempo di esposizione del substrato passivato al bombardamento ionico e all'irraggiamento UV, probabilmente assicurando migliori prestazioni della cella alla fine del processo. In alternativa si potrebbe utilizzare un alto sistema di sputtering in cui la pressione di lavoro e la densità di potenza siano più facilmente modulabili in modo da ridurre ulteriormente il danneggiamento.

E' stata infine effettuata una misura di efficienza quantica interna sulla Cella 2, riportata in Figura 6 insieme a quella di una cella ad eterogiunzione standard silicio amorfo/silicio cristallino, per verificare il comportamento della struttura nei confronti della luce incidente limitatamente allo strato finestra. Si nota

che i valori di IQE sono decisamente più elevati nella regione 350-700 nm, indice del fatto che tale struttura risulta effettivamente più trasparente.

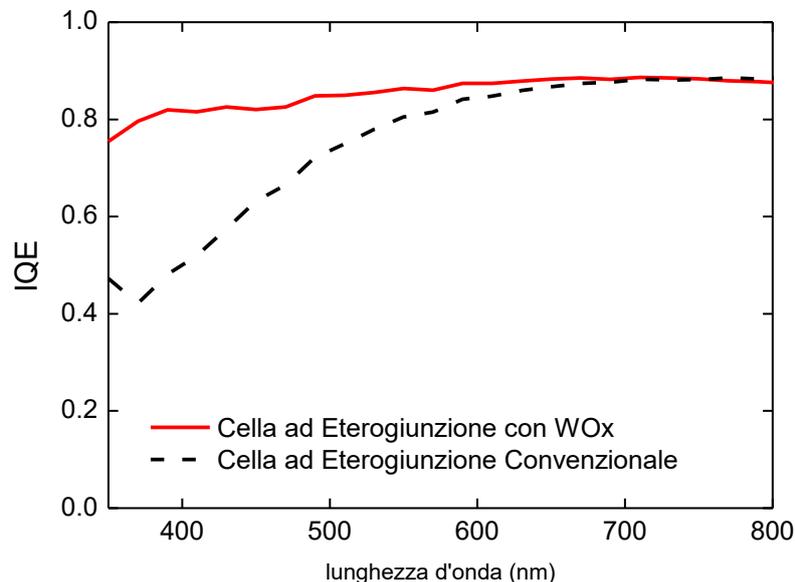


Figura 6. Confronto fra le Efficienze Quantiche Interne di due celle con diverso emitter.

In generale si può concludere che l'impiego dello sputtering per la deposizione di film di WO<sub>x</sub> in eterostrutture basate su silicio cristallino passivato con SiO<sub>x</sub> risulta deleterio sia perché è responsabile di un degradamento della passivazione, sia perché i film di WO<sub>x</sub> ottenuti non sembrano presentare una funzione lavoro con valori sufficientemente elevati.

### 3 Conclusioni

In questo rapporto è stata studiata la possibilità di realizzare delle eterostrutture a base di silicio cristallino utilizzando come contatto selettivo uno strato di ossido non stechiometrico di WO<sub>x</sub> depositato mediante tecnica sputtering. Dopo una iniziale esplorazione dell'influenza dei parametri di deposizione sulla trasparenza dei film, sono stati individuati tre set di parametri in grado di produrre dei film soddisfacenti dal punto di vista ottico, con l'indicazione di un andamento dei valori di coefficiente di assorbimento e energy gap del materiale direttamente collegati alla pressione di lavoro. Sfortunatamente l'aumento di pressione riduce notevolmente la velocità di crescita dei film, obbligando a tempi di deposizione maggiori. Questo effetto costituisce un duplice svantaggio, sia rendendo meno conveniente il trasferimento a livello industriale di questo tipo di tecnica, sia perché la prolungata esposizione dei substrati al plasma, sia in termini di bombardamento ionico che di illuminazione UV, produce effetti deleteri sui campioni in termini di passivazione superficiale. Un trattamento termico a 200°C non è sfortunatamente sufficiente per ottenere un recupero completo della passivazione, come invece avviene di norma su wafer di silicio passivati con SiO<sub>x</sub> esposti a radiazione UV nel plasma per la deposizione di ITO via sputtering.

Le prime celle fotovoltaiche ad eterostruttura prodotte con i film di WO<sub>x</sub> depositati per sputtering hanno dato risultati deludenti, con basse tensioni di circuito aperto e problemi di trasporto evidenziate dai ridotti fill factor, affetti anche da S-Shape.

In generale si può concludere che l'impiego dello sputtering per la deposizione di film di WO<sub>x</sub> in eterostrutture basate su silicio cristallino passivato con SiO<sub>x</sub> presenta dei problemi di non facile soluzione, sia perché è responsabile di un degrado della passivazione, sia perché i film di WO<sub>x</sub> ottenuti non sembrano assumere una funzione lavoro con valori sufficientemente elevati, come sperato.

Sarebbe opportuno indagare la possibilità di produrre film di  $WO_x$  mediante sputtering riducendo al minimo il tempo di processo, mantenendo al tempo stesso una bassa eccitazione RF ed alta pressione, utilizzando un altro sistema di sputtering in cui la pressione di lavoro e la densità di potenza siano più facilmente modulabili, rispetto a quanto sperimentato nel sistema disponibile presso il DIET.

## 4 Riferimenti bibliografici

- 1] L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, G. De Cesare, M. Tucci, , Studio dei processi dei wafer di Silicio, report RdS/PAR2015/290.
- 2] 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.
- 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] L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, G. de Cesare, F. Menchini, P. Mangiapane, M. Tucci, Studio dei processi dei wafer di Silicio, report RdS/PAR2017/032.
- 5] M. Mews, A. Lemaire, L. Korte, "Sputtered Tungsten Oxide As Hole Contact for Silicon Heterojunction Solar Cells" *IEEE Journal of Photovoltaics*, Volume 7, Issue 5, pp. 1209-1215, September 2017.
- 6] K.U. Ritzauet al., "TCO work function related transport loss esat the a-Si:H/TCO-contact in SHJ solar cells", *Solar energy materials & Solar Cells* 131, pp. 9-13, 2014.
- 7] 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 and Solar Cells*, Volume 142, Pages 34-41, November 2015.
- 8] L. Serenelli, L. Martini, L. Imbimbo, R. Asquini, F. Menchini, M. Izzi, M. Tucci, *Appl. Surf. Sci.* 392 (2017) 430.
- 9] M. Vasilopoulou, A. Soultati, P. Argitis, T. Stergiopoulos, D. Davazoglou, "Fast recovery of the high work function of tungsten and molybdenum oxides via microwave exposure for efficient organic photovoltaics" *J. Physical Chemistry Letters*, 5 (11), pp 1871–1879, 2014.
- 10] I. Irfan, A. J. Turinske, Z. Bao, Y. Gao, "Work function recovery of air exposed molybdenum oxide thin films" *Applied Physical Letters*, Volume 101, 093305, Issue 9, August 2012.

## 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, tricamere 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.