



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di film di $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ e metodi di texturing di wafer di cSi e loro utilizzo in celle ad eterogiunzione di silicio

M.L. Addonizio, A. Spadoni, A. Antonaia, I. Usatii, E. Bobeico

SVILUPPO DI FILM DI $\text{IN}_2\text{O}_3\text{:H}$ E METODI DI TEXTURING DI WAFER DI cSI E LORO UTILIZZO IN CELLE AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO

M.L. Addonizio, A. Spadoni, A. Antonaia, I. Usatii, E. Bobeico
ENEA

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.2 Ottimizzazione del guadagno ottico in celle ad eterogiunzione di silicio: texturing del silicio e sviluppo di differenti tipologie di TCO

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 CELLE AD ETEROGIUNZIONE SU WAFER DI SILICIO TESTURIZZATI CON METODI DRY.	6
2.2 TCO A BASE DI $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$ UTILIZZATO IN CELLE AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO.....	9
3 CONCLUSIONI.....	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	14
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	14

Sommario

Wafer di silicio monocristallino di tipo-p sono stati testurizzati mediante tecnica RIE con l'obiettivo di ottimizzare effetto antiriflesso e confinamento ottico e, quindi, incrementare la densità di corrente ottenibile in dispositivi ad eterogiunzione Si cristallino/Si amorfo (SHJ). Il trattamento di dry etching ha prodotto una forte riduzione di riflessione ottica del wafer fino ad una riflettanza media del 4 %, una opportuna morfologia del texturing e wafer testurizzati aventi la stessa qualità elettronica del wafer di c-Si di riferimento (tempo di vita dei portatori confrontabili). Due differenti morfologie di texturing costituite da piccole formazioni piramidali e cavità "U type", entrambe fortemente promettenti per un efficace impiego in celle SHJ ad alta efficienza, sono state usate per la realizzazione di celle ad eterogiunzione. Idonei processi di passivazione delle superfici testurizzate, caratterizzate da elevata area superficiale, sono stati sviluppati per un ricoprimento conformale del wafer. Il lavoro di ottimizzazione, sia delle condizioni di deposizione dello strato passivante di silicio amorfo (diluizione in H₂, potenza) che degli spessori di a-Si e di TCO, ha mostrato che è possibile passivare efficacemente superfici di black silicon con a-Si:H. In particolare, lo spessore dello strato passivante è stato aumentato di un fattore circa tre, comparato alle superfici planari, per raggiungere una buona qualità di passivazione. Celle solari SHJ con black silicon sulla superficie frontale hanno dato una promettente efficienza del 13% ed un guadagno di corrente di ~3.3 mA/cm² rispetto ad una superficie flat.

Parallelamente sono stati sviluppati TCO innovativi a base di ossido di indio drogato idrogeno (In₂O₃:H), caratterizzati da alta mobilità (≥ 140 cm²/Vs), con l'obiettivo di migliorare la qualità dello strato antiriflettente e conduttore che copre il dispositivo SHJ. I film di IOH amorfi vengono cristallizzati a temperature moderate, attraverso un processo di cristallizzazione da fase solida, ottenendo grani di ~300 nm e con eccellenti proprietà di trasparenza e conducibilità. Film di IOH cristallini, depositati per RF sputtering a differenti condizioni di potenza e contenuto di H₂O, e strutture bilayers IO:H/ITO sono stati utilizzati come elettrodo frontale in dispositivi ad eterogiunzione di silicio e confrontati con l'ITO comunemente utilizzato in celle SHJ. I dispositivi utilizzando IOH presentano migliori prestazioni fotovoltaiche rispetto all'ITO e, in particolare, presentano l'atteso incremento di corrente fotogenerata sia per la migliore trasparenza dell'IOH nella regione spettrale NIR (effetto derivante dall'abbattimento dell'assorbimento da elettroni liberi) sia per un leggero abbattimento della riflettanza derivante da migliore matching ottico.

1 Introduzione

Le celle solari basate sulla tecnologia del silicio cristallino rappresentano circa il 90% del mercato fotovoltaico totale, nonostante l'elevato costo di produzione. Lo sforzo della ricerca negli ultimi anni è stato, pertanto, quello di migliorare il rapporto costi/prestazioni, a questo scopo le celle solari ad eterogiunzione di silicio (SHJ) hanno suscitato molto interesse e sono state riportate efficienze molto alte [1]. Il punto chiave per il miglioramento delle prestazioni è ottimizzare la raccolta di luce all'interno della regione attiva del dispositivo, in questo caso il substrato in silicio monocristallino, in modo da aumentare la densità di corrente ottenibile. È evidente, quindi, l'importanza di sviluppare nuove strategie volte ad aumentare la raccolta della luce solare sia attraverso la texturizzazione della superficie del wafer di silicio, che consente di ridurre le perdite per riflessione della radiazione solare e di incrementarne il cammino ottico nel dispositivo [2], sia ottimizzando la qualità dello strato antiriflettente e conduttore che copre il dispositivo, costituito da un ossido trasparente e conduttivo (TCO).

Il texturing dei wafer di silicio può essere realizzato attraverso metodi di dry-etching condotti mediante Reactive Ion Etching (RIE) in alternativa ai tradizionali metodi di wet-etching. Da anni vengono sviluppate strutture dette "black-silicon" costituite da scavi verticali ad aghi sulla superficie del silicio utilizzando miscele gassose fluorurate [3]. Purtroppo queste strutture non sono adatte per una efficace passivazione del silicio cristallino quando usate nella tecnologia delle celle SHJ, quindi lo sforzo della ricerca è stato quello di produrre strutture simili a quelle ottenute con i processi wet. L'integrazione di wafer di c-Si texturizzati mediante RIE in celle solari ha prodotto solo moderate efficienze di conversione [4], per effetto dell'elevata densità di difetti localizzati alla superficie del wafer che rappresentano centri di ricombinazione per le coppie elettrone-lacuna fotogenerate. A tale scopo si sono sviluppati processi RIE tunabili verso un ridotto danno superficiale. Infine diversi metodi di passivazione delle superfici sono stati sviluppati utilizzando a-Si o Al_2O_3 [5].

Nel corso delle precedenti annualità del progetto wafer di silicio monocristallino di tipo p sono stati texturizzati mediante processi dry, utilizzando plasmi di miscele gassose a base di CF_4/O_2 ed SF_6/O_2 , in un sistema RIE. L'ottimizzazione dei parametri di processo ha prodotto: i) una forte riduzione di riflessione ottica del wafer ($R < 5\%$), ii) una morfologia superficiale appropriata costituita da nano-piramidi e cavità "U-type" e iii) basso danneggiamento delle proprietà elettroniche del wafer texturizzato rispetto al cSi flat [6]. Alla luce di questi risultati il prosieguo delle attività è stato focalizzato sullo sviluppo di idonei processi di passivazione delle superfici texturizzate, caratterizzate da elevata area superficiale, e sulla realizzazione di dispositivi ad eterogiunzione. Sono state ottimizzate sia le condizioni di deposizione dello strato passivante di silicio amorfo (diluizione in H_2 , potenza) che degli spessori di a-Si e di TCO per un ricoprimento conformale del wafer texturizzato.

Relativamente agli studi volti al miglioramento degli elettrodi di raccolta, nella precedente annualità era stata sviluppata una nuova classe di TCO innovativo, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ (IO:H), ad alta mobilità [7] da usare sul lato frontale del dispositivo per garantire sia una efficace conduzione laterale dei portatori di carica generati nella cella che per ridurre le perdite per assorbimento ottico dentro lo strato di TCO. I film di IO:H erano stati depositati mediante sputtering RF ottimizzando i principali parametri di processo. In particolare, era stato studiato il ruolo delle pressioni parziali dei gas di processo (Ar e vapori di H_2O), al variare della potenza, sulle proprietà del materiale. Inoltre erano stati sviluppati opportuni trattamenti termici per indurre la cristallizzazione dei film amorfi prodotti con conseguente incremento della mobilità del portatore, ottenendo valori di mobilità fino a $140 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Nel prosieguo delle attività, alla luce delle ottime proprietà ottiche ed elettriche ottenute, i film di IOH sono stati utilizzati in celle ad eterogiunzione di silicio con wafer di tipo n in modo da mettere in relazione le proprietà del materiale con le prestazioni del dispositivo. Inoltre sono state sperimentate strutture bilayers IO:H/ITO, avendo quest'ultimo una più bassa resistenza di contatto con l'Ag, attraverso una opportuna ottimizzazione degli spessori degli strati. I differenti TCO (IO:H e IO:H/ITO) utilizzati in dispositivi SHJ sono stati confrontati con l'ITO allo scopo di valutare quale TCO è in grado di fornire le migliori prestazioni delle celle SHJ.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

L'attività di ricerca condotta è stata finalizzata alla massimizzazione del guadagno ottico in dispositivi ad eterogiunzione Si cristallino/Si amorfo con l'obiettivo di ottenere un abbattimento della frazione di luce riflessa ed il simultaneo incremento del cammino ottico nelle celle. In particolare: i) Wafer di silicio monocristallino di tipo-p sono stati testurizzati utilizzando la tecnica RIE producendo opportune morfologie superficiali del wafer di silicio esenti da danneggiamento indotto dai processi RIE, ii) TCO innovativi a base di ossido di indio drogato idrogeno ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$) caratterizzati da alta mobilità sono stati sviluppati con l'obiettivo di migliorare la qualità dello strato antiriflettente e conduttore che copre il dispositivo.

Sia i wafer di silicio testurizzati che film sottili di TCO a base di IOH sono stati utilizzati per la realizzazione di dispositivi ad eterogiunzione di silicio con l'obiettivo di valutarne l'influenza sui parametri fotovoltaici e stabilire il loro effetto sulle prestazioni delle celle SHJ.

2.1 Celle ad eterogiunzione su wafer di silicio testurizzati con metodi dry.

Wafer di silicio monocristallino di tipo-p sono stati testurizzati mediante dry etching. Il processo RIE, sviluppato ottimizzando i principali parametri di processo, ha consentito di ottenere una forte riduzione di riflessione ottica del wafer, da valori di riflettanza media del 39 % fino al 4 %, riduzione associata ad una opportuna morfologia del texturing e ad un basso danneggiamento delle proprietà elettroniche del wafer [8]. Dopo trattamento con RIE la misura delle proprietà di scattering ottico delle superfici e del tempo di vita dei portatori (τ_{eff}) sono state utilizzate per valutare la buona qualità dei wafer di Si testurizzati prima del loro utilizzo nella realizzazione di celle PV.

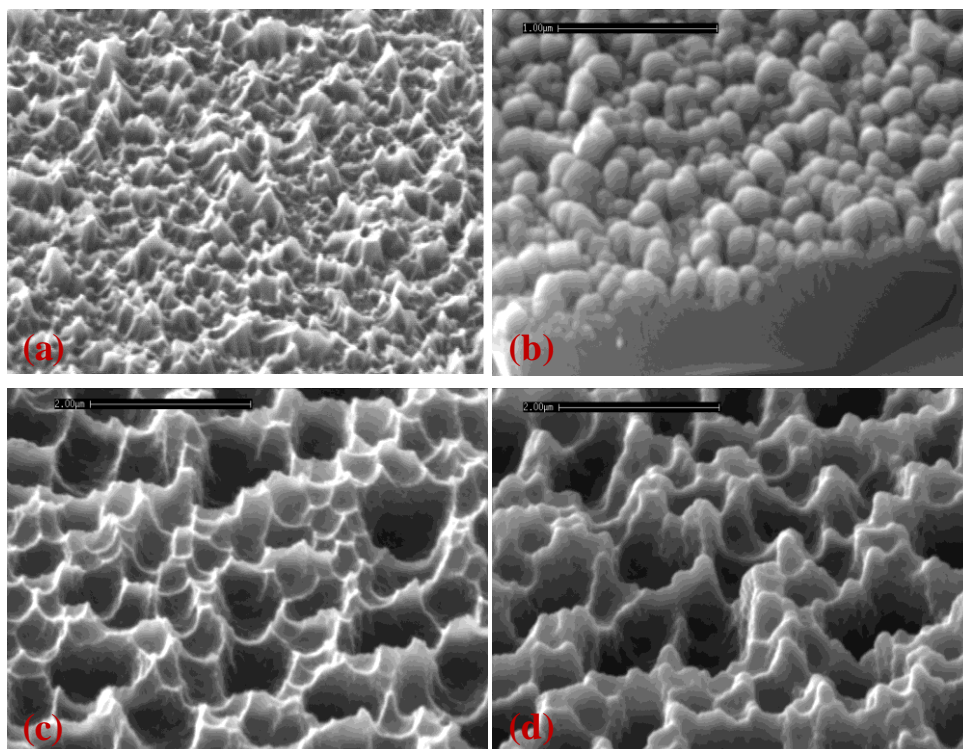


Figura 1. Immagini SEM della morfologia superficiale di wafer di silicio testurizzati mediante RIE : a) e c) struttura piramidale e struttura a cavità, rispettivamente; b) e d) morfologia delle celle ad eterogiunzione realizzate su struttura piramidale e struttura a cavità rispettivamente.

La morfologia ottenuta è risultata dipendente dal tipo di miscela gassosa utilizzata: piccole formazioni piramidali con miscele gassose a base di CF_4/O_2 e cavità "U type" di moderata profondità con SF_6/O_2 . Entrambe le strutture sono fortemente promettenti per un efficace impiego in celle SHJ ad alta efficienza.

La morfologia di entrambe le superfici testurizzate, analizzata mediante SEM, è mostrata in Fig. 1, dove è apprezzabile che entrambe le superfici presentano una testurizzazione di tipo random. Le strutture di forma piramidale, mostrate in Fig. 1a, hanno dimensioni dei particolari che rientrano nel range sub-micrometrico di circa 0.1 micron, rugosità RMS di circa 40 nm con un incremento dell'area superficiale rispetto al campione flat (ΔA) del 60 %.

In Fig. 1c è mostrata la morfologia di superfici costituite da cavità a forma di "U" in cui le asperità superficiali presenti dopo il trattamento RIE sono state rimosse o modificate mediante attacco chimico acido con lo scopo di renderle più adatte al successivo processo di passivazione. Dopo etching le cavità hanno dimensioni medie di circa 1 μm , hanno una profondità massima di 300 nm con una rugosità RMS di circa 190 nm, con un incremento dell'area superficiale del 69 % rispetto ad un substrato flat. Inoltre, esse mostrano un'ampia curvatura alla base, fatto questo estremamente positivo in quanto offre maggiori possibilità di ottenere un ricoprimento conformale negli step successivi di deposizione dello strato passivante di silicio amorfo nella realizzazione della cella ad eterogiunzione.

Le superfici testurizzate costituite da piccole piramidi hanno un valore del tempo di vita dei portatori (τ_{eff}) intorno a 240 μsec , mentre le superfici costituite da cavità hanno un valore di τ_{eff} intorno a 950 μsec , confrontabile alla τ_{eff} iniziale del wafer di silicio cristallino.

Wafer di cSi testurizzati con tecnica RIE, aventi differente morfologia (come mostrato nella Fig. 1a e 1c) sono stati usati per la realizzazione di celle ad eterogiunzione. Sia la passivazione che la deposizione dello strato drogato è stata fatta mediante tecnica PECVD. Per la passivazione della superficie è stato usato silicio amorfo idrogenato intrinseco (a-Si:H) su entrambi i lati del wafer. Prima della passivazione la superficie del wafer è trattata con una soluzione diluita di HF, che ha una duplice funzione, sia di rimozione dell'ossido nativo che la creazione di una superficie del wafer con idrogeno-terminale per ridurre la densità degli stati all'interfaccia. L'a-Si:H è stato depositato con plasma di SiH₄ diluito in H₂, utilizzando differenti rapporti di diluizione, ad una potenza RF di 4 W, alla pressione di 0.4 Torr ed alla temperatura di 150°C. La durata del processo è stata ottimizzata per uno spessore finale di 20 nm sul front e 10 nm sul back della cella. Come strati drogati sono stati utilizzati n-SiO_x di differente spessore sul front della cella ed MoO_x sul back. La struttura del dispositivo è la seguente: Al/ITO/n-SiO_x/a-Si:H/textured cSi(p)/a-Si:H/MoO_x/Al.

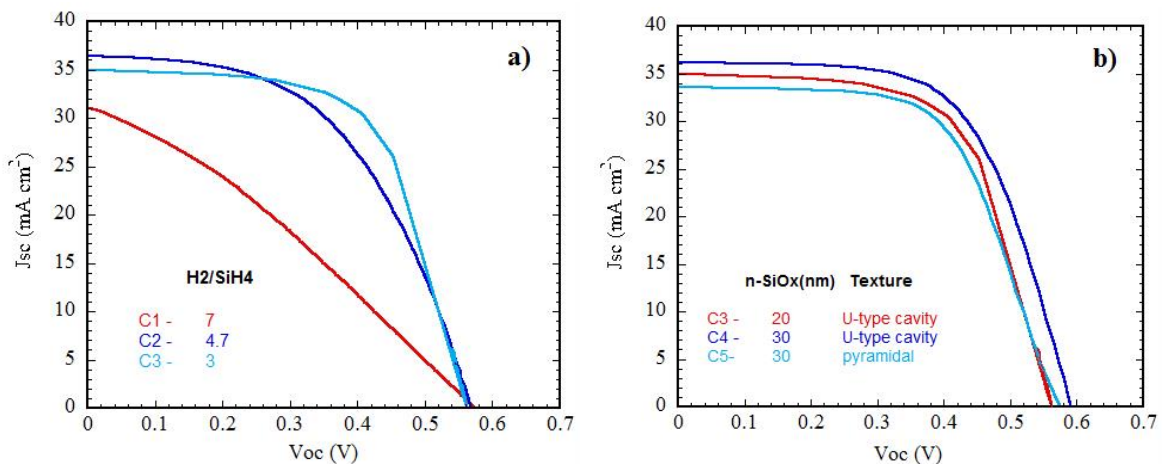


Figura 2. Curve IV di celle ad eterogiunzione ottenute con: a) differenti rapporti di diluizione di idrogeno nella deposizione dello strato passivante e b) differente spessore dello strato drogato di n-SiO_x su wafer di cSi aventi differente tipo di testurizzazione. Le celle di area 1 cm^2 sono misurate ad AM 1.5.

Le immagini SEM dei dispositivi finali realizzati su black silicon sono mostrate nelle Fig. 1b ed 1d per le due differenti texture. Per le celle su cavità U-type appare un ricoprimento abbastanza conformale delle nanostrutture di silicio, mentre per le celle su strutture piramidali è visibile una bassa conformalità del deposito il cui spessore è molto più alto sulla sommità delle piramidi.

Nella Fig. 2a sono riportate le curve IV di dispositivi ottenuti utilizzando per la deposizione dello strato passivante di a-Si:H una miscela H₂/SiH₄ a differenti rapporti di diluizione. All'aumentare della diluizione di

idrogeno le caratteristiche IV delle celle peggiorano (vedi Tab. 1), in particolare il Fill factor e la Jsc, indicando che la diminuzione della velocità di crescita a più alte diluizioni promuove un ordine maggiore e favorisce una sfavorevole crescita epitassiale. I risultati migliori sono ottenuti a diluizione di H2 più bassa indicando una migliore qualità dell'interfaccia. Nella Fig. 2b sono confrontate le curve IV di dispositivi ottenuti con un rapporto di diluizione H2/SiH4 pari a 3 con un differente spessore dello strato drogato di n-SiOx. L'aumento di spessore ha un effetto positivo sul miglioramento della Voc (vedi Tab. 1), il cui valore raggiunge circa 600 mV, indicando una minore ricombinazione all'interfaccia. Il valore della Voc ottenuto è, tuttavia, notevolmente più basso rispetto alle celle SHJ su wafer flat, il che è dovuto probabilmente a più fattori. Infatti, l'elevata area superficiale del black silicon, i difetti derivanti dal processo di texturing e l'aumento del drogaggio dell'emitter, aumento prodotto da superfici nanostrutturate e che determina aumento di ricombinazione Auger, sono tre fattori che favoriscono la ricombinazione superficiale con conseguente diminuzione della Voc.

Tabella.1 Condizioni di processo e caratteristiche IV di celle solari realizzate su black Silicon (BS) con differente nanotexture e misurate ad AM 1.5.

Camp	Struttura BS	H2/SiH4	Spessore n-SiOx (nm)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
C1	U-type cavity	7	20	575	31.2	30.7	5.5
C2	U-type cavity	4.7	20	567	36.5	51.5	10.7
C3	U-type cavity	3	20	565	34.9	64	12.6
C4	U-type cavity	3	30	590	35.9	61.7	13.1
C5	pyramidal	3	30	577	33.5	60.9	11.8

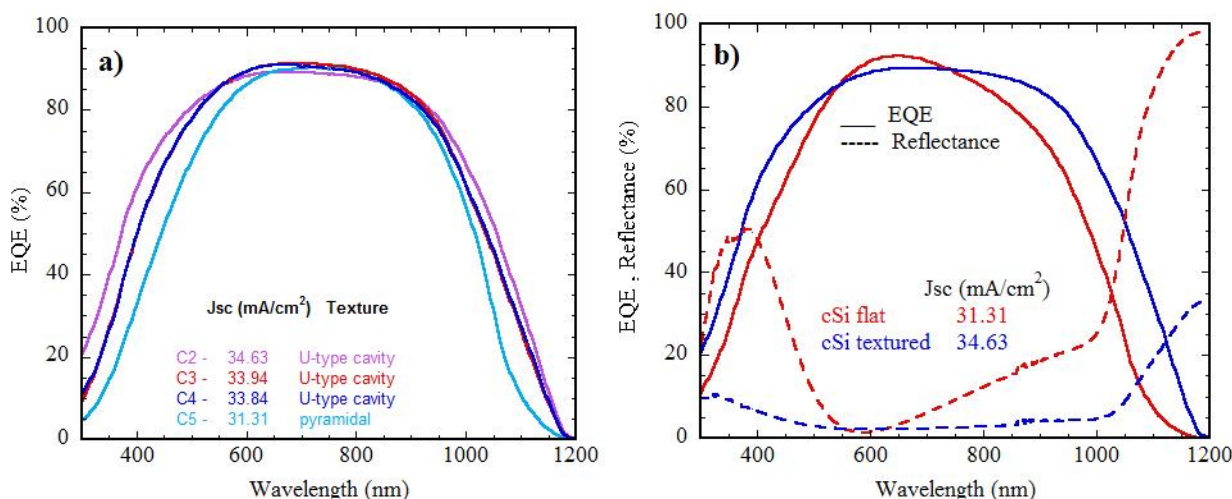


Figura 3. (a) curve di efficienza quantica di celle ad eterogiunzione su black silicon a differenti condizioni di deposizione dello strato passivante (vedi Tab.1), (b) Confronto delle curve di efficienza quantica e di riflettanza di dispositivi ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si realizzati su wafer di silicio flat e dry textured (Black Silicon).

Per gli stessi dispositivi le curve di efficienza quantica sono confrontate nella Fig.3a. Una diminuzione della risposta nel blu si osserva al diminuire della diluizione di H2 nella deposizione dello strato di a-Si:H, questo effetto è ancora più rilevante con superfici a struttura piramidale. Una possibile ragione di questa diminuzione può essere l'aumentata ricombinazione dei portatori nella regione nanoporosa a contatto con la superficie del black silicon. Un'altra possibile ragione potrebbe essere l'assorbimento parassita (per effetto light trapping) negli strati di inversione, i quali costituiscono un volume più grande negli assorbitori

nanotesturizzati a causa dell'inglobamento di spike di cSi dentro strati di n-SiOx. L'effetto finale consisterebbe in un peggioramento della raccolta di portatori minoritari da questa regione.

Il confronto dell'efficienza quantica tra una superficie nanostrutturata con metodi di dry etching ed una superficie planare è ben evidente nella Fig. 3b, dove è apprezzabile un guadagno di corrente > di 3.3 mA/cm² di una superficie con cavità U-type rispetto ad una flat. Il guadagno è sull'intero spettro ed è addebitabile sia al forte effetto di light-trapping della struttura nanostrutturata per lunghezze d'onda al di sopra dei 700 nm sia alla bassa riflettanza della struttura testurizzata (effetto antiriflesso) nell'intero spettro.

La sperimentazione condotta ha mostrato che è possibile passivare superfici di black silicon con a-Si:H, dove lo spessore dello strato passivante è stato aumentato di un fattore circa tre, comparato alle superfici planari, per raggiungere un'alta qualità di passivazione. Le superfici di black silicon hanno mostrato una tendenza simile alle superfici di cSi(100) nel favorire crescita epitassiale. Celle solari SHJ con black silicon sulla superficie frontale hanno dato una promettente efficienza del 13% ed un guadagno di corrente di ~3.3 mA/cm² rispetto ad una superficie flat. In confronto con lo stato dell'arte delle celle solari ad eterogiunzione, i presenti risultati, sebbene non ancora soddisfacenti, sono molto promettenti ed ulteriore sperimentazione è ancora necessaria.

2.2 TCO a base di In₂O₃:H utilizzato in celle ad eterogiunzione di silicio.

Le celle SHJ richiedono l'uso di uno strato di TCO sul lato frontale per garantire una efficace conduzione laterale dei portatori di carica generati nella cella. Il TCO, quindi, svolge la duplice funzione sia di contatto elettrico che di strato antiriflesso e le sue proprietà elettriche ed ottiche sono determinanti al fine di ottenere dispositivi ad alta efficienza. Nella scorsa annualità è stata sviluppata una nuova classe di TCO innovativi ad alta mobilità a base di ossido di indio drogato idrogeno (IO:H) per migliorare le caratteristiche elettriche dei TCO attualmente utilizzati (ITO, ZnO:Al) [7, 8].

Film di IOH con proprietà ottiche, elettriche e strutturali ottimizzate per l'uso in celle SHJ sono stati ottenuti attraverso due fasi: nella prima viene depositato un film amorfo ma conduttivo mediante rf sputtering partendo da un target ceramico di In₂O₃ e utilizzando un plasma formato da Argon e vapor d'acqua, la cui percentuale immessa è opportunamente calibrata (esiste, infatti, un range di pressioni parziali del vapor d'acqua, dipendente dalla potenza utilizzata, in cui il film cresce amorfo); nella seconda fase si realizza la cristallizzazione in fase solida (*Solid Phase Crystallization*) del film di IOH amorfo mediante annealing in vuoto a temperature superiori a 150°C. I film di IOH cristallini hanno una mobilità ≥ di 140 cm²/Vs. L'alta mobilità ottenuta è associata a due fattori: i) il vapor d'acqua introdotto durante lo sputtering agisce come una sorgente di donori idrogeno minimizzando lo scattering da impurezze neutre; ii) il vapor d'acqua produce una struttura amorfa piuttosto che policristallina e, nel trattamento di annealing post-deposizione, si ha una cristallizzazione in fase solida con grani di dimensioni fino a 300 nm con bordi di grano rilassati e quindi meno difettati. Le proprietà ottimali dei film di IOH dopo annealing sono state selezionate come miglior compromesso tra trasparenza, conducibilità e proprietà di trasporto elettrico, essendo queste proprietà non indipendenti. Inoltre sono state realizzate anche strutture bilayers IO:H/ITO, avendo quest'ultimo una più bassa resistenza di contatto con l'Ag, perseguendo una opportuna ottimizzazione degli spessori dei due strati.

Film di IOH e strutture bilayers di spessori compresi tra 75 e 80 nm sono stati utilizzati per la realizzazione di celle ad eterogiunzione di silicio in modo da mettere in relazione le proprietà del materiale TCO con le prestazioni del dispositivo. Le celle, fabbricate su wafer di cSi di tipo n, hanno la seguente struttura: Ag/Pd-Ti/TCO/p-SiOx/i-aSi/cSi(n)/i-aSi/n-SiOx/TCO/Pd-Ti/Ag. Dispositivi realizzati con griglia di raccolta in Al anziché in Ag si degradavano molto velocemente.

Poiché alle differenti potenze RF di deposizione dell'IOH esiste un contenuto di vapor d'acqua introdotto in camera in cui il film cresce amorfo e che, dopo cristallizzazione, presenta alte mobilità, dall'analisi della Fig. 4, che riporta la variazione della mobilità al variare del contenuto di H₂O introdotto in camera, è evidente che a potenza RF più elevata il valore più alto di mobilità si ottiene a contenuti di pH₂O più elevati.

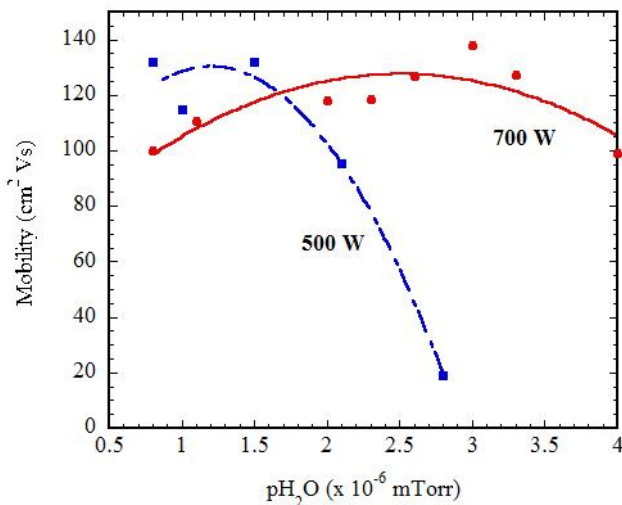


Figura 4. Variazione della mobilità di film depositati a 500 W e 700 W al variare della pressione di pH₂O introdotta in camera, dopo annealing post-deposizione a 170°C/30 min.

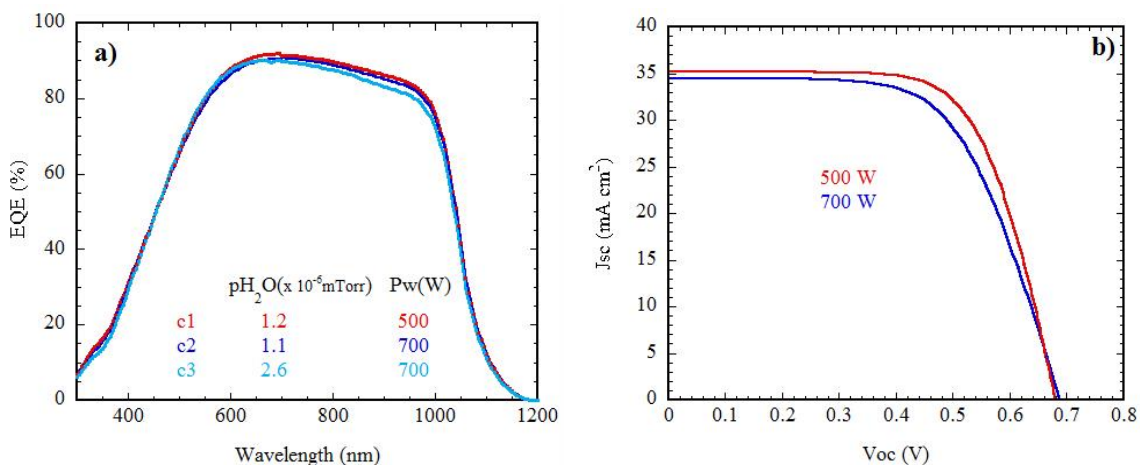


Figura 5. (a) Curve di efficienza quantica di celle ad eterogiunzione di silicio con elettrodo frontale di IOH a differenti condizioni di deposizione, (b) caratteristiche IV di film di celle con IOH depositati a basso ed alto contenuto di H₂O, a potenza di 500 e 700 W rispettivamente.

Per testare il ruolo della potenza RF e del contenuto di H₂O dei film di IOH sulle proprietà dei dispositivi, film di IOH depositati a 500 W e a 700 W con contenuti di pH₂O pari a 1.2 e 2.5 x 10⁻⁶ mTorr rispettivamente sono stati utilizzati per la realizzazione di dispositivi SHJ. In Fig. 5a è mostrato l'effetto delle differenti condizioni di potenza e di pH₂O sulla corrente fotogenerata dal dispositivo. Il dispositivo con IOH a 700W ed alto contenuto di H₂O mostra una minore fotogenerazione di corrente a lunghezze d'onda > di 600 nm, mentre a bassi contenuti di H₂O la potenza ha bassa influenza sulla corrente generata dal dispositivo, indicando che il parametro critico è il contenuto di H₂O introdotto in camera che viene a contatto con la parte attiva della cella. La caratteristica IV mostrata in Fig. 5b conferma che il FF della cella, con film di IOH depositato a 700W ed a più alto contenuto di H₂O, è più basso. Questo dovrebbe far ipotizzare una minore qualità dell'interfaccia prevalentemente dovuta alla contaminazione da H₂O dello strato drogato p-SiOx.

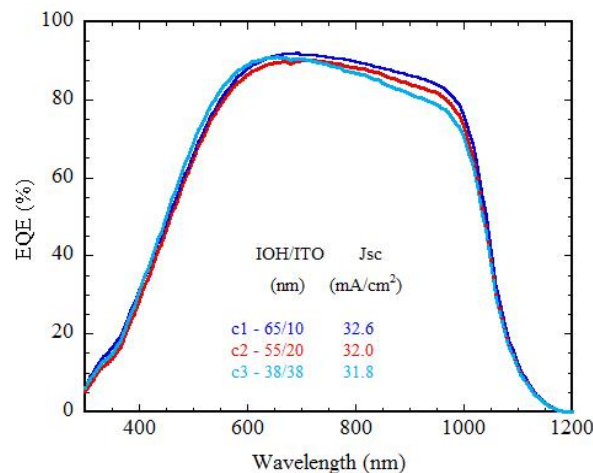


Figura 6. Efficienza quantica di bilayers IOH/ITO con differenti spessori degli strati. I film di IOH sono depositati a 500W e 1.2×10^{-6} mTorr.

Utilizzando film di IOH depositati a 500 W e basso pH₂O sono stati preparati bilayers IOH/ITO a costante spessore complessivo e con differente spessore di ITO. L'efficienza quantica misurata sui dispositivi è riportata nella Fig. 6. Si osserva che, all'aumentare dello spessore di ITO, nella regione rossa dello spettro la corrente fotogenerata diminuisce per effetto del più forte assorbimento da elettroni liberi (FCA) nell'ITO (l'ITO, a parità del valore di conducibilità, ha densità di portatori più alta e mobilità più bassa rispetto all'IOH).

Infine, film di IO:H sono stati utilizzati come elettrodo frontale in dispositivi SHJ e confrontati con l'ITO allo scopo di valutarne l'influenza sui parametri fotovoltaici e stabilire quale TCO è in grado di fornire le migliori prestazioni delle celle SHJ.

Nelle celle ad eterogiunzione le perdite ottiche sono legate alla riflessione all'interfaccia frontale TCO/p-SiO_x ed all'assorbimento all'interno dello strato di TCO. Sebbene le perdite per riflessione possono essere ridotte con strutture testurizzate, un TCO ad alta mobilità con appropriati valori di n e k può ridurre entrambe le perdite ottiche. Come si può apprezzare nella Fig. 7a, nella regione Vis-NIR al di sopra dei 600 nm, k aumenta mentre n diminuisce per effetto dell'assorbimento dei portatori liberi sia per l'ITO che per l'IOH. Questa variazione è meno intensa per l'IOH *annealed* policristallino rispetto all'ITO ed all'IOH *as grown* amorfo in quanto l'effetto dell'assorbimento da elettroni liberi è stato fortemente ridotto dal decremento della densità dei portatori di carica e dall'aumento della mobilità. Ne consegue che l'indice di rifrazione n dell'IOH cristallino è più alto rispetto a quello dell'ITO dai 500nm fino al NIR e la differenza tra gli indici aumenta con l'aumentare della lunghezza d'onda. I valori di k sono più alti per l'ITO nella regione NIR dello spettro e questo è in accordo con l'assorbanza misurata otticamente (vedi Fig. 7b). Nella stessa figura si osserva che l'IOH cristallino ha una trasparenza maggiore nella intera regione blu dello spettro ed un assorbimento più basso nell'intero range spettrale dovuto ad una più bassa densità di portatori liberi. Ne consegue che l'utilizzo dell'IOH in sostituzione dell'ITO potrebbe apportare due benefici effetti sul guadagno ottico del dispositivo: miglior effetto antiriflesso (n più adatto al matching ottico) e minore assorbimento da elettroni liberi (k più basso). Nella Fig. 8a sono riportati gli spettri dell'efficienza quantica esterna (EQE) e della riflettanza delle celle e le curve calcolate dell'efficienza quantica interna (IQE). L'andamento della riflettanza spettrale è fortemente determinato dall'effetto di interferenza ottica nella struttura aria/TCO/p-SiO_x. Un TCO di circa 75 nm determina un minimo di riflettanza intorno ai 600 nm. A lunghezze d'onda superiori le proprietà antiriflesso diminuiscono e la riflettanza aumenta significativamente.

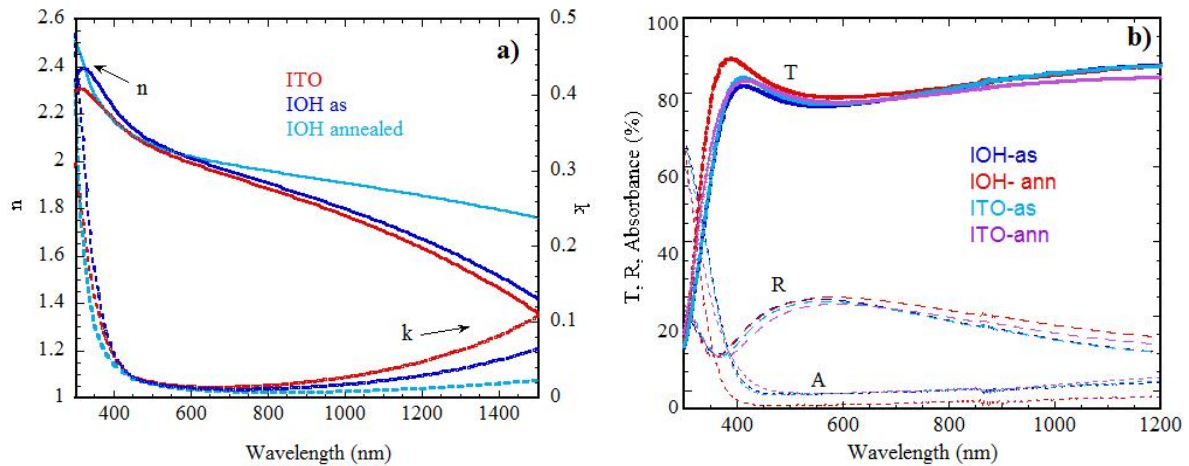


Figura 7. (a) Variazione dell'indice di rifrazione(n) e del coefficiente di estinzione(k) di un film di IOH prima e dopo annealing, a confronto è riportata la curva dell'ITO; (b) Confronto dell'andamento della trasmittanza, riflettanza e assorbimento di film di IOH e di ITO prima e dopo annealing.

Nella Fig. 8a si nota che la cella contenente IOH cristallino ha più bassa riflettanza e più alti valori dell'EQE nelle regioni visibile e NIR (>600nm) comparata alla cella contenente ITO. Viceversa, gli andamenti degli spettri IQE sono pressoché sovrapponibili, il che sta ad indicare che il guadagno di corrente ottenuto con l'IOH è tutto da attribuire a migliore effetto antiriflesso e minore assorbimento dello strato IOH. L'assorbimento e la riflessione sono egualmente importanti nel migliorare la J_{sc} di queste celle. Tuttavia, il risultato sperimentale mostrato in Fig. 8a dà testimonianza di un guadagno molto modesto in termini di incremento della IQE (e della corrispettiva J_{sc}) quando l'IOH sostituisce l'ITO, cioè non tutto il guadagno ottico pronosticato si traduce in guadagno di corrente del dispositivo. Con riferimento alla Fig. 8b, possiamo dichiarare che, oltre al previsto incremento della J_{sc} , il dispositivo con IOH mostra anche un Fill Factor più elevato e quindi un'efficienza più alta.

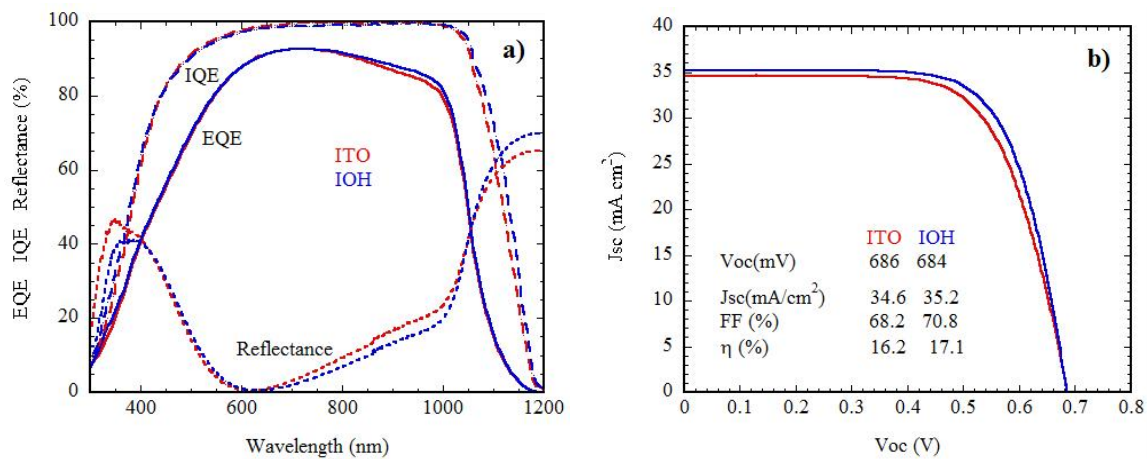


Figura 8. (a) Spettri di efficienza quantica esterna (EQE), interna (IQE) e riflettanza delle celle di dispositivi SHJ utilizzando come TCO film di IOH ed ITO e (b) caratteristiche IV delle stesse celle.

L'effetto delle caratteristiche di due differenti tipologie di TCO (ITO e IOH) sulla corrente fotogenerata in un dispositivo ad eterogiunzione e sulle sue performance elettriche sono stati valutati. In conclusione, film di IOH di spessore e proprietà ottiche ed elettriche accuratamente ottimizzate possono essere utilmente utilizzati in sostituzione dell'ITO convenzionalmente utilizzato nei dispositivi ad eterogiunzione.

3 Conclusioni

L'attività di ricerca condotta, in linea con i risultati della precedente annualità, è stata finalizzata alla massimizzazione del guadagno ottico in dispositivi ad eterogiunzione Si cristallino/Si amorfo sia attraverso lo sviluppo di processi di testurizzazione mediante processi di dry etching di wafer di silicio sia attraverso lo sviluppo di TCO innovativi a base di ossido di indio drogato idrogeno ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$) caratterizzati da alta mobilità con l'obiettivo di migliorare la qualità dell'elettrodo frontale del dispositivo ed il loro utilizzo in dispositivi ad eterogiunzione Si cristallino/Si amorfo.

Wafer di silicio monocristallino di tipo-p sono stati testurizzati mediante tecnica RIE con l'obiettivo di realizzare morfologie superficiali con caratteristiche idonee che consentissero di ottenere una forte riduzione della riflessione ottica del wafer. Il trattamento di dry etching ha prodotto una forte riduzione di riflessione ottica del wafer da valori di riflettanza media del 39 % fino ad una riflettanza del 4 %, una opportuna morfologia del texturing e wafer testurizzati aventi la stessa qualità elettronica del wafer di c-Si di riferimento (tempo di vita dei portatori confrontabili). Due differenti morfologie di texturing, dipendenti dal tipo di miscela gassosa utilizzata, costituite da piccole formazioni piramidali con miscele gassose a base di CF_4/O_2 e cavità "U type" di moderata profondità con SF_6/O_2 , entrambe fortemente promettenti per un efficace impiego in celle SHJ ad alta efficienza, sono state usate per la realizzazione di celle ad eterogiunzione. Idonei processi di passivazione delle superfici testurizzate, caratterizzate da elevata area superficiale, sono stati sviluppati per un ricoprimento conformale del wafer. L'ottimizzazione sia delle condizioni di deposizione dello strato passivante di silicio amorfo (diluizione in H_2 , potenza) che lo spessore di a-Si e di TCO ha mostrato che è possibile passivare superfici di black silicon con a-Si:H, dove lo spessore dello strato passivante è stato aumentato di un fattore circa tre, comparato alle superfici planari, per raggiungere una buona qualità di passivazione. Celle solari SHJ con black silicon sulla superficie frontale hanno dato una promettente efficienza del 13% ed un guadagno di corrente di $\sim 3.3 \text{ mA/cm}^2$ rispetto ad una superficie flat.

Sono stati sviluppati TCO innovativi a base di ossido di indio drogato idrogeno ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$) caratterizzati da alta mobilità ($\geq 140 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) con l'obiettivo di migliorare, rispetto ad altri TCO attualmente in uso (ITO, AZO) la qualità dello strato antiriflettente e conduttore che copre il dispositivo SHJ. I film di IOH amorfi, depositati per sputtering vengono cristallizzati a temperature moderate, compatibili con la salvaguardia dei materiali sottostanti del dispositivo, attraverso un processo di cristallizzazione da fase solida ottenendo grani di $\sim 300 \text{ nm}$ con bordi di grano rilassati e quindi meno difettati. Film di IOH cristallini, con eccellenti proprietà di trasparenza e conducibilità, depositati a differenti condizioni di potenza e contenuto di H_2O insieme a strutture bilayers IO:H/ITO sono stati utilizzati come elettrodo frontale in dispositivi ad eterogiunzione di silicio e confrontati con l'ITO comunemente utilizzato in celle SHJ. I dispositivi utilizzando IOH presentano migliori prestazioni fotovoltaiche rispetto all'ITO e, in particolare, in termini di correnti fotogenerate per la sua migliore trasparenza nella regione spettrale NIR (effetto derivante dall'abbattimento dell'assorbimento da elettroni liberi) ed un migliore comportamento da strato antiriflesso (derivante da migliore matching ottico) con conseguente maggiore ingresso di luce nel dispositivo.

In conclusione, si può affermare che il lavoro svolto, sia nello sviluppo di metodi di dry-texturing di wafer di silicio, sia nello sviluppo di TCO innovativi ad alta mobilità del portatore e la loro utilizzazione in dispositivi ad eterogiunzione di silicio è pienamente in linea con le previsioni iniziali e che gli obiettivi previsti sono stati ampiamente raggiunti.

4 Riferimenti bibliografici

1. K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K., 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%, *Nature Energy* volume 2, Article number: 17032 (2017) <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.32>
2. D. Iencinella, E. Centurioni, R. Rizzoli, F. Zignani, An optimized texturing process for silicon solar cell substrates using TMAH, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 87 (2005) 725–732.
3. H. Jansen, M. de Boer, R. Legtenberg, M. Elwenspoek, The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 5 (1995) 115-120.
4. R.S. Davidsen, H. Li, A. To, X. Wang, A. Han, J. An, J. Colwell, C. Chan, A. Wenham, M.S. Schmidt, A. Boisen, O. Hansen, S. Wenham, A. Barnett, Black silicon laser-doped selective emitter solar cell with 18.1% efficiency, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 144 (2016) 740–747.
5. Beniamino Iandolo, Maksym Plakhotnyuk, Maria Gaudig, Rasmus S. Davidsen, Dominik Lausch, Ole Hansen, Dry Etch Black Silicon with Low Surface Damage: Effect of Low Capacitively Coupled Plasma Power, *Proceedings of 33rd EUPVSEC, Amsterdam 2017*, 841-843.
6. M.L. Addonizio, A. Antonaia, L. Fusco, Plasma etched c-Si wafer with proper pyramid-like nanostructures for photovoltaic applications, *Applied Surface Science* 467–468 (2019) 143–150.
7. T. Koida, H. Fujiwara, M. Kondo, Hydrogen-doped In₂O₃ as high-mobility transparent conductive oxide, *Japanese Journal of Applied Physics* 46 (2007) L685–L687.
8. M.L. Addonizio, A. Spadoni, L. Fusco, A. Antonaia, Ottimizzazione del guadagno ottico in celle ad eterogiunzione di silicio mediante sviluppo di TCO e metodi di texturing innovativi, Report RdS/PAR2017/014.

5 Abbreviazioni ed acronimi

SHJ: Silicon Hetero-Junction

RIE: Reactive Ion Etching (Etching ionico reattivo)

SEM: Scanning Electron Microscopy (Microscopia elettronica a scansione)

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

TCO: Transparent Conductive Oxide (ossido trasparente e conduttivo)

ITO: In₂O₃:Sn (ossido di indio drogato stagno)

SPC: Solid Phase Crystallization

IOH: In₂O₃:H (ossido di indio drogato idrogeno)

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

FCA: Free Carrier Absorption (Assorbimento da elettroni liberi)

CF₄: Tetrafluorometano

SF₆: Esafluoruro di zolfo

H₂/SiH₄: Idrogeno/silano