



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di materiali a film sottile per
contatti selettivi in celle solari ad
eterogiunzione di silicio

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



Università degli Studi
di Roma
"La Sapienza"

SVILUPPO DI MATERIALI A FILM SOTTILE PER CONTATTI SELETTIVI IN CELLE SOLARI AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO

L. Martini¹, F. Menchini², L. Serenelli², D. Caputo¹, M. Tucci², G. de Cesare¹

1 Università “La Sapienza” - Dipartimento di Ingegneria Elettronica

2 ENEA – TERIN-FSD-IIF

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package: Fotovoltaico Piano

Linea di attività LA2.3 - Celle solari ad alta efficienza: Sviluppo di materiali a film sottile per contatti selettivi in celle solari ad eterogiunzione di silicio

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “Sviluppo di materiali e processi a film sottile per contatti selettivi in celle solari ad eterogiunzione di silicio”

Responsabile scientifico ENEA: Mario Tucci

Responsabile scientifico Università di Roma “Sapienza”: Giampiero de Cesare

Indice

Sommario	4
1 Introduzione	5
2 Descrizione delle attività svolte e risultati.....	6
2.1 Ossidi e solfuri di metalli di transizione.....	6
2.1.1 MgO	7
2.1.2 ZnS	7
2.1.3 WO _x e ITO.....	10
2.2 Caratterizzazione del contatto ohmico con n-a-Si:H.....	11
2.3 Silicio-carbonio drogato p.....	12
2.3.1 Ottimizzazione e caratterizzazione del materiale	12
2.3.2 Realizzazione e caratterizzazione celle.....	15
3 Conclusioni	22
4 Riferimenti bibliografici	22
5 Appendice.....	24

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 TERIN-FSD-IIF del Centro ENEA Casaccia di Roma.

Il lavoro di sperimentazione descritto nel presente rapporto tecnico, relativo alla linea LA 2.3, è stato rivolto allo studio di contatti selettivi per celle ad eterogiunzione che coinvolgessero materiali diversi dal silicio amorfo idrogenato drogato, tipicamente utilizzato. Infatti se da un lato l'uso del silicio amorfo idrogenato è la chiave del successo delle celle ad eterogiunzione silicio amorfo/silicio cristallino, dall'altra esso rappresenta una limitazione. Il silicio amorfo infatti è caratterizzato da una gap ottica che assorbe parte della radiazione incidente prima che questa raggiunga l'assorbitore in silicio cristallino, senza contribuire alla fotocorrente del dispositivo. Inoltre sono altamente tossici i gas di processo, fosfina e diborano, utilizzati per il drogaggio dei film sottili amorfi.

Per ovviare ad uno o entrambi i problemi è possibile modificare i materiali amorfi affinché le loro gap siano le più ampie possibili, oppure sostituire i film amorfi con altri materiali. In questo rapporto verranno illustrati i risultati delle investigazioni su ossidi e solfuri di metalli di transizione, come l'ossido di magnesio, l'ossido di tungsteno e solfuro di zinco, come sostituti del silicio amorfo drogato. L'applicazione di strati ottimizzati di silicio-carbonio drogato di tipo p, più trasparente del silicio amorfo drogato p, in combinazione con uno strato passivante a base di subossido di silicio amorfo idrogenato ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$), riducendo l'assorbimento di luce parassita, ha portato ad ottenere una cella ad eterogiunzione di alta efficienza.

1 Introduzione

Le celle fotovoltaiche ad eterogiunzione silicio amorfo/silicio cristallino (a-Si:H/c-Si) sono ormai riconosciute come la via più efficiente per lo sviluppo del solare fotovoltaico piano. Esse sono celle in grado di garantire alte efficienze (quindi con alta densità di potenza) e coefficiente termico più basso, e quindi migliore, di quelle ad omogiunzione in silicio. Lo sviluppo di questo tipo di dispositivi prosegue dagli anni 80, quando la Sanyo ideò il concetto di cella HIT [1] in cui un sottile strato di silicio amorfo intrinseco produceva una eccellente passivazione superficiale del wafer di silicio cristallino. L'applicazione poi di silicio amorfo drogato di tipo p e di tipo n, grazie all'uso di gas quali fosfina e diborano, ricoperti di un ossido trasparente e conduttivo (TCO), consentiva l'estrazione selettiva dei portatori di carica. Ad oggi le efficienze raggiunte da questo tipo di dispositivi sono molto elevate [2], ma sono ancora limitate da alcuni fattori. In primo luogo c'è la limitazione della fotocorrente prodotta, dovuta all'assorbimento parassita degli strati di silicio amorfo, che con la sua gap di 1.7 eV assorbe parte della radiazione incidente prima che essa giunga allo strato assorbitore di silicio cristallino. In secondo luogo vi è una limitazione sul Fill Factor della cella, funzione di numerosi aspetti tra cui anche un possibile disallineamento delle bande energetiche nella struttura c-Si/a-Si:H/TCO [3]. Infine c'è un problema di tipo ambientale e di sicurezza: i gas utilizzati per il drogaggio, fosfina e diborano, sono altamente tossici, e la loro gestione in ambito di produzione comporta dei costi.

Pertanto gli argomenti attualmente trattati nella ricerca su questo tipo di celle riguarda la trasparenza degli strati frontali, l'ottimizzazione degli strati e la sostituzione degli strati di a-Si:H drogato con altri materiali che possano fungere da estrattori di carica prodotta nel silicio, ovvero dei contatti selettivi a base di ossidi e solfuri di metalli di transizione (TMO, TMS), i quali in versione sotto-stechiometrica hanno comportamento da semiconduttore drogato.

In passato sono già stati investigati alcuni tipi di questi materiali, come l'ossido di Molibdeno (MoOx) [4] e quello di Tungsteno (WOx) [5, 6] i quali grazie alla loro affinità elettronica e funzione lavoro possono comportarsi da estrattori di lacune per il silicio. Tutti questi materiali sono piuttosto trasparenti per cui, quando utilizzati in combinazione con il subossido di silicio amorfo idrogenato (a-SiOx:H) [7], costituiscono un contatto selettivo trasparente privo di droganti derivanti da gas tossici. Purtroppo ciascuno di essi, come già illustrato nei rapporti degli anni passati, ha ancora delle carenze, ed è per questo che l'investigazione sui TMO e sui TMS è in continua evoluzione.

In questo report verranno investigati il solfuro di zinco (ZnS) e l'ossido di Magnesio (MgO). Verranno inoltre aggiunti nuovi risultati sul l'ossido di tungsteno (WOx) depositato per sputtering con la particolarità di eseguire la successiva deposizione di ossido di indio drogato stagno (ITO) nello stesso impianto di deposizione, così da evitare l'esposizione all'aria del WOx per non degradarlo. Infine, considerato il ruolo del contatto di base sul silicio cristallino di tipo n illustrato in [3], verrà verificata la bontà del contatto di base ITO/n-a-Si:H/a-SiOx:H/n-c-Si secondo la metodologia sviluppata in ENEA Casaccia, e verrà ottimizzato ed applicato il film di silicio-carbonio drogato di tipo p, (p) a-SiC, per la realizzazione di una cella ad eterogiunzione caratterizzata da un emitter più trasparente.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Ossidi e solfuri di metalli di transizione

I materiali di questa classe sono particolarmente interessanti per le eterogiunzioni su silicio, grazie alla loro trasparenza, alla relativa facilità di deposizione ed alle caratteristiche elettroniche. Queste proprietà li rendono utili come estrattori di carica nei confronti del silicio. In Figura 1 è illustrato uno schema in cui la bandgap del silicio messa in relazione con quella di diversi TMO e TMS.

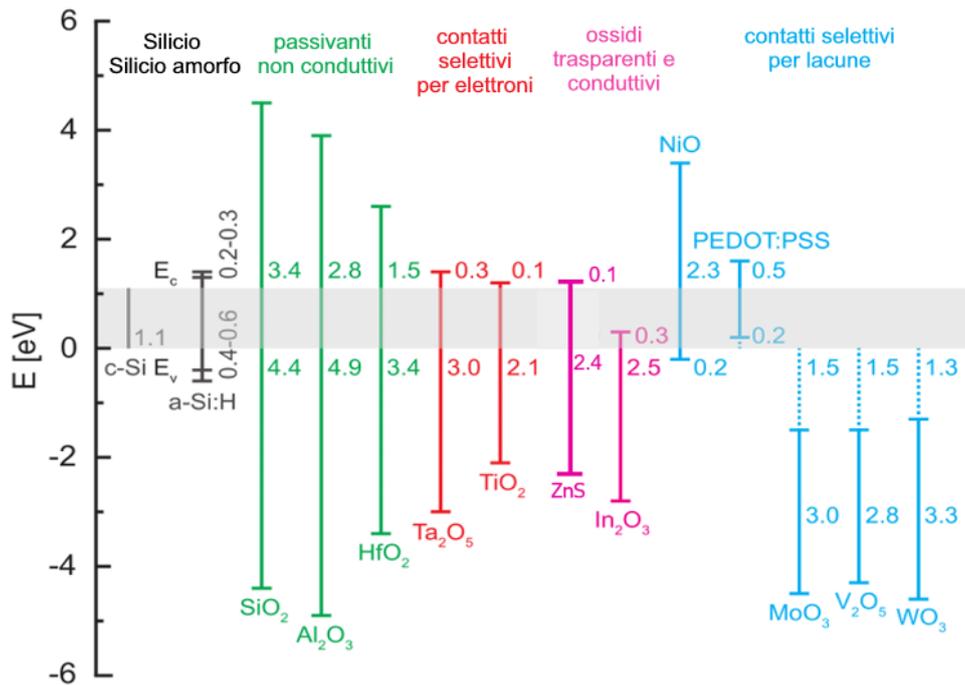


Figura 1. Schema raffigurante le gap di molti TMO e TMS e i relativi offset rispetto alla gap del silicio cristallino.

Come si vede dalla Figura 1, in linea di principio, il solfuro di Zinco (ZnS) potrebbe fungere da contatto selettivo per gli elettroni, così come anche l'ossido di Magnesio (MgO), non illustrato in figura, con la sua energy gap di 5.9 eV ed affinità elettronica di 4.1 eV; invece l'ossido di Tungsteno (WOx), in virtù della sua affinità elettronica al di sotto della banda di valenza del silicio, può estrarre le lacune, al pari del MoOx [4]. Questi materiali possono essere depositati in vari modi. In questo report verranno illustrati i risultati delle prove di evaporazione termica di MgO e ZnS. Per il film di WOx è stata tentata in passato la deposizione mediante evaporazione termica [6] così come quella mediante sputtering [5]. Questa ultima tecnica ha dato risultati deludenti, sebbene sia stata impiegata per realizzare strati abbastanza spessi (20 nm) con tempi di processo lunghi (dai 7 ai 60 minuti). Vedremo adesso se strati meno spessi possano invece fornire risultati più utili. Inoltre l'esposizione all'aria nel passaggio da un impianto di sputtering ad un altro per la deposizione dell'ITO, ne aveva modificato lo stato superficiale, modificandone anche probabilmente le caratteristiche elettroniche, per via della forte igroscopicità di questi film sottili. Considerato che lo sputtering è una tecnica ad ampia ricaduta industriale è stato deciso di depositare nuovamente il WOx mediante sputtering, ma con uno strato più sottile, che verrà subito ricoperto con ITO nello stesso sistema, senza interruzione del vuoto.

2.1.1 MgO

Per l'ossido di magnesio si è scelta la strada dell'evaporazione termica. Il materiale da evaporazione di MgO si presenta sotto forma di cubetti incolori. Essi sono stati alloggiati in un crogiolo di allumina appoggiato sopra una navicella di tungsteno che funge da riscaldatore. Purtroppo l'elevata temperatura di ebollizione del materiale MgO, pari a 3600 °C, non può essere raggiunta con questo sistema. Infatti nonostante l'elevata potenza elettrica applicata al riscaldatore, non è stato possibile ottenere alcuna evaporazione. Invece si è assistito alla rottura del crogiolo di allumina, il quale si è fuso e spaccato a metà altezza, come visibile in Figura 2. Pertanto, nell'attesa di capire se il materiale possa essere depositato in altro modo, ad esempio via sputtering, esso è stato temporaneamente messo da parte.



Figura 2. Tentativo di evaporazione del MgO. Da sinistra a destra, il materiale nel crogiolo, il processo ed il crogiolo rotto con il materiale all'interno intatto.

2.1.2 ZnS

È stata investigata la possibilità di usare film sottili di solfuro di zinco (ZnS) – che dovrebbe intrinsecamente comportarsi come un semiconduttore di tipo n sfruttando le vacanze di zolfo. Esso è stato depositato su silicio cristallino di tipo n passivato con a-SiO_x:H per formare un contatto ohmico.

La scelta per la deposizione dei film di ZnS è ricaduta sull'evaporazione termica nell'ottica di scegliere un processo che non danneggiasse la passivazione dei substrati di silicio sottostanti. Il processo di evaporazione è avvenuto con un vuoto base (ovvero la pressione raggiunta prima di iniziare l'evaporazione) di 10⁻⁷ mbar da pellet di ZnS alloggiati su navicella di molibdeno e senza riscaldamento intenzionale del substrato.

Per la caratterizzazione ottica, sono stati depositati su vetro vari film di ZnS di diverso spessore. Dalle misure di riflettanza e trasmittanza è stato calcolato il coefficiente di assorbimento (α) dei film; dal plot di Tauc per transizioni dirette ed estrapolando la parte lineare della curva, si sono ricavati i valori della gap ottica. I risultati sono mostrati in Figura 3 per uno dei campioni, e sono esemplificativi di tutti gli altri. Si può osservare che il film di ZnS ha un coefficiente di assorbimento notevolmente inferiore a quello del silicio amorfo (Figura 3a) e ha una gap ottica di circa 3.55 eV (Figura 3b).

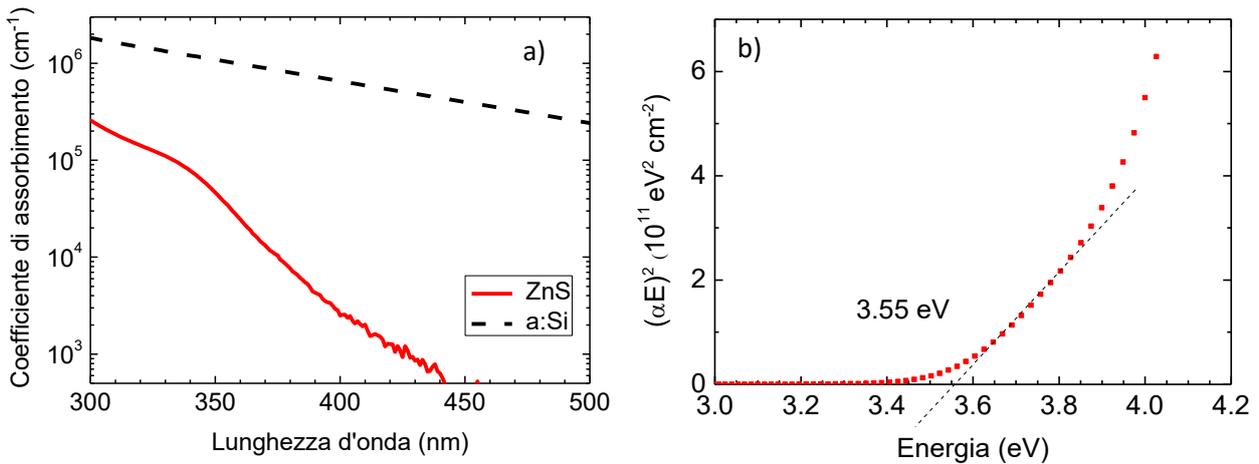


Figura 3. Coefficiente di assorbimento (a) e plot di Tauc per estrarre la gap ottica (b) di un film di ZnS spesso 47 nm depositato su vetro.

Sui campioni di ZnS depositati su vetro sono stati applicati due contatti di ITO depositato per sputtering per valutare la conducibilità laterale del film. La curva caratteristica è riportata in Figura 4a, e mostra che il contatto tra ITO e ZnS è ohmico. La conducibilità calcolata è di circa $5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, valore piuttosto basso ed aumenta di un ordine di grandezza dopo un trattamento termico a 150°C. L'energia di attivazione del materiale è stata estrapolata da un plot di Arrhenius della corrente in funzione dell'inverso della temperatura, ed è risultata pari a circa 0.55 eV.

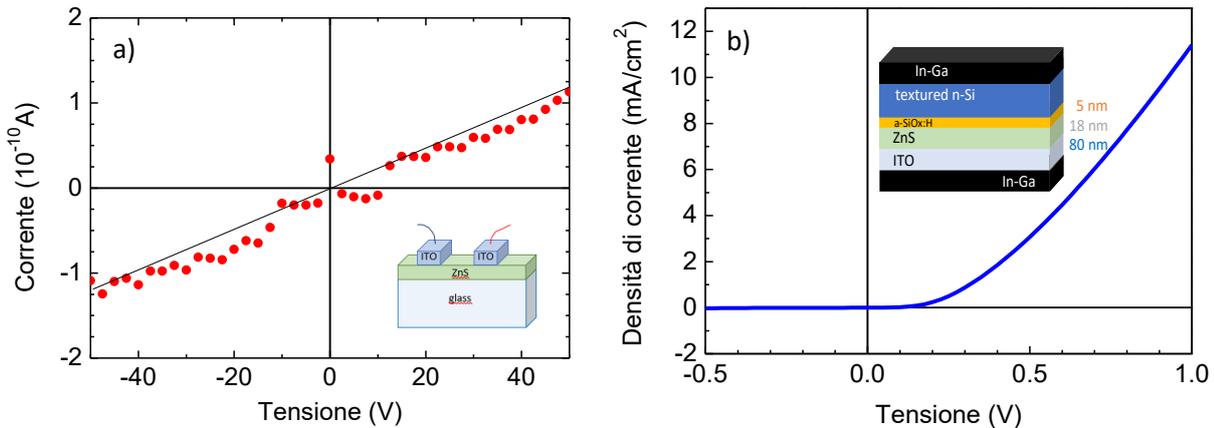


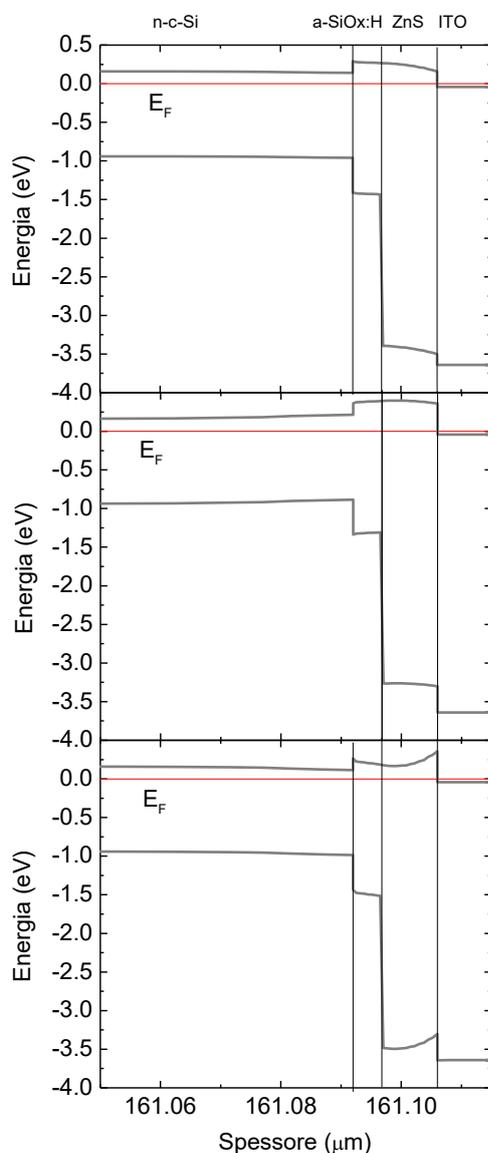
Figura 4. Caratteristica del contatto ZnS/ITO che ne mostra il carattere ohmico (a) e caratteristica J-V di una mezza cella ITO/ZnS/a-SiOx:H/n-c-Si in cui un film di ZnS spesso 7 nm è usato come contatto selettivo per gli elettroni (b).

Per gli esperimenti di caratterizzazione del contatto selettivo per elettroni, come substrato è stato utilizzato un wafer di c-Si di tipo n, con entrambi i lati non testurizzati (flat) passivato su entrambi i lati con 5.5 nm di a-SiOx:H. Su di esso è stato depositato un film di ZnS spesso 7 nm come già descritto; subito dopo è stato depositato un film spesso 80 nm di ITO per sputtering a radiofrequenza, per realizzare il contatto esteso. Per testare questa struttura c-Si/a-SiOx/ZnS/ITO il lato opposto del wafer, ancora con uno spesso strato di a-SiOx:H ad assicurarne la passivazione superficiale, è stato rimosso per via chimica con un attacco localizzato a base di HF e acqua ossigenata (H₂O₂). In questo modo si è persa la passivazione, ma è stato possibile formare il contatto ohmico sul wafer di silicio cristallino di tipo n mediante eutettico di Indio-Gallio.

Le caratteristiche J-V al buio di questa struttura sono riportate in Figura 4b. Evidentemente l'andamento della curva non è lineare, quindi il contatto realizzato presenta una barriera al trasporto degli elettroni. Tale barriera è probabilmente localizzata alle interfacce tra ZnS e n-c-Si, poiché si è già dimostrato che il contatto ZnS/ITO non presenta barriere al trasporto. Una spiegazione di questo fenomeno può essere

fornita osservando la Figura 5, in cui sono riportati i diagrammi a bande simulati per diverse caratteristiche del film di ZnS e di ITO. Lo schema in alto rappresenta la situazione ideale, in cui se il ZnS ha affinità elettronica di 3.9 eV e l'ITO ha una funzione lavoro di 4.1 eV, il c-Si all'interfaccia va in accumulazione e favorisce il trasporto di elettroni verso i contatti esterni. Nella situazione reale, poiché il film di ZnS è poco conduttivo, l'equilibrio è dominato dallo strato di ITO. Se quest'ultimo avesse una funzione lavoro di 4.3eV, allora lo strato di ZnS non riuscirebbe ad evitare, per scarsa conducibilità, lo svuotamento del silicio cristallino, con conseguente formazione di una barriera indesiderata al trasporto degli elettroni (Fig.5 schema centrale). Sarebbe necessario (Fig. 5 schema in basso) un film di ZnS con una energia di attivazione più bassa, in modo da avvicinare il livello di Fermi alla banda di conduzione e favorire il trasporto degli elettroni.

Concludendo, il materiale ZnS non ha dato i risultati sperati e, almeno nella sua forma non intenzionalmente drogata, non è stato possibile usarlo finora come contatto selettivo per elettroni su n-c-Si. Come ulteriore tentativo si potrebbe provare a depositare il materiale inserendo un drogante di tipo n e/o ad effettuare una ottimizzazione degli spessori dei film inseriti nella struttura completa. Oppure provare con un film di TCO avente funzione lavoro inferiore a quella dello strato di ITO.



Distribuzione ideale:

ZnS non drogato
 $X_{f\text{ITO}} = 4.1 \text{ eV}$
 $\rightarrow n\text{-c-Si accumulazione}$

Distribuzione reale:

ZnS non drogato
 $X_{f\text{ITO}} = 4.3 \text{ eV}$
 $\rightarrow n\text{-c-Si svuotamento}$

Distribuzione desiderata:

ZnS drogato (10^{20} cm^{-3})
 $X_{f\text{ITO}} = 4.3 \text{ eV}$
 $\rightarrow n\text{-c-Si accumulazione}$

Figura 5. Schemi a bande del contatto n-c-Si/a-SiOx:H/ZnS/ITO in tre situazioni descritte nel testo.

2.1.3 WOx e ITO

Sulla base di quanto concluso nelle scorse annualità riguardo all'WOx depositato sia per sputtering che per evaporazione termica, è stato deciso di mantenere basso lo spessore di WOx, sia per ridurre il tempo di sputtering e limitare i danneggiamenti, sia per cercare di risolvere i problemi di S-Shape evidenziati in [6].

La deposizione è avvenuta su un substrato di silicio cristallino di tipo n, di resistività compresa tra 1 e 5 Ωcm , già testurizzato. Successivamente ad una pulizia RCA, il substrato è stato posto nel reattore PECVD AXIC nei laboratori dell'ENEA Casaccia per la deposizione degli strati passivanti di a-SiOx:H su ambo i lati, secondo i parametri ottimizzati descritti nel report per la linea LA.2.2. Il wafer è stato quindi sottoposto ad un processo di ossidazione con acqua ossigenata per creare uno strato di ossido protettivo e quindi preservare le superfici del wafer durante il trasporto nei laboratori del DIET. Gli spessori dei film depositati sono stati 6 nm su una faccia e 10 nm sull'altra. Questa scelta è stata determinata dalla necessità di verificare il tempo di vita dei portatori nel campione dopo il processo di sputtering su uno strato di passivazione utile alla formazione del contatto selettivo. Il wafer passivato così ottenuto ha presentato un tempo di vita di 1115 μs . Dunque i 10 nm hanno garantito la completa ed efficace passivazione della superficie non trattata, mentre i 6 nm sul fronte sono diventati 5 nm (lo spessore massimo del a-SiOx:H necessario per il trasporto dei portatori) in seguito alla rimozione con acido fluoridrico (HF) dell'ossido protettivo subito prima dell'inserimento del campione nel sistema di sputtering. Successivamente è stato depositato lo strato di WOx secondo i parametri che avevano causato MINORI danneggiamenti al substrato e QUINDI prodotto il risultato migliore a livello di dispositivo in [5], nonostante il target di sputtering sia stato sostituito da uno nuovo: target di WO3 in posizione 1 del sistema di sputtering presente al DIET, pressione = 2×10^{-2} mbar, potenza RF= 100 W, flusso di Ar = 100 sccm, temperatura ambiente. Il tempo di deposizione è stato di 3.5 minuti per ottenere uno spessore di circa 9-10 nm, come nei campioni depositati per evaporazione termica. Al termine della scarica in plasma, è stato eseguito un vuoto di pulizia, quindi è stato depositato lo strato di ITO ruotando la posizione del campione sotto al target di ITO (posizione 3). Il target di ITO è composto al 90% da In_2O_3 e dal 10% di SnO_2 . Il flusso di Ar è stato di 45 sccm, mentre la pressione di lavoro è stata portata a 2.4×10^{-3} mbar. La potenza RF per la scarica è stata mantenuta a 100 W per 7.5 minuti, per ottenere uno strato spesso circa 80 nm. Il wafer così processato ha riscontrato una notevole diminuzione del tempo di vita, fino a soli 17 μs , nonostante tutti gli accorgimenti tenuti durante il processo e l'elevato tempo di vita iniziale. Tuttavia è noto che i processi di sputtering, in particolare quelli di deposizione dell'ITO, generano difetti negli strati amorfi di passivazione, recuperabili in genere dopo un trattamento termico a temperature superiori a 180°C. Di conseguenza il campione è stato trattato a 200 °C per 15 minuti in atmosfera di azoto, processo simile per temperatura e durata a quello per la metallizzazione della cella mediante serigrafia. Il tempo di vita misurato a valle del riscaldamento ha registrato un aumento, anche se non molto marcato, fino a 260 μs , valore ancora molto lontano da quello di partenza di circa 1 ms. A questo punto, per poter controllare il contatto selettivo, il retro del wafer è stato trattato come descritto nel paragrafo precedente per realizzare il contatto ohmico con InGa. La caratteristica J-V in luce con spettro AM1.5G è illustrata in Figura 6a, mentre quella al buio in Figura 6b. Come si vede, la caratteristica presenta una S-Shape, ovvero un flesso indesiderato che si ripercuote sulle performance della cella, in particolare sul Fill Factor e sulla efficienza. La tensione di circuito aperto è molto bassa. Sicuramente la mancanza di passivazione sulla superficie posteriore contribuisce negativamente a questo risultato, ma il problema è da ritenersi in gran parte dovuto all'effetto del danneggiamento da sputtering sulla superficie frontale. Infatti celle con struttura simile, ovvero con contatto di InGa sul retro, con tensione maggiore (circa 600 mV) sono state misurate in passato [4]. Il valore di densità di corrente di corto circuito è invece influenzata dall'ombreggiamento nella misura. Si conclude che, nonostante le accortezze utilizzate, appare poco possibile ottenere dei contatti selettivi da processi di sputtering di WOx, nemmeno proteggendo lo strato di WOx con un TCO immediatamente dopo la deposizione e senza interrompere il vuoto. Un'ultima esplorazione possibile potrebbe essere fatta sulla combinazione degli spessori dei vari strati coinvolti ma, sebbene in teoria questo tipo di struttura si presenti promettente, essa appare al momento poco realizzabile.

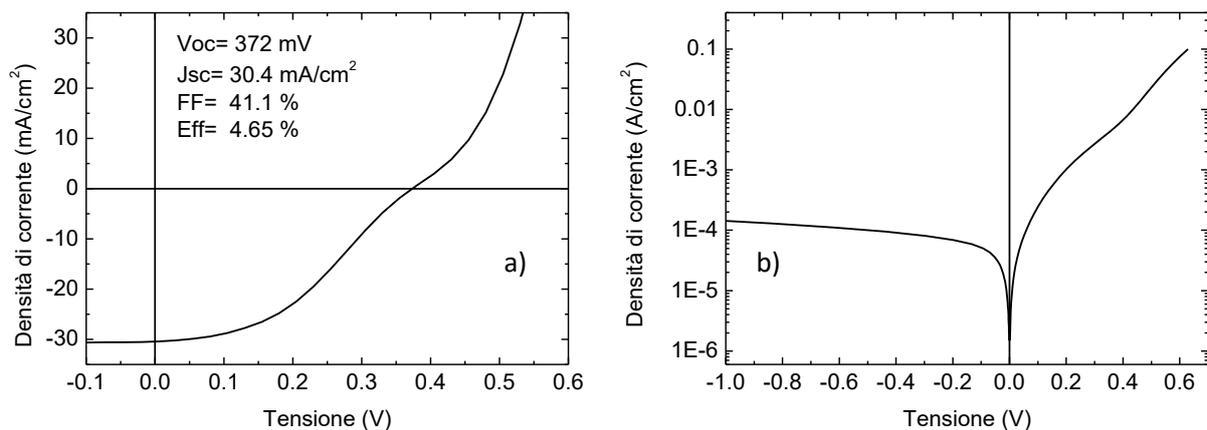


Figura 6. Caratteristiche J-V sotto illuminazione AM1.5G (a) e al buio (b).

2.2 Caratterizzazione del contatto ohmico con n-a-Si:H

Come già discusso nei paragrafi precedenti, una delle limitazioni delle celle ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si è rappresentata dal basso Fill Factor (FF). Un recente lavoro [3] ha illustrato come il FF possa essere limitato dal contatto di base quando il drogaggio dello strato amorfo di tipo n non sia sufficientemente elevato e la funzione lavoro (ϕ_{TCO}) sia troppo alta. Nel modello proposto appare evidente che se la ϕ_{TCO} all'interfaccia con lo strato amorfo è maggiore di 4.25 eV, è possibile incorrere in un contatto di base non perfettamente ohmico, a causa di una barriera. Questa barriera non è evidente a temperatura ambiente, specie se il FF della cella è comunque al di sopra di 75%, ma può essere evidenziata da misure a bassa temperatura. Il metodo sperimentale per rilevarla si basa dunque su misure della caratteristica J-V della struttura ITO/n-a-Si:H/a-SiOx:H/n-c-Si in funzione della temperatura. Dall'analisi della corrente ad una data tensione per ogni temperatura e attraverso un plot di Arrhenius di questi valori, si può ricavare un'energia di attivazione del passaggio da comportamento lineare a non lineare e, riportando questo valore su di un grafico ricavato da simulazioni numeriche, è possibile anche stimare la funzione lavoro dell'ITO all'interfaccia con il n-a-Si:H.

Il silicio amorfo drogato di tipo n depositato presso i laboratori del DIET è il frutto di un processo di ottimizzazione attraverso la variazione di molti parametri quali la diluizione di idrogeno, la pressione di lavoro, la potenza RF, la temperatura del substrato. I parametri di deposizione individuati sono stati i seguenti [8]: flusso SiH₄ = 40 sccm, flusso PH₃ (5% in SiH₄) = 20 sccm, flusso H₂ = 50 sccm, potenza RF = 10 W, pressione = 300 mTorr, temperatura = 206°C, rate deposizione = 1.18 Å/s. Il film così ottenuto è caratterizzato da una conducibilità di 1.49×10^{-5} 1/Ωcm, che dopo un trattamento termico a 250°C per 30' diventa 3.74×10^{-6} 1/Ωcm. L'energia di attivazione del drogante è di 0.37 eV e la sua energy gap 1.72 eV.

Questo strato, depositato su un wafer di silicio cristallino passivato con 5 nm di a-SiOx:H, come descritto in precedenza, è stato successivamente ricoperto con uno strato spesso 80 nm di ITO depositato sempre presso il DIET secondo i seguenti parametri: potenza RF = 100 W, flusso di Ar = 25 sccm, temperatura = 180°C, pressione = 3.3×10^{-3} mbar, target ITO: 90In₂O₃:10SnO₂.

La struttura ottenuta, contattata sul lato opposto del wafer di silicio con un eutettico di InGa e misurata in un criostato secondo il metodo proposto, ha dato come risultato quanto riportato in Figura 7: l'energia di attivazione (Eact) estratta, di 16 meV, corrisponde ad una funzione lavoro dell'ITO di 4.16 eV, ben al di sotto del limite indicato al di sopra del quale si instaura la barriera al trasporto degli elettroni. Ciò vuol dire che il contatto di base ottimizzato al DIET è ottimale per celle ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si.

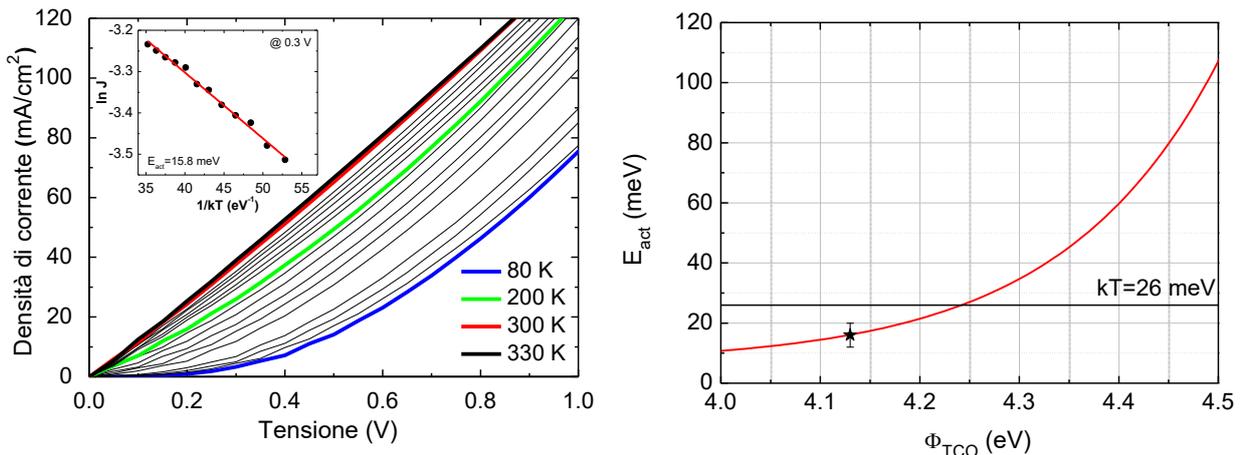


Figura 7. Caratteristiche J-V della struttura ITO/n-a-Si:H/a-SiOx:H/n-c-Si in funzione della temperatura. Nell'inserto il plot di Arrhenius per il calcolo dell'energia di attivazione. A destra, il valore di E_{act} è riportato nel grafico con il modello, da cui si estrae la funzione di lavoro dell'ITO.

2.3 Silicio-carbonio drogato p

2.3.1 Ottimizzazione e caratterizzazione del materiale

La ricerca sul silicio-carbonio amorfo idrogenato (a-SiC:H), drogato di tipo p, è stata volta all'ottenimento di un materiale con energy gap più alta, e quindi più trasparente, rispetto al silicio amorfo tipicamente usato come emitter in una cella solare ad eterogiunzione basata su c-Si di tipo n. Lo studio ha previsto quindi un'ottimizzazione in termini di trasparenza e conducibilità del p-a-SiC:H andando ad agire sui parametri di deposizione del processo PECVD.

Sono state effettuate diverse prove per valutare la conducibilità del film sottile di a-SiC:H al variare della quantità di diborano (B_2H_6), introdotto durante la crescita del film sottile come sorgente di atomi di boro. In generale i parametri di processo utilizzati per la deposizione del film di a-SiC:H derivano da quelli ottimizzati per la deposizione degli strati drogati di tipo p di a-Si:H, con l'aggiunta di gas metano (CH_4) ai gas precursori presenti nella camera di deposizione come fonte di carbonio nella quantità di 60 sccm, tipicamente utilizzati nella deposizione dei film sottili di a-SiC:H nell'ambito delle celle solari in silicio amorfo. Gli altri parametri utilizzati sono:

- Potenza impostata sul generatore RF = 4.6 W; densità di potenza sul campione 19.8 mW/cm²
- Temperatura del riscaldatore = 210°C; temperatura substrato circa 140°C (2/3 della temperatura impostata sul riscaldatore)
- Pressione di lavoro = 700 mTorr
- Flusso dei gas: SiH₄ = 40 sccm; CH₄ = 60 sccm.

In Figura 8 è mostrato l'andamento della gap ottica al variare del flusso di B₂H₆ durante la fase di deposizione del film sottile. Si osserva una dipendenza non lineare con l'aumento della concentrazione del diborano. Questo andamento suggerirebbe di utilizzare un flusso di diborano di 5 sccm per ottenere un film molto trasparente, tuttavia anche valori maggiori danno luogo ad una trasparenza maggiore rispetto al a-Si:H, il cui valore standard è di 1.7 eV. In tutta la discussione bisognerà tenere presente che i flussi indicati per il diborano si riferiscono ad una miscela di gas in cui il B₂H₆ è diluito al 10% in elio.

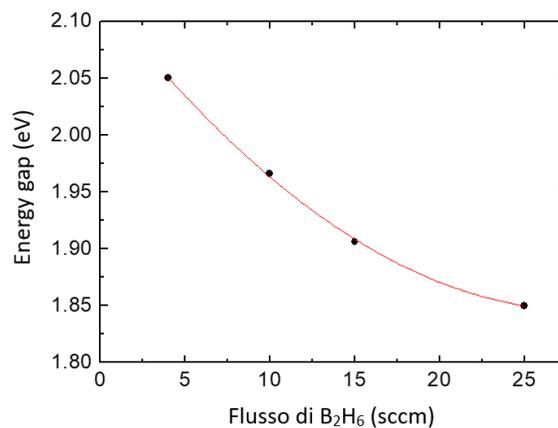


Figura 8: Andamento della gap ottica del p-a-SiC:H al variare del flusso di B₂H₆.

Il valore della gap ottica dei vari strati depositati è stato ottenuto con il metodo del plot di Tauc, illustrato in Figura 9 per l'a-SiC:H depositato con 25 sccm di B₂H₆ (a sinistra) e per l'a-Si:H come confronto (a destra). La gap ottica è ottenuta dall'intercetta della retta di fit della parte lineare del plot di Tauc con l'asse delle ascisse.

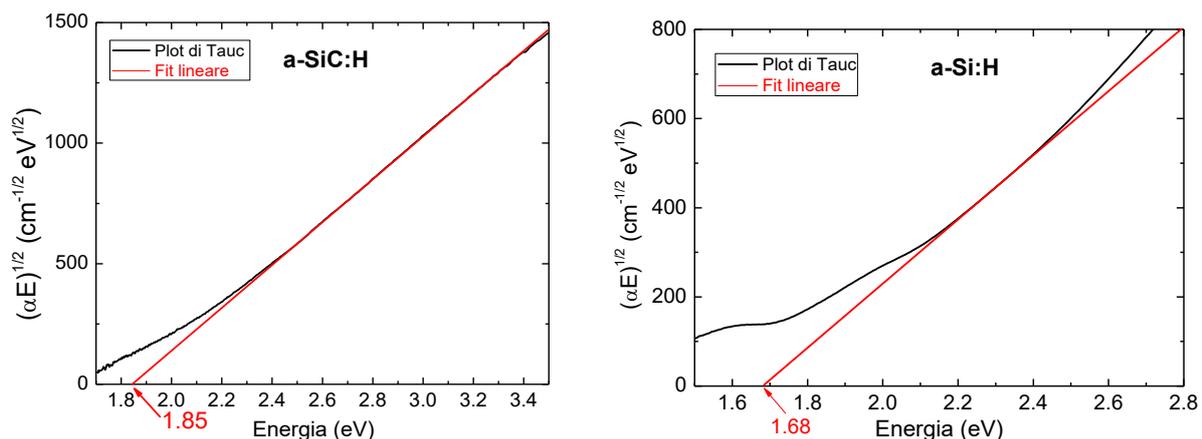


Figura 9: Plot di Tauc per estrapolare la gap ottica del a-SiC:H con 25 sccm di B₂H₆ (a sinistra) e dell'a-Si:H (a destra).

Per poter ricavare per via analitica lo spessore del film depositato è necessario caratterizzare otticamente il materiale mediante la misura della trasmittanza e della riflettanza e ottenere lo spessore mediante il fit di una delle due curve utilizzando il software XOP [9]. Per poter ottenere il fit è necessario conoscere l'indice di rifrazione complesso (n , k) del materiale e del substrato su cui è depositato, per questo motivo il film è stato depositato su un vetro Eagle Corning di cui sono noti i parametri ottici. I valori di n e k del materiale sono stati ottenuti mediante una misura di ellissometria presso i laboratori di ENEA Portici.

Le misure di riflettanza e trasmittanza del campione depositato con 25 sccm di B₂H₆ sono riportate in Figura 10 mentre in Figura 11 è riportato il fit della curva di riflettanza ottenuto mediante il software XOP che ha permesso di stimare lo spessore del film in 20 nm. Conoscendo la durata del processo, di 75 secondi, è stato possibile risalire alla velocità di deposizione, di 0.266 nm/s. La variazione del flusso di diborano durante la deposizione non ha alterato in maniera apprezzabile il tasso di deposizione.

Il film di a-SiC:H come emitter di una cella solare ad eterogiunzione necessita di conducibilità accettabile. Per questo sono stati depositati strati di a-SiC:H di spessore tra i 20 e i 30 nm su un substrato isolante di vetro. Sul film di a-SiC:H sono stati realizzati due elettrodi rettangolari di argento lunghi 1 cm circa e distanziati di 1 mm, analogamente a quanto illustrato in Figura 3. Applicando una tensione tra gli elettrodi e misurando la corrente è facilmente ricavabile la conducibilità del materiale. Ad esempio applicando 100 V

agli elettrodi del campione depositato con 25 sccm di B_2H_6 è stata misurata una corrente di 2.03 nA, che corrisponde ad una conducibilità di $1.22 \times 10^{-6} \text{ 1}/\Omega\text{cm}$. In Figura 12 è riportato l'andamento della conducibilità dei diversi campioni depositati con un flusso di B_2H_6 di 4, 10, 15 e 25 sccm.

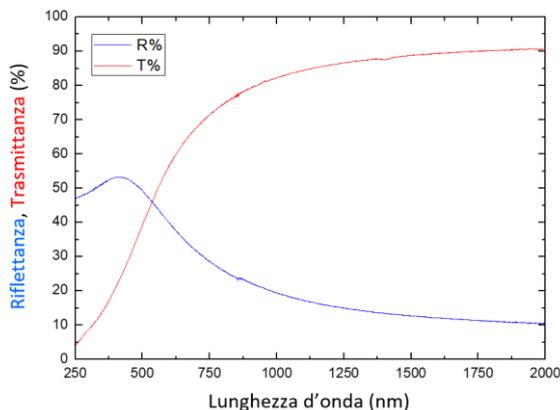


Figura 10: Curve di riflettanza (in blu) e trasmittanza (in rosso) del film di a-SiC:H depositato sul vetro Corning Eagle.

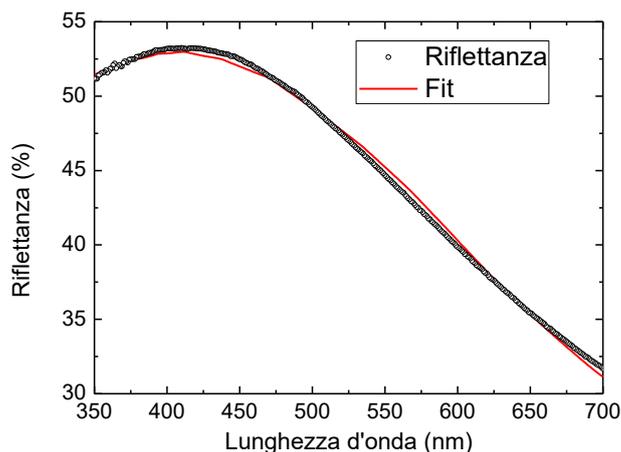


Figura 11: Misura (punti) e fit (linea rossa) della curva di riflettanza del film di a-SiC:H depositato su vetro. Lo spessore ottenuto è stato di 21 nm.

Come si vede dalla Figura 12, un flusso di 15 sccm di B_2H_6 permette di massimizzare la conducibilità del materiale a parità degli altri parametri di deposizione, mantenendo comunque una gap ottica di circa 1.9 eV (come riportato nel grafico di Figura 8), ben superiore a quella del film di a-Si:H (1.68 eV), garantendo così una maggiore trasparenza del film di emitter e ottenendo quindi un maggiore assorbimento nella cella della luce all'interno del c-Si nella regione blu-UV dello spettro solare. Le conducibilità possono essere ulteriormente migliorate provando ad incrementare la temperatura del substrato durante la deposizione, per ottenere una maggiore attivazione del drogante.

Di conseguenza i seguenti parametri sono stati il risultato del processo di ottimizzazione per la deposizione del (p) a-SiC:H. Essi sono un compromesso tra la trasparenza (1.9 eV di gap) e la conducibilità ($10^{-5} \text{ 1}/\Omega\text{cm}$):

- Potenza impostata sul generatore RF = 4.6 W; densità di potenza sul campione = $19.8 \text{ mW}/\text{cm}^2$
- Temperatura del riscaldatore = 210°C ; temperatura stimata substrato = 140°C (2/3 del riscaldatore)
- Pressione di lavoro = 700 mTorr
- Flusso dei gas: $SiH_4 = 40 \text{ sccm}$; $CH_4 = 60 \text{ sccm}$; $B_2H_6 = 15 \text{ sccm}$.

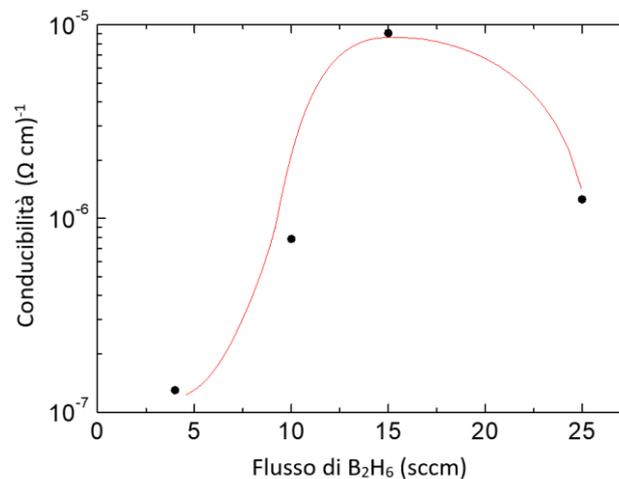


Figura 12: Andamento della conducibilità al variare del flusso di B₂H₆.

2.3.2 Realizzazione e caratterizzazione celle

I substrati utilizzati per la realizzazione delle celle sono dei wafer di silicio mono-cristallino (100) floating zone drogati di tipo n con resistività tra 1 e 3 Ωcm di spessore di circa 160 μm testurizzati su entrambe le facce. Prima di essere processati i wafer hanno subito il processo di pulizia RCA per eliminare qualsiasi impurità dalla superficie e permetterne la passivazione. I wafer dopo il lavaggio sono stati ossidati chimicamente per evitare contaminazioni superficiali; lo strato di ossido è stato successivamente rimosso con un bagno in soluzione di HF all'1% di un minuto appena prima dell'inserimento del wafer nella camera di deposizione dello strato passivante.

Deposizione strato passivante di a-SiOx:H

Lo strato passivante di a-SiOx:H (intrinseco) è stato depositato su entrambe le facce del wafer via PECVD in ENEA, secondo il processo di deposizione ottimizzato per wafer testurizzati illustrato nel RdS_PTR_2020_231 (LA2.2). Con un tempo di deposizione di 60 secondi si è ottenuto uno spessore dello strato passivante di 6 nm ± 0.5 nm. Lo spessore è stato stimato a posteriori in maniera indiretta mediante fit della riflettanza con il software XOP, come illustrato in precedenza. A causa della tendenza del a-SiOx:H ad ossidarsi in superficie quando è esposto all'aria, prima dell'inserimento del wafer passivato nella camera di processo per la deposizione dei contatti selettivi, questo è stato immerso in una soluzione di HF all'1% per un minuto per rimuovere sia possibili contaminazioni superficiali sia lo strato di ossido.

Deposizione contatto di base di a-Si:H drogato n

Il contatto di base su un wafer di silicio cristallino di tipo n deve raccogliere selettivamente gli elettroni fotogenerati. Il contatto è stato realizzato secondo quanto riportato nel paragrafo 2.2, con un tempo di deposizione di 135 secondi, ottenendo uno spessore di a-Si:H di circa 18 nm. Anche in questo caso lo spessore è stato stimato per via indiretta mediante il software XOP.

Deposizione dell'emitter di a-SiC:H e del TCO

Dopo la deposizione degli strati passivanti di a-SiOx:H e la realizzazione del contatto di base in a-Si:H drogato n, è stato realizzato il contatto di emitter in a-SiC:H drogato p, secondo i parametri illustrati al termine del paragrafo 2.3.1. Dopo la realizzazione dell'emitter entrambe le facce della cella sono state ricoperte da ITO con uno spessore di circa 80 nm. Questo strato serve sia da antiriflesso, sia da contatto per il trasporto laterale delle cariche raccolte dai contatti selettivi. La deposizione dell'ITO è avvenuta mediante

sputtering a radiofrequenza (RF) nel sistema Kenosystec nei laboratori ENEA, secondo i seguenti parametri di deposizione:

- Potenza impostata sul generatore RF = 60 W;
- Temperatura del riscaldatore = Temperatura ambiente
- Pressione di lavoro = 1.1×10^{-3} mbar
- Flusso dei gas: Ar = 40 sccm
- Numero scan = 60

Sono state prodotte diverse celle, di cui vengono analizzate in dettaglio le più rappresentative.

Cella 1

Nelle prime celle realizzate lo spessore dello strato passivante in a-SiOx:H era di circa 5.5 nm su entrambe le facce, con un conseguente tempo di vita di circa 210 μ s. Dei diversi campioni realizzati viene discusso qui il piú significativo, che prenderà il nome di Cella 1. Dopo lo stato passivante, è stato realizzato il contatto di base come descritto, con circa 18 nm di a-Si:H drogato n. Per il contatto di emitter è stato scelto uno spessore di a-SiC:H simile a quello usato per il contatto di base (intorno ai 20 nm) per due motivi:

- 1) aumentare il tempo di vita del dispositivo finale, poiché il livello di passivazione è funzione dello spessore degli strati amorfi depositati sulle superfici del wafer;
- 2) la conducibilità del materiale non è omogenea con la crescita del film; i primi strati vicino all'interfaccia hanno generalmente una energia di attivazione del drogante inferiore rispetto al bulk del materiale, quindi aumentando lo spessore del film, aumenta la conducibilità e il drogaggio del materiale. È stato scelto quindi un tempo di deposizione di 75 secondi per uno spessore ottenuto, stimato per via indiretta con XOP, di circa 21 nm.

Il tempo di vita del campione, misurato dopo la deposizione dei contatti selettivi, è stato di 270 μ s. Il lieve aumento è stato dovuto all'effetto combinato dell'aumento complessivo dello spessore degli strati amorfi (passivante piú contatto selettivo) e del moderato trattamento termico cui il campione è stato sottoposto durante il processo di deposizione, che ha permesso un ri-arrangiamento dell'idrogeno all'interfaccia c-Si/a-SiOx:H. Tuttavia è anche noto come l'esposizione ai raggi UV, presenti in un plasma durante un processo di deposizione in PECVD o sputtering, tenda a rompere alcuni legami idrogeno-silicio [10], danneggiando la passivazione fornita dal film di a-SiOx:H. Quindi, il lungo tempo di deposizione del (p) a-SiC:H ha limitato gli effetti benefici appena descritti. Per lo stesso principio, anche la successiva deposizione via sputtering dell'ITO, ha prodotto una diminuzione del tempo di vita del campione. Infatti lo sputtering tende a danneggiare la passivazione superficiale per due principali cause: la prima è, come detto, l'esposizione ai raggi UV del plasma di argon; la seconda è il bombardamento degli ioni argon che danneggia fisicamente la superficie. Il tempo di vita misurato dopo la deposizione dell'ITO su entrambe le facce è stato infatti di soli 30 μ s. I danni provocati dal processo di sputtering sono generalmente recuperabili mediante un trattamento termico per permettere all'idrogeno dei film amorfi di riformare i legami e saturare i dangling bonds sulla superficie del c-Si [10]. Per questo motivo la Cella 1 è stata sottoposta ad un trattamento termico (annealing) in atmosfera di azoto a 180°C per 20 minuti. Questo ha consentito di misurare un tempo di vita finale della cella di 750 μ s, piú di tre volte il tempo di vita del wafer con il solo strato passivante. L'ultima fase di realizzazione consiste nel serigrafare sopra lo strato di ITO i contatti metallici a griglia per permettere l'estrazione dei portatori dalla cella.

Dopo la realizzazione, la Cella 1 è stata caratterizzata mediante la misura della curva densità di corrente-tensione (J-V) sia in luce che al buio. Per la misura in luce è stato usato un simulatore solare in classe A con irradianza spettrale AM 1.5G. In Figura 13 è riportata la caratteristica misurata. I parametri fotovoltaici ricavati per la Cella 1 sono: Voc = 636 mV; Jsc = 34.08 mA/cm²; FF = 60.2 %; Eff = 13.05 %.

Dalla Figura 13 si vede chiaramente come la caratteristica J-V della Cella 1 sia affetta da una lieve S-shape che si palesa chiaramente anche dall'intersezione tra la caratteristica J-V in luce in al buio. Questa S-shape è generata da una barriera che ostacola la normale estrazione dei portatori, che può essere dovuta ad un

eccessivo spessore di uno dei film o ad un disallineamento delle bande all'interfaccia tra due materiali dell'eterostruttura, oppure ancora dall'offset in banda di valenza tra silicio cristallino e strati amorfi. Questo offset può essere ridotto solo con un drogaggio efficace dello strato di (p) a-SiC:H [11].

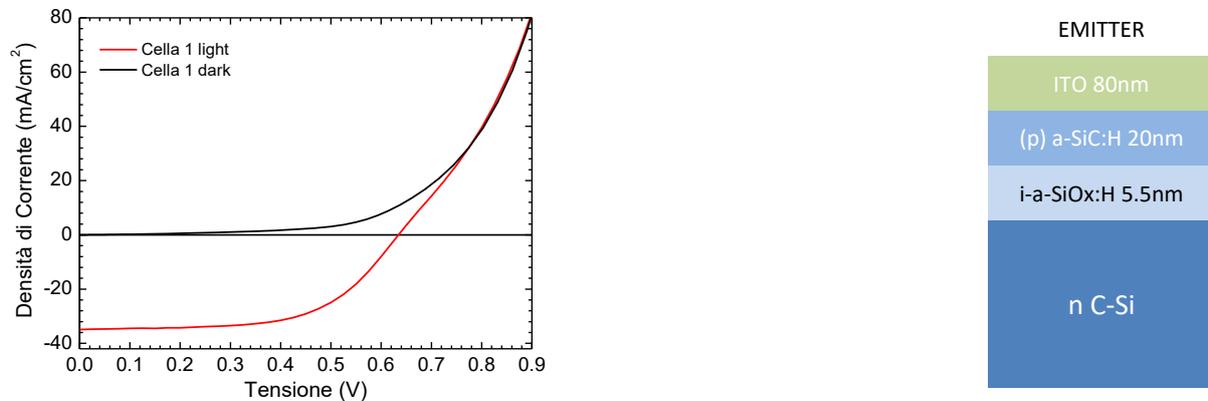


Figura 13: Caratteristica J-V della Cella 1 misurata in luce (curva rossa) e in buio (curva nera). È riportato anche lo schema della cella, a meno del contatto di base, con gli spessori impiegati.

In questo caso si può escludere che la barriera sia sul retro della cella (quindi contatto di base e strato passivante annesso) che è stato precedentemente ottimizzato e studiato (cfr. paragrafo 2.2), mentre possiamo dedurre che l'S-shape sia dovuta ad un problema nell'emitter della cella. Un'ipotesi plausibile è che lo strato di emitter sia troppo spesso: infatti, anche se la conducibilità del materiale aumenta con lo spessore, essa rimane comunque bassa e quindi uno spessore eccessivo di materiale diventa di ostacolo per il passaggio delle cariche fotogenerate. Inoltre, dato che una deposizione prolungata sollecita lo strato di passivazione, la riduzione dello spessore del (p) a-SiC:H oltre che migliorare il trasporto potrebbe giovare anche al tempo di vita del dispositivo.

Cella 2

Come per la Cella 1, la Cella 2 è il campione più rappresentativo di vari campioni realizzati come segue. Lo spessore dello strato di passivazione in a-SiOx:H è stato mantenuto a 5.5 nm, così come per il contatto di base per il a-Si:H drogato n lo spessore è stato fissato a 18 nm. I passaggi tecnologici di realizzazione sono stati identici a quelli della Cella 1, ma lo spessore dello strato di (p) a-SiC:H in questo caso è stato ridotto a circa 9 nm, con un tempo di deposizione di 25 secondi invece che di 75. Da notare che il tasso di crescita del materiale non è lineare. Il valore del tempo di vita del wafer dopo la passivazione, di circa 210 μ s, è aumentato a 450 μ s dopo la deposizione dei contatti selettivi, con un guadagno dovuto al trattamento termico durante la deposizione decisamente maggiore rispetto alla Cella 1, a causa della minore durata dell'esposizione della passivazione al plasma durante la deposizione del (p) a-SiC:H in PECVD. A seguito della deposizione dello strato di ITO, il valore del tempo di vita è comunque sceso fino a 20 μ s, rialzandosi a 490 μ s dopo il trattamento termico a 180°C per 20 minuti in atmosfera di azoto. Interessante notare come in questo caso l'incremento a valle del trattamento termico sia inferiore a quello misurato nella Cella 1. Questo può essere spiegato considerando quanto scritto in [10] riguardo al a-SiOx:H: i raggi UV sono infatti in grado di danneggiare la passivazione rompendo alcuni legami idrogeno-silicio, tuttavia l'idrogeno reso disponibile nel film in questo modo, è successivamente in grado di legarsi più facilmente ai dangling bond superficiali ed addirittura migliorare il tempo di vita del campione. La caratteristica J-V della Cella 2 misurata in luce ed in buio è mostrata in Figura 14 insieme alla caratteristica in luce della Cella 1.

I parametri fotovoltaici della Cella 2 sono i seguenti: $V_{oc} = 648$ mV; $J_{sc} = 35.9$ mA/cm²; FF = 74.6 %; Eff = 17.34 %.

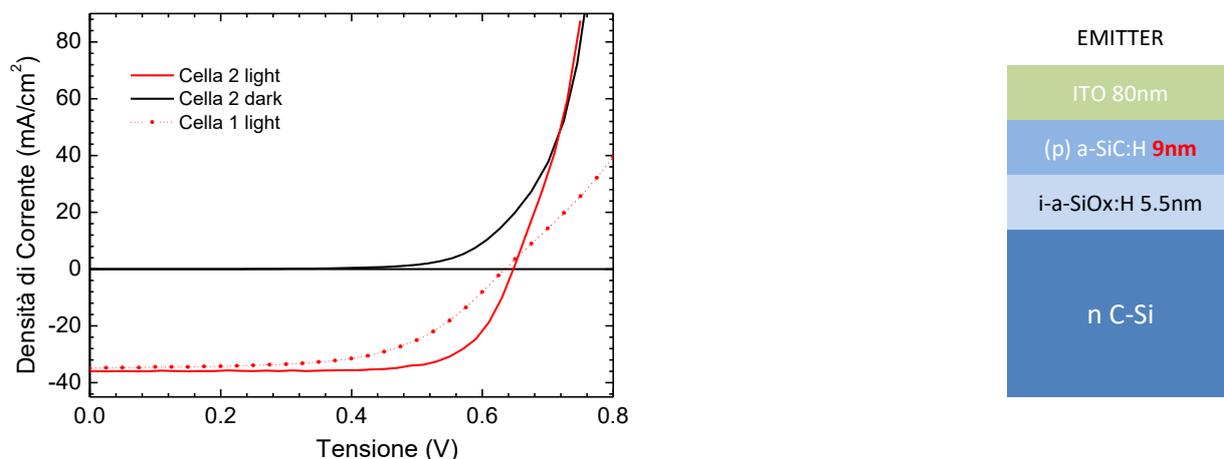


Figura 14: Caratteristica J-V della Cella 2 misurata in luce (curva rossa) e in buio (curva nera). La curva tratteggiata è riferita alla Cella 1 misurata in luce. È riportato anche lo schema della cella, a meno del contatto di base, con gli spessori impiegati.

Come si vede dalla Figura 14, l'assottigliamento dello strato di emitter ha migliorato il problema dell'S-shape, facendo quasi sparire il flesso nella curva J-V, senza però risolverlo completamente. Infatti la curva della Cella 2 in luce interseca la curva in dark, rivelando ancora la presenza di una piccola barriera di potenziale che riduce le prestazioni della cella. Rispetto alla curva della Cella 1 si nota anche come in iniezione diretta la curva della Cella 2 presenti una pendenza più marcata, corrispondente ad una diminuzione della resistenza serie.

Cella 3

La Cella 3 è stata realizzata nello stesso modo della Cella 2, in questo caso però è stato scelto di ridurre lo spessore dello strato passivante di a-SiOx:H a 4.5 nm, per verificare se l'S-shape della Cella 2 fosse dovuta anche ad uno spessore troppo elevato dello strato passivante. È stato osservato di conseguenza che il tempo di vita della Cella 3 dopo la passivazione era di 185 μs, più basso rispetto alle celle 1 e 2 a causa dello spessore più sottile del passivante. Dopo la deposizione del contatto di base e dell'emitter il tempo di vita della cella è aumentato a 565 μs, ulteriormente saliti a 815 μs dopo la deposizione dell'ITO e il successivo trattamento termico a 180°C per 20 minuti.

Anche la Cella 3 è stata caratterizzata con la misura J-V come mostrato in Figura 15, dalla cui curva in luce sono stati estratti i parametri fotovoltaici: Voc = 700 mV; Jsc = 36.65 mA/cm²; FF = 76.5 %; Eff = 19.6 %.

Dalla misura J-V in luce si vede come la Cella 3 non abbia una S-shape e quindi non presenti barriere indesiderate, infatti non si interseca con la caratteristica misurata in buio. La tensione di 700 mV è abbastanza alta, ma è limitata dal lifetime del substrato della cella di 815 μs, che al momento non ha consentito superiori valori di efficienza. Il limite del lifetime è dovuto a un problema sperimentale in quando la deposizione dello strato passivante e dei contatti selettivi andrebbero fatte in sequenza riducendo al minimo l'esposizione all'aria ed a possibili contaminazioni, mentre nel nostro caso questo non è stato possibile. Comunque l'efficienza del 19.6% è un ottimo risultato che dimostra come lo strato di a-SiC:H sia decisamente performante oltre che completamente compatibile con i processi industriali per la realizzazione di celle ad eterogiunzione.

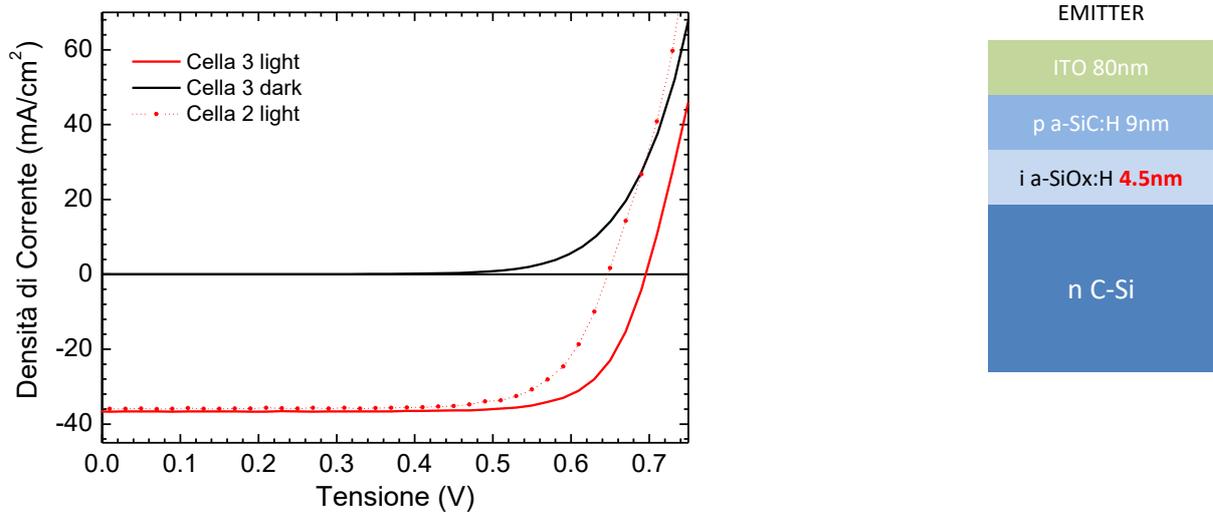


Figura 15: Caratteristica J-V della Cella 3 misurata in luce (curva rossa) e in buio (curva nera). La curva tratteggiata è riferita alla Cella 2 misurata in luce. È riportato anche lo schema della cella, a meno del contatto di base, con gli spessori impiegati.

Confronto tra a-SiC:H e a-Si:H

Per poter apprezzare anche a livello di dispositivo fotovoltaico e non solo di trasparenza le differenze tra l'emitter di a-SiC:H e di a-Si:H, è stata realizzata una cella di confronto identica alla Cella 3 ma con lo strato di emitter in a-Si:H drogato p che chiameremo Cella 4. I parametri di deposizione dell'a-Si:H sono i seguenti:

- Potenza impostata sul generatore RF = 40 W; densità di potenza sul campione = 172 mW/cm²
- Temperatura del riscaldatore = 310°C; temperatura stimata substrato = 206°C (2/3 del riscaldatore)
- Pressione di lavoro = 700 mTorr
- Flusso dei gas: SiH₄ = 40 sccm; B₂H₆ = 25 sccm.

Il tempo di deposizione per ottenere uno spessore di circa 9 nm con questi parametri è stato di 3 secondi. Il tempo di vita della cella finita (dopo la deposizione dell'ITO e trattamento termico di 20 minuti a 180°C) è stato misurato in 875 μs, in linea con la Cella 3. In Figura 16 è mostrata la misura della caratteristica J-V della Cella 4 confrontata con la caratteristica della Cella 3.

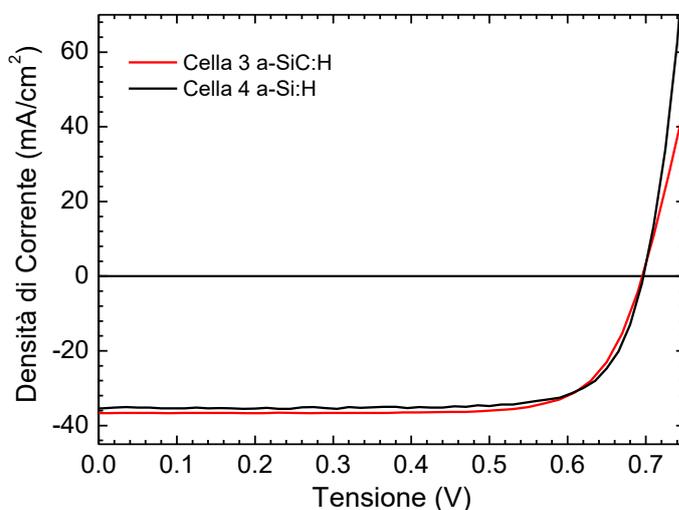


Figura 16: Caratteristiche J-V della Cella 3 e della Cella 4 a confronto.

In Tabella I sono riportati i parametri delle due celle messi a confronto.

Tabella I: parametri fotovoltaici delle celle 3 e 4.

Parametri	Cella 3 (a-SiC:H)	Cella 4 (a-Si:H)
Voc (mV)	700	699
Jsc (mA/cm ²)	36.65	35.29
FF (%)	76.5	78.1
Eff (%)	19.6	19.26

Analizzando i dati della Tabella I, si vede che le due celle sono molto simili e la differenza fondamentale sta nel valore della corrente, che è di circa 1 mA/cm² più alta per la Cella 3 rispetto alla Cella 4. Questa differenza è dovuta alla maggiore trasparenza dello strato a-SiC:H rispetto al silicio amorfo. Il valore di Voc è molto simile. Il Fill Factor della Cella 4 è più alto rispetto a quello della Cella 3, in questo caso la colpa è della resistenza serie più alta della Cella 3 rispetto alla Cella 4. La causa della resistenza serie leggermente più alta è dovuta ad una differenza tra le griglie metalliche delle due celle, dato che la riproducibilità del processo di serigrafia in questo caso è stata scarsa (finger interrotti, diverso spessore del metallo).

Per completare il confronto tra i due materiali è utile analizzare le efficienze quantiche delle due celle, dalle quali è possibile determinare effettivamente la maggior trasparenza degli strati frontali di una cella in una determinata regione dello spettro. In Figura 17 è riportato il confronto tra le due efficienze quantiche esterne (EQE) delle celle 3 e 4 da cui si deduce che sotto i 650 nm di lunghezza d'onda la Cella 3 con l'emitter in a-SiC:H presenti una risposta spettrale superiore alla cella di confronto. Per tener conto della differente riflettanza delle due celle, è stata calcolata la loro efficienza quantica interna (IQE), che è riportata in Figura 18 insieme alla efficienza quantica esterna e alla riflettanza. Anche la IQE della Cella 3 è superiore a quella della Cella 4, e poiché le due riflettanze sono molto simili si può concludere che la differenza tra le due EQE è dovuta effettivamente alla maggiore trasparenza dello strato di a-SiC:H.

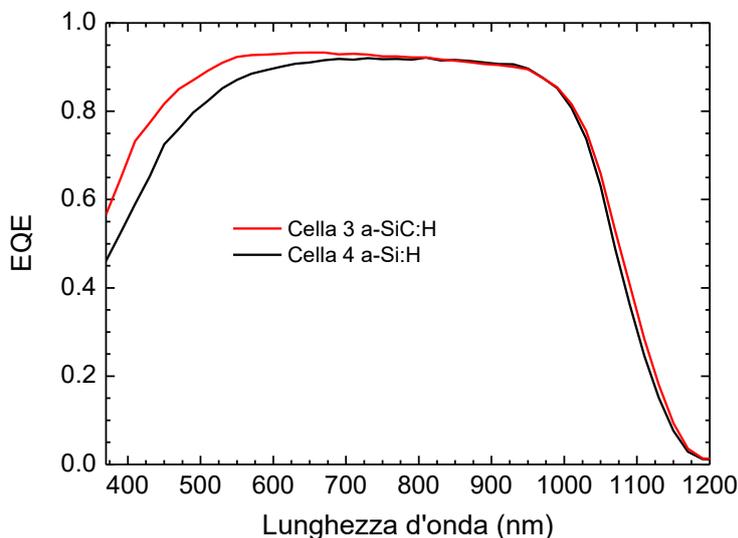


Figura 17: Confronto tra le efficienze quantiche esterne delle celle 3 e 4.

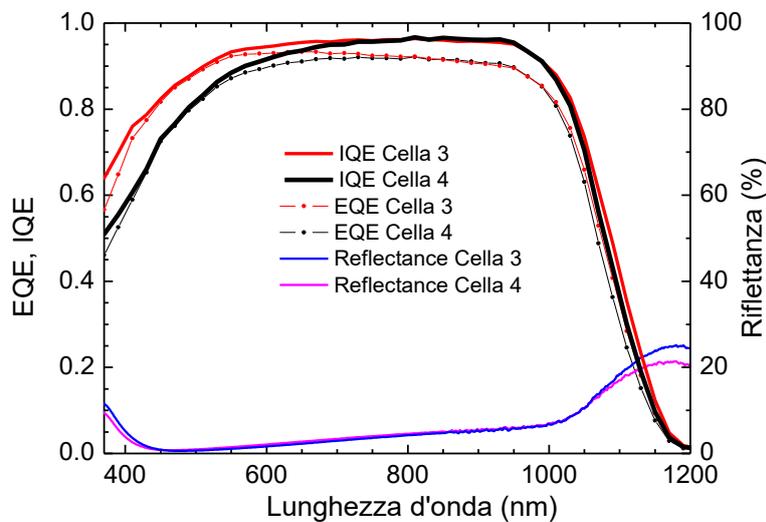


Figura 18: Confronto tra le efficienze quantiche interne, esterne e le riflettanze delle celle 3 e 4.

Per enfatizzare l'effetto della maggiore trasparenza degli strati di a-SiC:H e a-SiOx:H, in Figura 19 sono riportate le IQE normalizzate della Cella 3, della Cella 4 e di una cella "standard" che ha entrambi gli strati di passivante e di emitter in a-Si:H. La figura mostra come la combinazione di a-SiC:H e a-SiOx:H sia la combinazione più trasparente, mentre la combinazione di due strati di a-Si:H presenta l'assorbimento parassita maggiore.

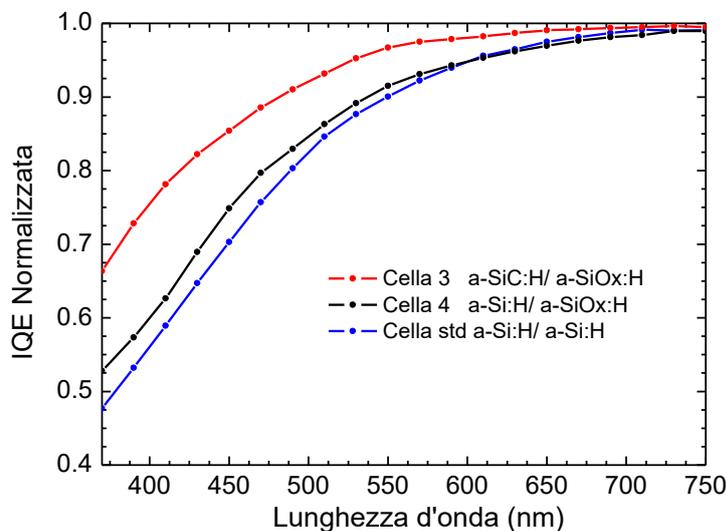


Figura 19: Confronto tra le IQE normalizzate delle celle 3 e 4 con una cella standard che impiega a-Si:H come strato passivante e come emitter.

Va sottolineato l'elevato valore di tensione raggiunto di 700 mV grazie all'impiego del a-SiOx:H come passivante che, unito alle caratteristiche del (p) a-SiC:H ed alla bontà del contatto di base ha consentito di raggiungere una efficienza vicina al 20%, limitata solo dai problemi nella realizzazione della griglia di raccolta.

3 Conclusioni

Questa linea di ricerca ha riguardato lo studio di materiali alternativi al silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) drogato come contatti selettivi per celle ad eterogiunzione. In particolare, la volontà era quella di utilizzare materiali più trasparenti del a-Si:H e/o che non richiedessero l'impiego di gas tossici nel processo di deposizione. La ricerca si è orientata verso materiali ad alta gap non a base di silicio, ossia ossido di magnesio (MgO), solfuro di zinco (ZnS) e ossido di tungsteno (WOx), e sul silicio-carbonio amorfo idrogenato drogato p (p-SiC:H).

Per quanto riguarda i materiali (ossidi o solfuri) non a base di silicio, per il momento nessuno di quelli investigati ha dato risultati pienamente soddisfacenti. Non è stato possibile depositare l'MgO per evaporazione termica; si potrebbero eseguire nuove prove di deposizione via sputtering per stabilire, oltre alla possibilità di far effettivamente crescere il materiale, la sua compatibilità con i film sottostanti nella cella completa. Lo ZnS non ha dimostrato di formare un contatto selettivo per elettroni su n-c-Si; si dovrebbero effettuare ulteriori sperimentazioni sullo stesso materiale in forma drogata e ottimizzazioni degli spessori dei film contenuti nella cella completa. Le prove sull'utilizzo di WOx depositato per sputtering come contatto selettivo per le lacune non hanno dato i risultati sperati; nonostante siano stati messi in atto tutti i suggerimenti derivanti dall'esperienza dello scorso anno, le prestazioni delle celle non sono migliorate, e sembra improbabile trovare nuove strade per ottenere risultati migliori con questo materiale. Per quanto riguarda il p-SiC:H usato come emitter, invece, i risultati ottenuti sono molto positivi. A valle di un processo di ottimizzazione del materiale e degli spessori dei film inseriti nella eterogiunzione, è stata ottenuta una cella con 700 mV di Voc e il 19.6 % di efficienza. Ulteriori ottimizzazioni, riguardanti principalmente il miglioramento della metallizzazione e l'aumento di conducibilità del materiale, dovrebbero molto probabilmente portare ad aumentare ancora le prestazioni. Infine, è stato sviluppato un metodo indiretto per valutare la presenza di barriere nascoste sul contatto di base delle celle a eterogiunzione, che ne limitino il Fill factor. Il metodo ha mostrato che contatto di base ottimizzato al DIET è ottimale per celle ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, H. Hanafusa and Y. Kuwano, "Development of new a-Si/c-Si heterojunction solar cells: ACJ-HIT (artificially constructed junction with intrinsic thin-layer)", *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) 3518-3522
- [2] 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%", *Nature Energy* 2 (2017) 17032
- [3] L. Martini, L. Serenelli, F. Menchini, M. Izzì, M. Tucci, "Silicon heterojunction solar cells toward higher fill factor", *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 28 (2020) 307-320
- [4] L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, G. de Cesare, F. Menchini, P. Mangiapane, M. Tucci, "Studio dei processi di passivazione dei wafer di silicio", Report RdS/PAR2017/032
- [5] L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, G. de Cesare, F. Menchini, M. Tucci, "Studio di strati sottili di WO₃ realizzati via sputtering per applicazioni alle celle solari ad eterogiunzione", Report RdS/PAR2018/008
- [6] M. L. Addonizio, E. Bobeico, M. Della Noce, et al., "Film di MoOx e WOx come trasportatori di lacune in celle in silicio e processi di testurizzazione dei wafer di Si", Report RdS/PTR2019/154
- [7] L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, G. De Cesare, M. Tucci "Studio dei processi di passivazione dei wafer di silicio", Report RdS/PAR2015/290

- [8] L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, G. de Cesare, F. Menchini, G. Stracci, M. Tucci, "Studio dei processi di passivazione dei wafer di silicio", Report RdS/PAR2016/047
- [9] XOP: <http://www.esrf.eu/computing/scientific/xop2.1/extensions.html>
- [10] L. Serenelli, L. Martini, L. Imbimbo, R. Asquini, F. Menchini, M. Izzi, M. Tucci, "Metastability of a-SiO_x:H thin films for c-Si surface passivation" Appl. Surf. Sci. 392 (2017) 430
- [11] L. Serenelli, L. Martini, F. Menchini, M. Izzi, G. de Cesare, G. Condorelli, G. Gerardi, D. Muñoz, M. Tucci, "Selective contacts and fill factor limitations in heterojunction solar cells", Prog. Photovolt. Res. Appl. (2021), in pubblicazione

5 Appendice

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività.

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

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