





Realizzazione di eterogiunzioni a contatto frontale su wafer di tipo p: ottimizzazione di passi di processo

> M. Della Noce, E. Bobeico, A. De Maria, L. Lancellotti, V. La Ferrara, M. Izzi, M. Tucci

> > Report RdS/2013/008

REALIZZAZIONE DI ETEROGIUNZIONI A CONTATTO FRONTALE SU WAFER DI TIPO P: OTTIMIZZAZIONE DI PASSI DI PROCESSO

M. Della Noce¹, E. Bobeico¹, A. De Maria¹, L. Lancellotti¹, V. La Ferrara¹, M. Izzi², M. Tucci² ¹ENEA UTTP-MDB, Centro Ricerche Portici ²ENEA UTRINN-FVC, Centro Ricerche Casaccia

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA Piano Annuale di Realizzazione 2012 Area: Produzione di Energia Elettrica e Protezione dell'Ambiente Progetto: Energia Elettrica da Fonte Solare – Ricerca su Celle Fotovoltaiche Innovative Obiettivo: Sviluppo di cene a min sociale a constructione a constructione a constructione a construction a cons

Si ringrazia la Dr. Luana Mazzarella per il prezioso contributo apportato durante il suo lavoro di tesi



Indice

SON	SOMMARIO				
1	INTRODUZIONE				
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI					
2	2.1	Multistrato AZO / Ag / AZO	6		
2	.2	RIFLETTORE BRAGG POSTERIORE			
2	.3	TEXTURING	17		
3	CONCLUSIONI				
4	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI				
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI					

Sommario

Nel presente rapporto tecnico sono descritte le attività di ricerca e sviluppo che sono state condotte al fine di migliorare alcuni elementi critici di una cella ad eterogiunzione in silicio sviluppata nella precedente annualità, con l'obiettivo di ottenere un dispositivo fotovoltaico con efficienza di conversione del 16%, come previsto dall'Accordo di Programma, basato su wafer in silicio cristallino sottile con spessore minore di 100 µm. L'attività descritta è stata dunque focalizzata al miglioramento del confinamento ottico della radiazione all'interno di una cella ad eterogiunzione, curando anche l'aspetto riguardante il contatto elettrico frontale. E' stato studiato e sviluppato un multistrato innovativo con funzione antiriflesso e caratterizzato da una bassa resistività, da porre come elemento frontale al di sotto della griglia di raccolta, allo scopo di ottimizzare sia la trasmissione della radiazione incidente all'interno del dispositivo sia la resistenza serie. Si è anche condotta un'attività sulla testurizzazione e smussamento della superficie frontale del wafer, mirata all'ottenimento di una superficie otticamente diffusiva (confinamento ottico) e con bassa probabilità di micro shunt elettrici (resistenza di shunt della cella). Lo scarso assorbimento della parte infrarossa dello spettro solare è stato infine affrontato ottimizzando un riflettore posteriore in configurazione Bragg, con caratteristiche spettrali di riflettanza adattabili al particolare spessore del wafer di c-Si da utilizzare. Si sono ottenuti risultati promettenti per le singole attività descritte, mediante sperimentazione su strutture mirate ad una valutazione delle prestazioni dei singoli elementi. Di contro, da una prima valutazione su dispositivi semi-finiti ad eterogiunzione, sono emersi alcuni problemi riguardanti soprattutto la trasmittanza del multistrato frontale che è risultata minore di quanto previsto, problema legato ad alcuni aspetti per i quali si sono individuate le possibili cause e le possibili soluzioni.



1 Introduzione

Questa attività di ricerca ha avuto come obiettivo principale la realizzazione di una cella fotovoltaica ad eterogiunzione (HJ) a contatto frontale con efficienza di conversione superiore al 16%, la cui struttura deve essere basata su di un wafer in silicio cristallino sottile (cSiTF) di tipo p. Il lavoro si è basato su di una cella ad eterogiunzione sviluppata nella precedente annualità, la cui architettura è mostrata in fig.1.1, per la quale si è ottenuto un'efficienza di conversione pari al 15.8%.



Fig. 1.1 – Architettura base della cella ad eterogiunzione

Tale dispositivo, in breve, era basato su di un wafer quasi-mono cristallino in silicio di tipo p di spessore 180 μ m con resistività di 1 Ω cm e con un emitter innovativo in ossido di silicio drogato n (n-SiOx) ottenuto per deposizione a film sottile con tecnologia PECVD. La superficie frontale del wafer è stata precedentemente testurizzata chimicamente per una maggiore diffusione della luce all'interno della cella. Il contatto frontale è costituito da un layer antiriflesso e conduttivo in ZnO:Al (AZO) e completato con griglia di raccolta realizzata per screen printing a pasta di argento. Sul retro della cella è stato realizzato uno specchio dielettrico a strati alternati di silicio amorfo/nitruro di silicio in configurazione Bragg, per il confinamento della radiazione infrarossa. Il contatto elettrico finale è in alluminio a film sottile, depositato per evaporazione e-gun e completato mediante laser firing. Le caratterizzazioni della cella (tensione-corrente (IV), risposta spettrale (QY)) hanno portato ad individuare vari aspetti su cui intervenire per migliorarne le prestazioni, tra i quali:

- Resistenza serie (R_s)
- Confinamento ottico

I su citati aspetti sono stati oggetto di studio e sviluppo nell'attività di ricerca descritta nel presente rapporto tecnico.

La strategia per diminuire la resistenza serie del dispositivo, descritta nel cap2.1, si è basata sullo studio e sviluppo di una struttura alternativa al layer di AZO, con proprietà di bassa resistività, idonea funzione lavoro e con proprietà antiriflesso per la radiazione solare incidente.

Per aumentare il confinamento ottico nel vicino infrarosso, si è proceduto allo studio e sviluppo di un riflettore Bragg posteriore, con coppie a strati alternati in a-Si:H/SiNx, che presentasse una riflettanza migliore con un minor numero di coppie, dove tale attività è descritta nel cap. 2.2. L'intrappolamento della

luce all'interno del dispositivo è anche favorito dalla testurizzazione della superficie frontale del wafer di silicio cristallino (c-Si), grazie alle sue proprietà ottiche diffusive (scattering) all'interno della cella fotovoltaica che aumentano il percorso ottico dei raggi luminosi, ed alla funzione antiriflesso. Nel cap. 2.3 è descritta l'attività di ricerca che si è condotta sulla testurizzazione (texturing) e successivo smussamento (smoothing) delle tipiche strutture a piramidi che si ottengono sulla superficie del wafer.

Si precisa che tutte le attività sono state svolte utilizzando wafer in c-Si dallo spessore convenzionale (>250µm) con l'idea di esportare in seguito su wafer sottile tutti i processi debitamente ottimizzati. Tale strategia trova motivazione sia nel costo e nel reperimento di wafer in cSiTF di buona qualità, attualmente problematici, che nelle ulteriori complicazioni derivate dalla fragilità di tali substrati.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Multistrato AZO / Ag / AZO

E' stato condotto uno studio e la successiva sperimentazione di una struttura trasparente e conduttiva da utilizzare come contatto elettrico frontale della cella HJ e contemporaneamente come elemento antiriflettente. Tipicamente questa funzione viene assolta da uno strato sottile di ossido trasparente conduttivo (TCO) [1], come ad esempio ZnO:Al (AZO) oppure ITO, depositato generalmente con tecnologia sputtering sull'emitter di una cella HJ. Le proprietà ottiche del TCO ($n(\lambda)$, $k(\lambda)$) e lo spessore del relativo layer determinano lo spettro di riflettanza della luce incidente, grazie a fenomeni di interferenza generati da riflessioni multiple alle superfici di discontinuità dei vari materiali (aria / TCO / emitter). Lo spessore ottimale del TCO è convenientemente scelto pari a $\lambda/4$, cioè ad un quarto della lunghezza d'onda (nel mezzo) per la quale si vuole ottenere un minimo del profilo di riflettanza: questo comporta uno spessore dell'ordine delle decine di nm per i materiali tipicamente utilizzati. Lo spessore del TCO è però anche determinante per ottenere una ragionevole resistenza di sheet (R_{sh}), cioè dell'ordine di poche decine di Ω /sq, in quanto concorre al valore di resistenza serie del dispositivo finale, dove R_{sh} è legata alla resistività p del TCO ed al suo spessore δ dalla semplice legge $\rho = R_{sh} * \delta$. In questo caso si richiedono spessori maggiori, poco inferiori ad 1µm, per un materiale come l'AZO che tipicamente mostra una resistività ρ dell'ordine di 10^{-3} Ω cm, ed in tal caso si compromette in modo consistente la proprietà antiriflettente. In definitiva, lo spessore del layer di TCO è frutto di un compromesso tra bassa resistenza elettrica ed alta riflettanza. Utilizzando materiali a minore resistività, come l'ITO per il quale $\rho \sim 10^{-4} \Omega$ cm, è possibile utilizzare uno spessore minore per una ragionevole riflettanza ma vanno considerate altre proprietà del materiale, come la minore trasparenza e la maggiore funzione di lavoro rispetto all'AZO, che incidono negativamente sulla performance finale della cella solare. Una struttura diversa è stata l'oggetto di studio e sperimentazione per ottenere bassa resistività e funzione antiriflesso, composta da un multistrato AZO/Ag/AZO. L'idea è quella di sfruttare le proprietà opto-elettroniche dell'AZO ponendo un sottile layer intermedio metallico ad alta conducibilità [2], che svolga cioè la funzione di canale preferenziale per il movimento laterale delle cariche, quello cioè pertinente al percorso parallelo alla superficie tra l'emitter ed i finger della griglia di raccolta di una cella HJ. La messa a punto della struttura ottimale per il dispositivo ad eterogiunzione da realizzare è stata articolata in varie fasi:

-determinazione della legge di dispersione (n, k) e resistività dell'AZO cresciuto per RF-sputtering -progettazione della struttura AZO/Ag/AZO con simulatore ottico -realizzazione della struttura con interlayer di argento cresciuto per evaporazione e-gun -caratterizzazioni ottiche ed elettriche del multistrato cresciuto su wafer in c-Si

La determinazione della legge di dispersione è di fondamentale importanza per la progettazione ottica della struttura finale in termini di riflettanza. A tal scopo sono stati realizzati vari campioni di AZO a film sottile, cresciuti su vetro Corning 7059 (10 x 10 cm²) con un sistema di RF-sputtering (Leybold L560) a 13.56 MHz utilizzando un target di ZnO drogato Al_2O_3 al 2% del peso. Lo spessore dei campioni (50 – 100 nm), valutato tramite misure con profilometro (Tencor P-10), ed il tempo di deposizione portano a stimare un tasso di crescita medio di circa 0.3 Å/s. La stima di (n, k) è ottenuta a partire da misure di riflettanza e trasmittanza



(R, T) tramite spettrofotometria UV/VIS/IR (Perkin Elmer, lambda 900) e successiva estrapolazione via software con metodo di inversione [3]. La resistività (ρ) è stata ottenuta da misure di spessore e di R_{sh}, quest'ultima valutata mediante misura a 4 punte (Napson, RG-8). Nelle fig.2.1.1 e fig.2.1.2 sono riportate rispettivamente le misure di R(%) e T(%) con l'assorbanza A(%) = 100 - R - T, e la stima della legge di dispersione per un campione di spessore 80 nm per il quale risulta R_{sh} = 240 Ω /sq e quindi ρ = 1.9*10⁻³ Ω cm.





La trasmittanza e la riflettanza, pesate con lo spettro solare nell'intervallo di interesse 300 – 1200 nm, risultano $T_s = 82.2$ % e $R_s = 15.8$ % e quindi l'assorbanza è $A_s = 2$ %, il che evidenzia una buona trasparenza del materiale. Una volta nota la legge di dispersione del materiale si è proceduto alla deposizione di AZO su wafer di c-Si, sia per valutarne le condizioni di crescita a parità di processo di sputtering sia per ottenere una verifica indiretta della stima di (n, k) ottenuti con metodo di inversione. In fig.2.1.3 è illustrato ad esempio il profilo di riflettanza, ottenuto mediante spettrofotometria, di un layer di AZO di 70 nm depositato sulla superficie lappata di un wafer di c-Si (CZ, <100>, n-type, 100 Ω cm). E' importante precisare che in questo caso è possibile la sola misura di riflettanza in quanto il wafer di c-Si, spesso 350 µm, è altamente assorbente e quindi non permette apprezzabili misure di trasmittanza.



Fig. 2.1.3 – Riflettanza misurata e simulata di AZO (70 nm) su c-Si

Nel grafico è riportata anche la riflettanza simulata ottenuta mediante software di progettazione ottica (XOP, estensione IMD) per strutture multistrato, per il quale si è utilizzata la legge di dispersione stimata. Si trova un buon accordo tra la simulazione ed i dati sperimentali, testimoniando la bontà della stima di (n, k) dell'AZO. La discrepanza che si nota a lunghezze d'onda maggiori di 1000 nm deriva da un limite del programma stesso quando si fornisce in input lo spessore reale dello strato di c-Si, cioè del wafer. In questo caso la riflessione della luce meno assorbita (vicino infrarosso) sulla seconda faccia del wafer (c-Si / aria) genera fenomeni di interferenza che si manifestano in rapide oscillazioni nello spettro di riflettanza rendendone illeggibile il grafico. Per semplificarne la lettura si preferisce in questo caso modellare la struttura simulata considerando il c-Si come un piano semi-infinito. Nel grafico è infine riportato anche lo spettro di riflettanza misurato sulla superficie lappata del solo wafer, in modo da evidenziare la proprietà antiriflettente di un singolo strato di AZO che presenta un minimo di riflettanza intorno a $\lambda_m = 510$ nm. Il valore di λ_m conferma indirettamente la precisione nella misura dello spessore del layer con profilometro, visto che ¼ di tale lunghezza d'onda nel mezzo ($\lambda_m/n(\lambda_m)$) corrisponde a circa 70 nm.

La misura di spessore con profilometro è stata effettuata su più punti della superficie, sia per campioni basati su vetro che per quelli su wafer di c-Si, per poterne valutare l'uniformità di spessore vista la criticità di tale parametro nella risposta spettrale di una struttura multistrato. E' risultata una buona uniformità pari al $\pm 3\%$ su di un area di 5 x 5 cm², cioè sufficiente per contenere il dispositivo finale.

Multistrati su vetro

La progettazione ottica del multistrato AZO/Ag/AZO con software XOP si è basata sulla legge di dispersione ottenuta per l'AZO, mentre per l'argento ci si è basati sui dati di libreria relativi alle proprietà bulk del materiale, in quanto non è stato possibile operare misure ottiche attendibili per la determinazione sperimentale di (n, k) dell'argento. Come vedremo in seguito, lo spessore ottimale dello strato di argento è dell'ordine di qualche nm (< 10 nm) e la valutazione di (n, k) andrebbe correttamente operata in situ, e quindi in condizioni di vuoto a valle del processo di crescita, in quanto una volta estratto il campione dal sistema di deposizione a contatto con l'aria il materiale troppo sottile si degrada rapidamente per processi ossidanti, presentando inoltre fenomeni di distaccamento dal substrato. Ci si aspetta comunque una qualche discrepanza tra le proprietà ottiche di bulk dell'argento da quelle a film sottile [4]. Si è quindi proceduto prima alla modellazione del multistrato su vetro, per uno studio del comportamento al variare degli spessori dei singoli layer e per poter verificare l'accordo sperimentale in termini di R e T. Nella fase di studio si è tenuto conto che uno spessore elevato di Ag diminuisce la resistività globale del multistrato ma ne compromette la trasmittanza, così come uno spessore troppo piccolo non assicura la continuità del film



deposto su AZO ma piuttosto una distribuzione ad "isole" con conseguenti proprietà optoelettroniche notevolmente differenti [5]. Lo strato superiore di AZO inoltre, deve avere uno spessore di sicurezza non inferiore a 45-50 nm in quanto permeabile all'ossigeno dell'ambiente che, in fase di successivo trattamento termico (annealing), può penetrare fino al layer in Ag ed ossidarlo, cosa che è stata verificata sperimentalmente. Nelle figure seguenti sono ad esempio mostrate alcune simulazioni di trasmittanza.



Fig. 2.1.4 - Trasmittanza simulata per AZO (50nm) / Ag / AZO (50nm) su vetro

In fig.2.1.4 è mostrato l'andamento della trasmittanza simulata al variare dello spessore di Ag per struttura simmetrica AZO(50nm)/Ag/AZO(50nm), cioè con layer di AZO superiore ed inferiore di uguale spessore, nel quale si nota come al crescere dello spessore di Ag diminuisca la larghezza di banda del profilo di trasmittanza. Ciò è evidentemente dovuto all'assorbimento della radiazione da parte del layer non trasparente in argento. Nel grafico di fig.2.1.4 si nota anche come la trasmittanza del multistrato su vetro risulti maggiore di quella relativa al singolo layer in AZO (Ag = 0nm) in un intervallo posizionato nel range del visibile, con valori superiori al 90%. Gli spessori dei layer superiore ed inferiore di AZO contribuiscono in maniera differente al profilo di, come mostrano i due grafici rispettivamente in figg.2.1.5 e 2.1.6 nei quali il layer di AZO non variabile è fissato a 50 nm. Risulta inoltre una migliore performance di trasmittanza per multilayer simmetrici.





Fig. 2.1.5 – Simulazione di T per V_AZO(50nm)/Ag(7nm)/AZO

Fig. 2.1.6 - Simulazione di T per V_AZO(50nm)/Ag(7nm)/AZO

Sono quindi stati realizzati vari campioni su vetro per svariate strutture con terne di spessori differenti, misurandone le caratteristiche ottiche ed elettriche prima e dopo un trattamento di annealing per 10 minuti a T=250 °C, dove tale trattamento serve a simulare il processo termico relativo allo screen printing finale del dispositivo ad eterogiunzione; le caratteristiche optoelettroniche sono rimaste pressoché immutate. Nelle figg.2.1.7 e 2.1.8 sono riportate ad esempio la trasmittanza e riflettanza per multilayer cresciuti su vetro con gli strati di AZO fissati a 50nm e quello d'argento variabile tra 7 e 9 nm.



Fig. 2.1.7 - Misure di T per AZO(50)/Ag(7-9)/AZO(50) su vetro



Lo spessore dell'argento risulta abbastanza critico nell'intervallo 7-9 nm: si nota ad esempio, dal confronto tra le strutture con 7 e 8 nm di argento, una trasmittanza minore con minor spessore di argento. Dai dati riportati in Tab.2.1.1 si ricava che l'assorbanza pesata (spettro solare AM.15, 300-1200 nm) è del 26 % con layer di Ag da 7 nm mentre vale il 22.4 % con 8 nm, laddove ci si sarebbe aspettato una maggior assorbanza con un layer di argento più spesso.

La trasmittanza e riflettanza risultano differenti da quelle attese, come evidenziato nei grafici di fig.2.1.9 e fig.2.1.10 relativi a misure e simulazioni di R e T rispettivamente per strutture asimmetrica e simmetrica. La spiegazione più plausibile risiede nella modellazione dello strato di argento utilizzata nel software XOP, nella quale non si è potuto tener conto di alcuni aspetti ottici, morfologici e stechiometrici relativi al sottile layer in argento per i quali non è stato possibile condurre una caratterizzazione adeguata. Come si è accennato in precedenza, infatti, le proprietà ottiche per l'argento sottile possono risultare differenti da quelle di "bulk" utilizzate nella simulazione [4]. Gli aspetti morfologici riguardano soprattutto la continuità del film depositato su AZO per evaporazione e-gun, dove per spessori piccoli (< 10 nm) si può ottenere piuttosto una crescita ad isole, le cui dimensioni dipendono fortemente dalla struttura superficiale dell'AZO e dal grado di bagnabilità dell'argento su di essa [5]. Una struttura ad isole può comportare uno scattering della radiazione incidente e quindi un certo grado di diffusione ottica che può indurre a riflessioni multiple all'interno della struttura le cui interferenze ottiche incidono sul profilo di trasmittanza, per esempio aumentando il numero di passaggi nel layer Ag e quindi aumentando l'assorbanza. Gli aspetti stechiometrici sono fondamentalmente legati al possibile stato di ossidazione della superficie dell'argento a contatto con AZO, con proprietà optoelettroniche differenti. Si è provato a simulare otticamente una struttura con doppio strato di ossido di argento (Ag₂O) sulle superfici dell'interlayer in Ag, utilizzando per le relative proprietà ottiche i dati disponibili di libreria. Si è riscontrato un accordo migliore con i dati sperimentali per la trasmittanza con un layer di Ag₂O di 1 nm di spessore. Un possibile miglioramento di tali aspetti può ottenersi crescendo lo strato di Ag con tecnologia DC-sputtering, che potrebbe comportare una maggiore continuità del film depositato. C'è inoltre da tener presente che la continuità del film di argento ed un probabile strato di ossido si riflettono anche sulle proprietà elettriche del film stesso: una struttura continua è ovviamente più conduttiva mentre uno strato d'ossido restringe il canale conduttivo aumentando la resistenza effettiva.





Nella Tab.2.1.1 sono infine riportate le caratteristiche optoelettroniche dei campioni più significativi realizzati su vetro, dove la resistività effettiva ρ_{eff} è stata valutata dalla misura di Rsh e considerando la struttura come un singolo layer di spessore pari alla somma di quelli dei layer costituenti.

AZO/Ag/AZO (nm)	R _{sh} (Ω/sq)	ρ _{eff} (Ωcm)	T _s (%)	R _s (%)				
50/7/50	18	1.9 10 ⁻⁴	65.4	8.6				
50/8/50	10	1.1 10 ⁻⁴	67.8	9.8				
50/9/50	12	1.3 10 ⁻⁴	65.6	9.85				
100/8/50	12.5	2.0 10 ⁻⁴	64.9	10.9				

Tab. 2.1.1 – Resistenza sheet (Rsh), resistività efficace (peff), trasmittanza (Ts) e riflettanza (Rs) pesate con AM1.5 (350-1200nm)

Dai dati in tabella si riscontra principalmente una trasmittanza non elevata ma un valore di resistenza sheet adatto per un dispositivo ad eterogiunzione, riducendo di quasi un ordine di grandezza il valore che ci si aspetta da un layer in solo AZO di pari spessore. In termini di resistività efficace è come se avessimo un singolo strato di materiale con resistività minore di circa un fattore 10, se confrontata con la resistività di partenza dell'AZO pari a $\rho_{AZO} = 1.9 \ 10^{-3} \ \Omega \text{cm}.$

<u>Multistrati su c-Si</u>

I risultati ottenuti dalla sperimentazione con substrati in vetro sono serviti per la successiva sperimentazione su c-Si, per la quale ci si è serviti inizialmente di wafer di tipo n con elevata resistività (100 Ω cm) per permettere anche una misura affidabile di resistenza di sheet. Sono stati anche utilizzati wafer di cSi ricoperti da un layer in n-SiOx per valutare i parametri di crescita dell'AZO in condizioni operative, verificando inoltre che le caratteristiche ottiche del multistrato non ne fossero affette. Da simulazioni ottiche si riscontra un profilo di riflettanza diverso rispetto al caso con substrato in vetro, visti i differenti contrasti di indice di rifrazione all'interfaccia vetro/AZO e c-Si/AZO. In fig.2.1.11 sono mostrati ad esempio gli andamenti della riflettanza al variare degli spessori di AZO con layer di argento di 7nm, dove si può notare una variazione maggiore dei profili al variare dello spessore del layer superiore di AZO.

In base alle simulazioni fatte sono stati realizzati diversi multilayer su c-Si con terne di spessori differenti, sia in configurazione simmetrica che asimmetrica. E' risultato generalmente che le strutture asimmetriche comportano una riflettanza minore, a differenza di quanto accade con substrato in vetro, e quindi più idonee ad essere utilizzate come strato antiriflesso. In fig.2.1.12 è ad esempio riportato il confronto tra le riflettanze misurate e simulate di una struttura simmetrica ed una asimmetrica, dove la struttura

simmetrica è la stessa per la quale si è ottenuto un minimo di riflettanza pesata per campioni su vetro. Si riscontra anche in questo caso una evidente discrepanza tra i dati sperimentali ed i valori attesi, che come spiegato in precedenza è probabilmente attribuibile ad una non corretta modellizzazione dello strato in Ag. Non è possibile valutare l'assorbanza di tali strutture per ovvi problemi di misure di trasmittanza, ma ottimizzato il multistrato in termini di minima riflettanza resta da validare la sua corretta funzione solo dalle prestazioni del dispositivo fotovoltaico finale, soprattutto da misure di risposta spettrale (QY) della cella.



Fig. 2.1.11 – Simulazione di riflettanze di multistrati depositati su c-Si con spessore di Ag di 7 nm



Fig. 2.1.12 – Misura e simulazione di riflettanza per multistrato simmetrico (a sinistra) e asimmetrico (a detsra) su c-Si

In attesa di un riscontro da misure su dispositivo, la struttura ottimizzata in termini di riflettanza e resistenza di sheet risulta AZO (100 nm) / Ag (8 nm) / AZO (50 nm), come si evince dai dati in tab.2.1.2 nella quale sono posti a confronto la struttura ottimizzata con due strutture simmetriche.

AZO/Ag/AZO (nm)	R _{sh} (Ω/sq)	ρ _{eff} (Ωcm)	R _s (%)
50/7/50	15	2.5 10 ⁻⁴	15.5
50/9/50	10.4	$1.1 \ 10^{-4}$	22.7
100/8/50	15.5	2.5 10 ⁻⁴	9.8

I valori riportati in tabella sono rimasti pressoché costanti anche dopo un trattamento di annealing per 10 minuti a T = 250 °C, sia in condizioni di ambiente atmosferico che in vuoto parziale.



2.2 Riflettore Bragg posteriore

L'attività di ricerca sul riflettore posteriore della cella fotovoltaica, atto a confinare la radiazione infrarossa scarsamente assorbita dal silicio cristallino, è stata focalizzata sull'ottimizzazione di una struttura multilayer in configurazione Bragg ottenuta con coppie di strati alternati di materiali ad alto (n_H) e basso (n_L) indice di rifrazione (amorfo / nitruro, a-Si:H / SiNx) cresciuti con tecnologia PECVD convenzionale. Una prima fase è consistita nella messa a punto del processo di crescita su vetro (Corning 7059) dei due materiali, mediante il sistema di deposizione Plasmalab800 (Oxford Inst.), in modo da ottenerne le leggi di dispersione da misure di riflettanza e trasmittanza. L'obiettivo principale è stato quello di migliorare il rapporto n_H/n_L , cercando soprattutto di diminuire l'indice di rifrazione del nitruro di silicio: ad un rapporto maggiore corrisponde una maggiore riflettanza a parità di coppie di strati. Il primo strato depositato su c-Si per il riflettore Bragg è in a-Si:H e la sua funzione consiste anche nel passivare i legami insaturi del c-Si stesso, in modo da non deteriorare la resistenza di shunt del dispositivo ad eterogiunzione dovuta alla ricombinazione delle cariche all'interfaccia c-Si / a-Si:H. Durante la fase di messa a punto del processo di deposizione. La messa a punto del processo di deposizione per PECVD consiste nell'ottimizzarne la configurazione dei parametri, ovvero: temperatura, flussi di gas, pressione di processo, potenza del segnale RF (13.56 MHz).

<u>SiNx</u>

Per il processo di deposizione di SiNx è stata utilizzata una miscela di gas silano (SiH₄) in forte diluizione di azoto (N₂), variandone il rapporto e tenendo costante il flusso totale a 1250 sccm. Inizialmente si è studiata la dipendenza dell'indice di rifrazione n dalla temperatura per alcune pressioni di lavoro (campioni realizzati su vetro). In fig.2.2.1 è riportato l'andamento di n(T) valutato alla lunghezza d'onda di interesse λ = 950 nm ed in fig.2.2.2 quello del tasso di crescita, per 2 valori di pressione di lavoro, con potenza di 100W e flussi di 18 e 1232 sccm rispettivamente per silano ed azoto.



L'indice di rifrazione è ottenuto da misure ellissometriche (Jobin Yvon, HR460) mentre il tasso di crescita è ricavato dal tempo di deposizione e da misure di spessore con profilometro. Dalle misure riportate si evince che la condizione T = 150 °C e p = 750 mTorr è ottimale in quanto comporta un basso indice di rifrazione ed un alto tasso di crescita. Variando invece la potenza del segnale RF, tra 100 e 200 W, si nota un lieve incremento del tasso di crescita (T = 150 °C, p = 750 mTorr): per un processo a più basso costo si è deciso di fissare la potenza a 100 W. Per diminuire l'indice di rifrazione si è proceduto a deposizioni con diluizione maggiore di silano in azoto, tenendo fissati gli altri parametri (T = 150 °C, p = 750 mTorr, P = 100 W).

Variando il flusso di silano da 18 sccm a 3 sccm si è ottenuto un materiale altamente trasparente e con indice di rifrazione a basso contrasto con quello del substrato in vetro tale da non permettere una corretta misura mediante ellissometria. La legge di dispersione è stata quindi stimata con metodo di inversione da

misure spettrofotometriche di trasmittanza e riflettanza ed è risultato $n(\lambda = 950 \text{ nm}) = 1.67$ (fig.2.2.3). La maggiore diluizione comporta anche una diminuzione del tasso di crescita da circa 5.5 Å/s (18 sccm) a circa 1.7 Å/s (3 sccm).



Fig. 2.2.3 - SiNx: legge di dispersione (n, k) con metodo di inversione

Il processo ottimizzato su vetro è stato quindi "esportato" su wafer di silicio cristallino. Questa volta è stato possibile effettuare una misura ellissometrica dalla quale si è ottenuto una legge di dispersione mostrata in fig.2.2.4. L'indice di rifrazione a λ = 950 nm risulta 1.7, in buon accordo con quello stimato da metodo di inversione. I dati acquisiti hanno permesso di confrontare la misura di riflettanza dello strato di SiNx su c-Si con la relativa simulazione (software XOP), come mostrato in fig.2.2.5 che testimonia l'ottimo accordo nell'intervallo 200 – 1000 nm. La scelta di non includere nella simulazione l'ulteriore riflessione della faccia opposta del wafer, per i limiti già citati del software XOP, comporta il disaccordo tra le curve per λ > 1000.







<u>a-Si:H</u>

Il processo di deposizione di silicio amorfo sia su vetro che su c-Si è stato ottimizzato a T = 150 °C in modo da non variare la temperatura di processo durante la realizzazione di un multistrato. E' stato utilizzato un flusso di silano puro, con potenza RF max di 50 W oltre la quale si comincia ad avere formazione di polveri all'interno della camera di reazione. Il processo è stato messo a punto con flusso di SiH4 di 40 sccm, p = 300 mTorr e P = 40 W con un tasso di crescita risultante di circa 2.3 Å/s, indipendentemente dal substrato utilizzato. La legge di dispersione, ottenuta da misure ellissometriche, è mostrata in fig.2.2.6 da cui si ricava n = 3.5 a 950 nm. La bontà della stima di (n, k) è testimoniata dall'accordo sperimentale tra R e T misurate e simulate di un film di a-Si:H depositato su vetro, come mostrato in fig.2.2.7.





La funzione del layer in a-Si:H depositato su c-Si come passivante superficiale è stata testata da misure di lifetime dei portatori con metodo "Quasi Steady State Photo Conductance decay" (QSSPC - Sinton, WCT-100), con 30 nm di materiale depositato su entrambe le superfici del wafer. Per wafer p-type di alta qualità (FZ, <100>, 250 μ m, 2 Ω cm) si è registrato un ragionevole valore di 113 μ s a valle di un trattamento di annealing di 10 minuti a T = 200 °C.

Riflettore Bragg a-Si:H / SiNx

Un riflettore in configurazione Bragg consiste di coppie di strati alternati di materiale ad alto (n_H) e basso (n_L) indice di rifrazione, dove gli spessori ottici dei singoli strati sono pari ad ¼ di una lunghezza d'onda, detta lunghezza d'onda di Bragg (λ_B) , in modo da ottenere interferenza costruttiva per un'alta riflettanza. Detti rispettivamente t_H e t_L gli spessori degli strati con indice n_H e n_L valutati a λ_B , la suddetta condizione si esprime in:

$n_H t_H = n_L t_L = \lambda_B/4$

In fig.2.2.8 è mostrato ad esempio il profilo di riflettanza simulato per λ_B = 1000 nm con 8 coppie a-Si/SiNx utilizzando le leggi di dispersione ricavate per il nitruro e l'amorfo.



Fig. 2.2.8 – Simulazione riflettore Bragg con N=8 e λ_{B} = 1000 nm

Si possono quindi ottenere elevati valori di riflettanza (> 95%) in un intervallo ragionevole di lunghezze d'onda. Il massimo della riflettanza aumenta sia con il numero di coppie che con il coefficiente di riflessione (ρ_R) all'interfaccia tra mezzi ad alto e basso indice di rifrazione, che per incidenza perpendicolare è: $\rho_R = (n_H/n_L - 1)/(n_H/n_L + 1)$.

La lunghezza d'onda λ_B è posta più o meno al centro di una banda caratterizzata da una larghezza $\Delta\lambda$ che tende asintoticamente (con $\rho_R = 1$) a $4\lambda_B/\pi$.

La progettazione del riflettore Bragg è basata sull'idea di ottenere elevate riflettanze per la radiazione infrarossa scarsamente assorbita dal c-Si nella cella HJ, dove l'assorbimento è direttamente legato anche allo spessore del wafer in c-Si. Si è scelto quindi di studiare e realizzare multistrati Bragg in a-Si/SiNx variando il numero di coppie N = 1, 2, 4 e la lunghezza d'onda di Bragg λ_B = 900, 950 e 1000 nm, dove il comportamento al variare di λ_B permette di ottenere una struttura flessibile, adattabile cioè allo spettro della radiazione non assorbita e quindi anche allo spessore del wafer in c-Si. E' importante sottolineare che il multistrato serve a riflettere la radiazione all'interfaccia c-Si/Bragg verso l'interno del wafer di c-Si, mentre le misure di riflettanza con spettrofotometro sono solo possibili "dall'esterno" e quindi il corretto funzionamento del riflettore è da valutarsi solo da misure sul dispositivo fotovoltaico finale. Sono state inizialmente realizzate delle strutture "invertite", depositando cioè il nitruro come primo layer, con λ_B = 900, 950 e 1000 nm: tali strutture offrono con solo due coppie un profilo di riflettanza ragionevole, utile per operare un check sui vari step di processo e per verificare la "tunabilità" della riflettanza del riflettore. In fig.2.2.9 sono riportate le misure di riflettanza per 3 multistrati a 2 coppie, per le quali risulta evidente lo spostamento dello spettro in funzione di λ_B .



Fig. 2.2.9 – Riflettanza misurata per strutture invertite con N = 2

Sono state considerate varie strutture Bragg da realizzare in condizioni operative, simulando cioè la riflettanza all'interfaccia c-Si/Bragg nella struttura c-Si/Bragg/Alluminio/aria, variando i parametri (λ_B , N). In fig.2.2.10 è riportato ad esempio l'andamento al variare di N con λ_B = 950 nm e per confronto anche la riflettanza con il solo layer passivante in a-Si, da dove si evince che è possibile ottenere un adatto profilo di riflettanza già con 2 coppie, mentre con 4 coppie si ha una riflettanza > 95% nell'intervallo 800 – 1250 nm. L'utilizzo di un numero minore di coppie è preferibile in quanto comporta sia costi che difficoltà minori nel processo realizzativo di una cella HJ. Per semplicità non sono mostrate tutte le simulazioni effettuate nelle quali si è riscontrato che per un aumento o diminuzione di λ_B si ottengono spettri di riflettanza simili ma spostati rispettivamente verso lunghezze d'onda maggiori o minori.





Fig. 2.2.10 – Simulazione riflettanza al variare di N con λ_B = 950 nm

Sono quindi stati realizzati alcuni riflettori per i quali si è fissata λ_B = 950 nm e variato il numero di coppie, ma senza ovviamente aggiungere il layer finale in alluminio, previsto per il contatto elettrico sul retro della cella. Nelle figg.2.2.11 e 2.2.12 sono mostrate rispettivamente le riflettanze misurate per N = 2, 4.



Come detto in precedenza il profilo misurato dall'esterno è ben diverso dal comportamento reale all'interno del c-Si, generalmente per un numero di coppie minore di 4. Nel grafico di fig.2.2.12 è mostrato un buon accordo sperimentale che per $\lambda > 1000$ nm degrada per i già citati motivi legati al software utilizzato. La discrepanza osservata per lunghezze d'onda inferiori a 1000 nm per N = 2 (fig.2.2.11), è imputabile ad un malfunzionamento del sistema durante il processo di deposizione che ha comportato la crescita di spessori diversi dal previsto, per il quale la causa è stata individuata ed è attualmente in fase di soluzione.

2.3 Texturing

Il processo di testurizzazione è necessario per aumentare lo scattering e ridurre le perdite per riflessione della componente diretta della radiazione solare incidente sulla cella solare. In tal modo si ottiene anche un confinamento ottico dei fotoni penetrati nel cristallo. Questa caratteristica è oggi molto richiesta per aumentare la generazione in spessori di wafer di silicio sempre più sottili. Nel caso del c-Si la testurizzazione consiste nella formazione di microstrutture sulla superficie mediante un etching anisotropo, eseguito generalmente a caldo con soluzioni acquose alcaline, con il quale viene attaccato in modo preferenziale il piano del silicio <100>, portando alla formazione di piramidi a base quadrata, disposte in modo più o meno

casuale [7]. Tuttavia, nei dispositivi ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si, tra le piramidi di silicio e gli elettrodi di ossido conduttivo trasparente, depositati sul wafer, potrebbero verificarsi effetti indesiderati di microshunt. Al fine di ridurre tali effetti, studi recenti mostrano che un etching isotropo acido può essere aggiunto al processo di testurizzazione, come post-trattamento, per smussare la parte superiore delle piramidi (smoothing) [8, 9]. Nella presente attività di ricerca wafer di c-Si (p-doped CZ, orientazione <100>, resistività 0.7-1.3 Ωcm) sono stati sottoposti a trattamenti di testurizzazione e successivo smoothing e caratterizzati otticamente mediante spettrofotometro UV-VIS e morfologicamente con microscopio elettronico a scansione (SEM). La testurizzazione è stata eseguita utilizzando una miscela ternaria di KOH, alcol isopropilico (IPA) ed acqua, a caldo. I campioni testurizzati sono stati sottoposti ad un processo di smoothing in HF/HNO₃ a temperatura ambiente. Entrambi i processi sono influenzati dalla concentrazione relativa dei reagenti, dalla temperatura e dal tempo di attacco. La durata del processo di testurizzazione è stata variata da 10 a 40 min, ottenendo delle piramidi di altezza crescente da circa 1 μm a 10-12 μm. I valori di riflettanza per i campioni testurizzati risultano decisamente inferiori rispetto a quelli del wafer originale, in particolare si osserva che all'aumentare del tempo del bagno nella soluzione alcalina diminuisce la riflettanza fino a raggiungere un valore di circa il 12%. I campioni testurizzati sono stati sottoposti allo smoothing per un tempo compreso tra i 30 e i 60 s. Dalle analisi SEM si osserva che effettivamente tale processo smussa le punte delle piramidi; dagli spettri di riflettanza, invece, si osserva un effetto opposto a quello riscontrato in seguito al processo di testurizzazione. Pertanto è necessario trovare un compromesso tra questi due fattori al fine di ottimizzare le prestazioni delle celle. Ad esempio in fig.2.3.1a è riportata una immagine SEM in cui si vede la superficie testurizzata del silicio con formazione di piramidi a distribuzione randomica. In fig.2.3.1b è riportata l'immagine SEM della superficie del silicio dopo testurizzazione e smoohting.



Fig. 2.3.1 - Immagini SEM della superficie di un wafer di c-Si testurizzato eseguite prima (a) e dopo (b) il processo di smoothing

In fig.2.3.2 sono riportati gli spettri di riflettanza della superficie di un wafer prima e dopo il processo di smoothing. Essi si riferiscono ad un substrato di spessore inferiore a 100µm con testurizzazione identica per il fronte ed il retro del wafer di silicio.



Fig. 2.3.2 – Riflettanza della superficie del c-Si: flat, dopo texturing e dopo texturing + smoothing



Contemporaneamente abbiamo messo a punto un processo di testurizzazione, alternativo al precedente, che permette un processo di testurizzazione da un solo lato del wafer lasciando flat la faccia posteriore di modo che il raggio di luce abbia più possibilità di essere riflesso verso l'interno, aumentandone così il cammino ottico fungendo da complemento per lo stesso, rispetto alla testurizzazione frontale. Per il processo di testurizzazione dopo diverse prove di test, abbiamo usato la seguente procedura: una soluzione di acqua deionizzata (resistività 18 M Ω cm) con percentuali in peso/volume di KOH al 5% e propanolo al 5% alla temperatura di 80°C con un tempo di attacco di 15 minuti. La misura di riflettenza efficace R hanno dato un valore del 12.7 %. Questi valori di R se vengono poi accoppiati con uno starato antiriflesso possono far scendere i valori di R fino al 5-7%. Misure di defocalizzazione con microscopio ottico hanno rilevato una distribuzione delle altezze delle piramidi tra 5 e 12 micron. Per il processo di testurizzazione del wafer di silicio su una sola faccia abbiamo messo a punto una tecnica che prevede la bagnabilità dello stesso su un solo lato. Abbiamo usato al momento una tecnica molto empirica che prevede di porre in galleggiamento i wafer nella soluzione per l'attacco basico usando dei supporti di teflon; questa tecnica però potrebbe essere facilmente trasferita in una linea di produzione usando una linea roll to roll che tenesse a bagno i wafers su un supporto rotante bagnando una sola faccia per il tempo necessario all'attacco chimico.



Fig. 2.3.3 – Spettro di riflettanza di c-Si prima e dopo il processo di testurizzazione e testurizzazione solo frontale

Per le nostre prove il tempo minimo di attacco è risultato di 20 minuti nelle stesse condizioni della soluzione precedente. Il valore della riflettenza efficace R e risultato pari al 17.1% dovuto chiaramente alla diverse condizioni di attacco chimico. I valori sperimentali sono riportati nella fig.2.3.3. Degno di nota è il fatto che i valori di riflettenza delle due diverse testurizzazioni sono abbastanza vicini su un ampio margine dello spettro indagato, tranne sulle alte lunghezze d'onda che rende ragione del fatto che la faccia posteriore del wafer riflette una più alta quantità di luce rispetto al caso testurizzato simmetrico su entrambi i lati, a conferma di un efficace confinamento ottico conseguito. Infatti se la riflettanza è maggiore vuol dire che la radiazione ha attraversato nuovamente il wafer per emergere dal lato frontale invece di uscire dalla superficie posteriore.

3 Conclusioni

Il lavoro descritto in questo rapporto tecnico è stato focalizzato sulle migliorie da apportare al confinamento ottico della luce all'interno di una cella ad eterogiunzione in silicio ed alla sua resistenza serie. Sono state descritte le attività di studio e sviluppo riguardanti alcuni elementi critici, come il layer frontale a bassa resistività con funzione antiriflesso, la testurizzazione e smoothing della superficie frontale del wafer e l'ottimizzazione di un riflettore posteriore in configurazione Bragg. I risultati ottenuti singolarmente, con wafer di c-Si da spessore convenzionale, sono abbastanza promettenti ed esportabili su c-Si sottile. Tutti i processi tecnologici messi a punto sono a bassa temperatura, in linea quindi con una generale riduzione dei costi di produzione.

L'obiettivo di ottenere un dispositivo con efficienza >16 % basato su wafer in c-Si sottile non è stato raggiunto, sebbene le indicazioni fornite dai risultati ottenuti singolarmente mostrino un possibile margine di miglioramento dell'efficienza del 15.8% raggiunta per una cella HJ sviluppata nella precedente annualità.

4 Riferimenti bibliografici

1. T. Minami, "Transparent conductive oxide semiconductors for transparent electrodes", Semicond. Sci. Technol., 20 (2005), pp. 35-44.

2. H. Han, N.D. Theodore, T.L. Alford, "Improved conductivity and mechanism of carrier transport in zinc oxide with embedded silver layer", Journal of Applied Physics, 103 (1) (2008), art. No. 013708, pp. 1-8.

3. R.E. Denton, R.D. Campbell, S.G. Tomlin, "The determination of the optical constants of thin films from measurements of reflectance and transmittance at normal incidence", Journal of Physics D: Applied Physics, n. 5 (4) (1972), pp. 852-863.

4. J. Guske, J. Brown, A. Welsh, S. Franzen, "Infrared surface plasmon resonance of AZO-Ag-AZO sandwich thin film", Optic Express, vol. 20, n.21 (2012), pp. 23215-23226.

5. H. Wu, R. Yang, C. Hsiung, C.H. Chu, "Influence of Ag thickness of aluminum-doped ZnO/Ag/aluminum-doped ZnO thin films", Thin Solid Films, n. 520 (2012), pp. 7147-7152.

S.J. Orfanidis, Electromagnetic Waves and Antennas, <u>http://www.ece.rutgers.edu/~orfanidi/ewa/</u> (2008)
D. Muñoz, P. Carreras, J. Escarré, D. Ibarz, S. Martín de Nicolàs, C. Voz, J. M. Asensi, J. Bertomeu, "Optimization of KOH etching process to obtain textured substrates suitable for heterojunction solar cells fabricated by HWCVD", Thin Solid Films, 517 (2009), pp. 3578-3580.

8. L. Fesquet, S. Olibert, J. Damon-Lacoste, S. De Wolf, A. Hessler-Wyser, C. Monachon, C. Ballif, "Modification of textured silicon wafer surface morphology for fabrication of heterojunction solar cell with open circuit voltage over 700 mV", 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), art. No. 5411173 (2009), pp. 754-758.

9. H. Angermann, L. Korte, J. Rappich, E. Conrad, I. Sieber, M. Schmidt, K. Hübener, J. Hauschild, "Optimisation of electronic interface properties of a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells by wet-chemical surface pre-treatment", Thin Solid Films, 516 (2008), pp. 6775-6781.

5 Abbreviazioni ed acronimi

- a-Si:H silicio amorfo idrogenato
- AZO ossido di zinco drogato alluminio, ZnO:Al
- c-Si silicio cristallino
- cSiTF silicio cristallino sottile
- HJ eterogiunzione
- QSSPC Quasi Steady State Photo Conductance decay
- SEM Scanning Electron Microscope
- SiNx nitruro di silicio
- TCO Transparent Conductive Oxide