



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di strati sottili di ossido trasparente e conduttivo per applicazione alle celle ad eterogiunzione silicio amorfo / silicio cristallino

*L. Serenelli, M. Tucci, M. Izzi, R. Chierchia, E. Salza,
D. Caputo, G. de Cesare*



Università degli Studi
di Roma
"La Sapienza"

Report RdS/PAR2014/002

SVILUPPO DI STRATI SOTTILI DI OSSIDO TRASPARENTE E CONDUTTIVO PER APPLICAZIONE ALLE CELLE AD ETEROGIUNZIONE SILICIO AMORFO / SILICIO CRISTALLINO

L. Serenelli¹, M. Tucci², M. Izzi², R. Chierchia², E. Salza², D. Caputo¹, G. de Cesare¹

¹Dipartimento di Ingegneria Informazione, Elettronica e Telecomunicazioni dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza"

²ENEA

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare – Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

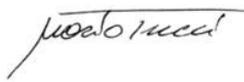
Obiettivo A: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si su wafer di tipo p

Responsabile del Progetto: Dr. Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione

Responsabile scientifico ENEA: Dr. Mario Tucci



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

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 OTTIMIZZAZIONE DELLO STRATO DI AZO.....	5
2.2 CONDIZIONI INIZIALI.....	6
2.3 RIDUZIONE DELLA POTENZA DI SCARICA NELLA CRESCITA DEL FILM DI AZO	8
2.4 EFFETTO DELL'IDROGENO	10
2.5 ULTERIORE RIDUZIONE DI POTENZA	11
2.6 APPLICAZIONI DEI RISULTATI A CELLE FOTOVOLTAICHE	12
3 CONCLUSIONI.....	12
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	13
5 APPENDICE.....	14

Sommario

Questo rapporto tecnico è relativo alle attività svolte nel Centro ENEA Casaccia DTE-FSN-TEF in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Informazione, Elettronica e Telecomunicazioni dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza".

Il lavoro di sperimentazione descritto nel presente rapporto tecnico è stato rivolto all'ottimizzazione dei film di AZO per applicazione alle celle solari ad eterogiunzione silicio amorfo/ silicio cristallino. Le proprietà dei film di AZO attualmente utilizzati per la realizzazione delle celle devono, infatti, essere ottimizzate per ottenere miglioramenti in termini di efficienza del dispositivo.

Sono stati quindi realizzati film di AZO per sputtering. La sperimentazione eseguita ha consentito di studiare l'influenza della potenza di scarica e dell'introduzione dell'idrogeno nella miscela gassosa sulle proprietà del materiale e di evidenziare eventuali criticità quando questo materiale venga utilizzato nei dispositivi.

1 Introduzione

Nel processo di realizzazione delle celle fotovoltaiche ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si, gli ultimi strati che completano il dispositivo sono gli strati sottili di ossidi trasparenti e conduttivi (TCO), depositati mediante tecniche in plasma. Essi costituiscono il contatto elettrico esteso su tutta la superficie nonché formano sia lo strato antiriflesso per la massimizzazione dell'assorbimento della radiazione incidente, sia contribuiscono a massimizzare la riflettanza del contatto elettrico posteriore. Il TCO devono pertanto avere delle caratteristiche ottiche di trasparenza, con un indice di rifrazione tale per cui uno strato sottile possa ridurre al minimo la riflessione della luce in un intervallo ampio di lunghezze d'onda. Allo stesso tempo deve avere una buona conducibilità per assicurare una efficace raccolta dei portatori di carica, e di conseguenza una bassa resistività superficiale in modo da favorire una spaziatura della griglia di raccolta frontale adeguata per la riduzione dell'ombreggiamento. Questa griglia si rende necessaria perché il TCO da solo non è sufficiente ad assicurare una buona estrazione della corrente dalla cella su aree ampie, assicurando così un elevato Fill Factor e necessita quindi di una griglia di argento, applicata mediante serigrafia. Ne consegue che una delle caratteristiche del TCO deve essere la bassa resistività di contatto tra il metallo della griglia e il TCO stesso [1]. Infine, specie nel caso in cui la cella ad eterogiunzione sia prodotta a partire da materiale cristallino drogato di tipo p, occorre che la funzione lavoro finale del TCO sia tale da assicurare un allineamento tra le bande energetiche di valenza e conduzione della struttura TCO/emitter/silicio cristallino tale da favorire la raccolta dei portatori e generare il potenziale (built in voltage) utile ad assicurare elevata tensione di corto circuito [2].

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Ottimizzazione dello strato di AZO

I più diffusi TCO disponibili sono l'ITO (Indium Tin Oxide – ossido di stagno e indio) e l'AZO (Aluminum doped Zinc Oxide – ossido di zinco drogato alluminio), che sono stati estensivamente studiati sia in letteratura che nell'ambito dei progetti in cui ENEA e il DIET dell'Università "Sapienza" sono state coinvolte. Di questi l'ITO è sicuramente il più utilizzato nell'industria della manifattura di celle solari, proprio a causa delle sue proprietà ottiche ed elettroniche e la possibilità di essere depositato mediante tecnica di sputtering, facilmente scalabile su larga area: si possono infatti depositare mediante sputtering film sottili uniformi anche su aree di più metri quadrati. D'altra parte esso impone delle problematiche legate ai costi di approvvigionamento a causa dell'indio in esso contenuto, il quale è un materiale poco abbondante e quindi di costo elevato. Di conseguenza la ricerca di TCO alternativi sta rivestendo un ruolo chiave, in alcuni casi con materiali nuovi come l'IWO e l'ICO (ossidi drogati con Indio rispettivamente di tungsteno e Cerio) [3] che comunque richiedono ancora Indio, oltre a tecniche di deposizione diverse dallo sputtering. In tal senso l'AZO si rivela essere un buon candidato, data il suo costo ridotto rispetto all'ITO, ed alla possibilità di modificare la propria funzione lavoro, così come i parametri ottici ed elettronici, in base alle condizioni di deposizione e successivi trattamenti termici. La deposizione mediante sputtering di strati di AZO su degli emitter di materiali amorfi quali il silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) o l'ossido di silicio non stechiometrico (SiOx) deve essere ottimizzata non solo in base alle caratteristiche intrinseche del TCO, ma anche in funzione dell'interazione con gli strati sottostanti. In questo rapporto illustreremo i progressi ottenuti nella comprensione dell'influenza dei tali parametri sul dispositivo.

2.2 Condizioni iniziali

Nei laboratori ENEA della Casaccia sono stati eseguiti numerosi studi preliminari atti ad individuare le migliori condizioni di processo per ottenere degli strati di AZO dalle proprietà ottiche ed elettroniche adatte all'impiego in celle solari: resistività di strato di 70 Ω /sq per strati spessi 80 nm, con una trasmittanza massima del 80-90%. In tal senso le condizioni di partenza per la deposizione degli strati di AZO prevedono una pressione in fase di scarica plasma fissata a $1.1 \cdot 10^{-3}$ mbar, temperatura dei due riscaldatori 270°C (la temperatura a cui realmente si porta il campione è di 2/3 rispetto al valore nominale, in quanto il riscaldamento dello stesso avviene mediante irraggiamento), potenza del generatore DC in impulsata che sostiene il plasma fissata a 500 W ed applicata con modulazione di ampiezza, al fine di ridurre l'eventuale danneggiamento dovuto al bombardamento degli ioni Ar sul substrato sul quale vengono depositati i film di AZO durante la fase di sputtering. Questa modulazione consiste in segnale ad impulsi in cui per un tempo fissato (τ_{on}) si garantisce la massima potenza applicata e per una parte di tempo (τ_{rev}) si inverte leggermente la polarità della scarica. In particolare è stata scelta una frequenza di modulazione di 20kHz con un periodo d'inversione di 8 μ s. Il gas che produce il bombardamento sul target è una miscela di Argon ed Idrogeno aventi un rapporto di flusso $H_2/[Ar+H_2]$ del 4%. La funzione lavoro degli strati ottenuti con questi parametri, misurata come altezza di barriera AZO/p-c-Si calcolabile con un fit lineare dei dati di $1/c^2$ in funzione della tensione applicata ed al variare della frequenza di probe da fra 10 e 100kHz, si assesta tra 4.13 e 4.16 eV, mentre la resistività di bulk del film è attorno a $1.3 \cdot 10^{-3}$ Ω cm che per uno spessore di 80 nm restituisce una resistività di strato di 160 Ω /sq, riducibile a seguito al trattamento termico per l'indurimento della pasta serigrafica di argento che completerà il contatto della cella solare [4]. Di conseguenza, a parte la conducibilità che può essere ulteriormente migliorabile, tali film, che chiameremo di seguito AZO1, sono stati utilizzati per completare la cella solare a struttura AZO/n-SiOx/i-a-si:H/p-c-si/i-a-Si:H [5].

Prima di applicarlo ad un dispositivo completo abbiamo però voluto testare l'effetto della deposizione dell'AZO sul livello di passivazione superficiale di un wafer di silicio ricoperto da silicio amorfo. Questo perché in celle ad eterogiunzione completate da strati di AZO è possibile osservare degli andamenti della curva I-V illuminata caratterizzati da una S-shape (forma a S), come evidenziato in Figura 1.1. Nella stessa figura sono riportate:

- La caratteristica misurata in regime di illuminazioni in AM1.5G di una cella ad eterostruttura completa di AZO e con una griglia frontale realizzata mediante IndioGallio (in nero)
- La caratteristica di una cella realizzata su una parte di wafer adiacente alla precedente, sottoposta a trattamento termico a 170°C per 30 minuti e quindi completata con griglia di InGa (in verde)
- La caratteristica della stessa struttura, presa prima della deposizione del film di AZO, in cui il contatto di InGa è stato direttamente disegnata sull'emitter (in rosso).

Poiché le 3 celle hanno una corrente di corto circuito differente dovuta alla differenza delle griglie di InGa e della presenza o meno dell'AZO che fa da antiriflesso, al fine di poterle paragonare, i dati relativi alle correnti sono stati normalizzati a quella di corto circuito di ciascuna cella.

È immediato notare che la terza curva è del tutto priva di S-Shape, che appare invece negli altri due casi, tanto più accentuata in seguito al trattamento termico. La comparsa della forma ad S può essere dovuta a due motivi specifici: la presenza di una barriera di interfaccia tra due materiali [6] oppure ad una non efficace passivazione superficiale probabilmente danneggiata dalla deposizione del film di AZO [7].

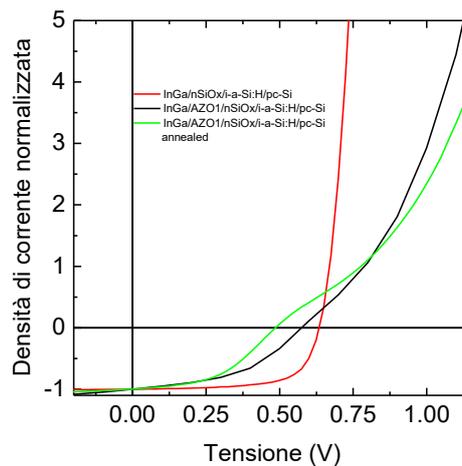


Figura. 1.1 Caratteristica I-V in luce di struttura AZO1/nSiOx/i-a-Si:H/p-c-Si prima e dopo un trattamento termico a 170°C per 30 minuti confrontata con la caratteristica I-V della stessa struttura in assenza di AZO1.

Per investigare questo secondo aspetto è stato testato l'effetto della deposizione dell'AZO, prodotto come descritto, sul livello di passivazione superficiale del wafer di silicio <100> drogati di tipo p da 1 Ωcm , ricoperti da silicio amorfo dello spessore di 20 nm da ambo i lati, il cui tempo di vita efficace dei portatori minoritari (elettroni) (τ_{eff}) parte da 950 μs prima della deposizione dello strato di TCO. A seguito della deposizione da sputtering di AZO1 su una delle due superfici si nota una drastica riduzione di τ_{eff} fino ad a 600 μs , indicando un effettivo deterioramento della passivazione superficiale. La funzione lavoro oscilla tra 4.23 eV, misurata appena depositato, e 4.18 eV in seguito ad annealing termico. La resistività bulk è ancora sugli $1.3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$. L'innalzamento dei valori di funzione lavoro e resistività rispetto ai valori ottenuti nella prima fase di ottimizzazione può essere ricondotto al susseguirsi delle deposizioni via sputtering nel sistema, che potrebbero avere portato a lievi modifiche nelle condizioni del target, producendo un risultato diverso da quanto precedentemente osservato.

La seconda fase di ottimizzazione ha quindi riguardato la ricerca di parametri di deposizione dell'AZO tali da evitare il danneggiamento della passivazione del silicio amorfo sulla superficie del cristallino. Una delle variabili prese in considerazione in questa fase è stata la velocità di crescita del materiale. In analogia con quanto visto dalla letteratura e da precedenti sperimentazioni nella crescita dell'ITO [8], minore è la velocità di deposizione e maggiore è la dimensione dei grani cristallini. L'effetto è un miglioramento delle proprietà di trasporto dello strato di ITO ed un innalzamento della gap ottica del materiale con conseguentemente modifica la funzione lavoro. La velocità di crescita è legata senz'altro alla potenza del segnale : minore la potenza, minore l'efficacia dello sputtering e quindi la velocità di crescita del materiale. Per la resistività dell'AZO invece, da letteratura, vale l'inverso, almeno in condizioni di sputtering non pulsato [9]. D'altra parte anche la frequenza del regime pulsato può essere esplorata come variabile [10], tenendo conto che ogni sistema di deposizione è diverso dagli altri, e che effetti al contorno dovuti alla dimensione del target e della camera possono portare a risultati diversi applicando le condizioni ottimizzate su altri sistemi. Da sperimentazioni preliminari condotte sul nostro sistema si è visto che, fissato il periodo di inversione a 5 μs , e variando la frequenza di modulazione tra 10 e 70k Hz, si ottiene un minimo nella resistività del film fra 20-30 kHz ed una riduzione nella velocità di crescita all'aumentare della frequenza, come riportato in Tabella 1. Tale dato è in accordo quanto riportato in letteratura nell'analisi di condizioni di sputtering impulsive [11], secondo cui il rapporto tra il tempo di inversione e quello di accensione della scarica ($\tau_{\text{rev}}/\tau_{\text{on}}$) in grado di produrre il miglior TCO dovrebbe essere circa di 1/10. Successivamente, da una esplorazione del periodo di inversione, con frequenza fissa di 20 kHz, tra 2 (regime quasi continuo) e 8 μs , si nota un netto guadagno in termini di conducibilità, come riportato in Tabella 1.1. La velocità di deposizione è invece sostanzialmente identica al variare del tempo di inversione.

Dunque velocità di crescita e conducibilità lavorano una a sfavore dell'altra. Poiché però la prima è anche modulabile attraverso la potenza di scarica, abbiamo deciso di mantenere la coppia 20kHz/8 μs , nonostante il rapporto $\tau_{\text{rev}}/\tau_{\text{on}}$ sia più alto del 10%, ed investigare la riduzione della potenza DC per la generazione del

plasma, anche con l'obiettivo di ridurre un eventuale bombardamento dovuto agli ioni Ar+, che si può ipotizzare quale causa di danneggiamento degli strati sottostanti al TCO.

Tabella 1.1: resistività del film di AZO per diversi regimi impulsati di sputtering.

Frequenza kHz	τ_{rev} μs	$\rho \cdot 10^{-3}$ Ωcm	Spessore nm
10	5	1.50	430
20	5	1.33	430
30	5	1.28	415
50	5	1.93	420
70	5	1.78	415
20	2	3.87	90
20	5	1.43	420
20	7	1.25	430

2.3 Riduzione della potenza di scarica nella crescita del film di AZO

Per ridurre la velocità di crescita ed il bombardamento superficiale del wafer di silicio passivato, la potenza del segnale DC del sistema di sputtering è stata ridotta a 100W (riduzione dell' 80%) mantenendo fissati gli altri parametri, eccetto la durata della scarica che è stata quadruplicata per ottenere uno spessore di 120 nm, paragonabile al precedente AZO1. Chiameremo il TCO prodotto con queste condizioni AZO2. Per discernere l'effetto sulla passivazione dovuto al solo abbassamento della potenza, discriminandolo da altri elementi, sono stati introdotti nel sistema di sputtering due substrati di silicio passivati allo stesso modo da a-Si:H, di cui uno coperto da un ulteriore wafer di silicio in modo che su di esso non si abbia alcun effetto dovuto alla deposizione di AZO, ma soltanto l'effetto di annealing termico dovuto al riscaldamento del substrato durante la crescita del film di AZO. Questa volta la durata della deposizione è stata maggiore rispetto all' AZO1, in quanto la riduzione della potenza di scarica ha comunque ridotto anche la velocità di crescita, e per ottenere uno spessore comparabile di 130 nm è stato necessario un tempo 4,4 volte maggiore. Il valore iniziale del tempo di vita τ_{eff} dei portatori minoritari dei campioni era di 950 μs , prima quindi della deposizione del film di AZO. Dopo aver eseguito la deposizione, contrariamente a quanto visto nel caso del AZO1, il tempo di vita per entrambi i campioni, coperto e non, è aumentato fino a 1200 μs . Da ciò si conclude che la riduzione della potenza di scarica durante la deposizione di AZO è stata efficace nell'evitare il danneggiamento della passivazione superficiale del wafer, mentre l'aumento del tempo di vita è riconducibile all'effetto del trattamento termico a 250 °C durante il preriscaldamento e la deposizione. La resistività del film è lievemente peggiorata portandosi a $1.4 \cdot 10^{-3} \Omega cm$ mentre la funzione lavoro si è alzata al valore di 4.32 eV. E' interessante notare che i due valori si riducono rispettivamente a $8.8 \cdot 10^{-4} \Omega cm$ e 4.16 eV a seguito di un successivo annealing termico a 170 °C per 30 minuti.

Per investigare l'effetto della deposizione dell'AZO sullo strato di amorfo, sono stati misurati i profili di riflettanza dei wafer passivati a-Si:H in due momenti diversi: dopo la deposizione del film di a-Si:H e dopo la deposizione, annealing e successiva rimozione del film di AZO2 mediante HF (Figura 2.1).

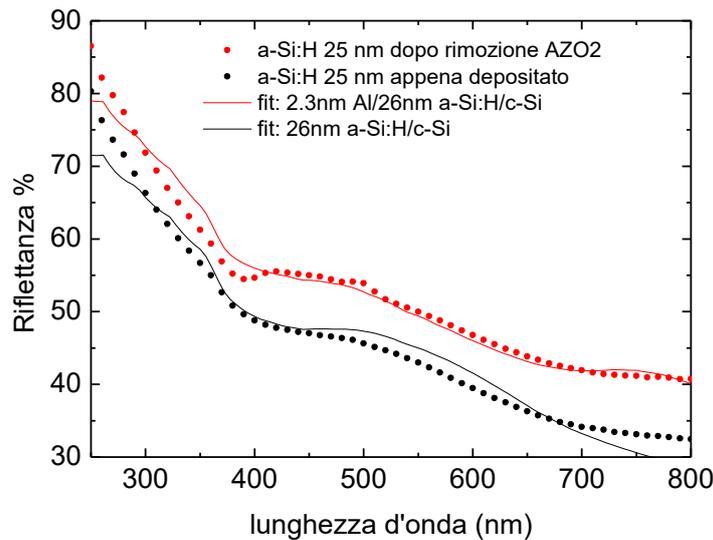


Figura 2.1 Riflettanze della struttura a-Si:H/p-c-Si prima e dopo deposizione e rimozione del TCO su 25nm di a-Si:H e relativi fit ottenuti con simulatore software XOP.

Si nota che le due curve sono diverse tra loro per la presenza di alcuni picchi nella regione 400-500nm, che evidenziano l'esistenza di uno strato residuo di materiale sull'amorfo. Dall'analisi delle riflettanze effettuate mediante il simulatore software XOP, simulando una struttura "materiale X"/a-Si:H/Silicio ed ipotizzando al posto del "materiale X" diversi composti con gli elementi presenti nei layer coinvolti (silicio amorfo-ossido di silicio, allumina, alluminio, ossido di zinco) si è giunti alla conclusione che lo strato incognito residuo dopo la rimozione del film di AZO2 sia formato da pochi nanometri di Alluminio, cosa che giustifica anche l'innalzamento del profilo di luce riflessa, come si può vedere dalle curve continue ottenute come risultato della procedura di fit e riportate in Figura 2.1.

Per analizzare una eventuale dipendenza della presenza di questo layer di alluminio dallo spessore dello strato di silicio amorfo sottostante è stata ripetuta la deposizione in modo identico su uno strato di a-SiH da 120 nm. Chiaramente tale spessore non trova applicazione in una cella solare, per cui l'esperimento viene fatto al solo scopo di capire il comportamento tra AZO1 e silicio amorfo ed investigarne un potenziale ruolo dello spessore del secondo sul cristallino. Dai profili di riflettanza di Figura 2.2 si nota un comportamento analogo, con lo strato di alluminio avente spessore simile, anche se inferiore. Da notare che l'assenza di questo strato anche se di un solo nanometro non permette di riprodurre correttamente la curva sperimentale. E' interessante notare inoltre come lo strato di Al contribuisca anche ad un complessivo innalzamento del valore di riflettanza, sia nel caso di Figura 2.2 che Figura 2.3. Essendo i due casi del tutto simili ne concludiamo che non c'è apprezzabile interazione dello strato deposto via sputtering su quello sottostante. D'altra parte dal fit della riflettanza per la struttura completa con AZO riportata in Figura 2.3 non è assolutamente evidente la presenza dello strato di Al. Infatti la curva di riflettanza misurata viene correttamente riprodotta con una struttura avente 133nm di AZO (esattamente quello depositato) e uno strato di silicio amorfo di 20 nm. Questo valore differisce da quello atteso e da quello ottenuto mediante fit in Figura 2.1 di 5 nm, cosa giustificabile con la lieve disuniformità nella deposizione via PECVD dello strato di a-Si:H su tutta la superficie del wafer da cui sono stati ricavati i vari campioni per le prove effettuate.

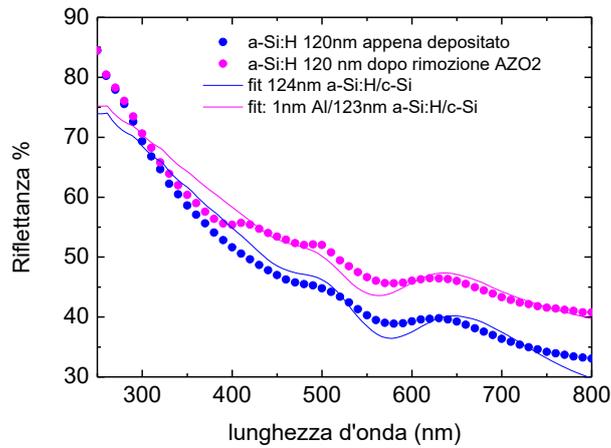


Figura 2.2 Riflettanze della struttura a-Si:H/p-c-Si prima e dopo deposizione e successiva rimozione del TCO, su 120nm di a-Si:H e relativi fit ottenuti con XOP

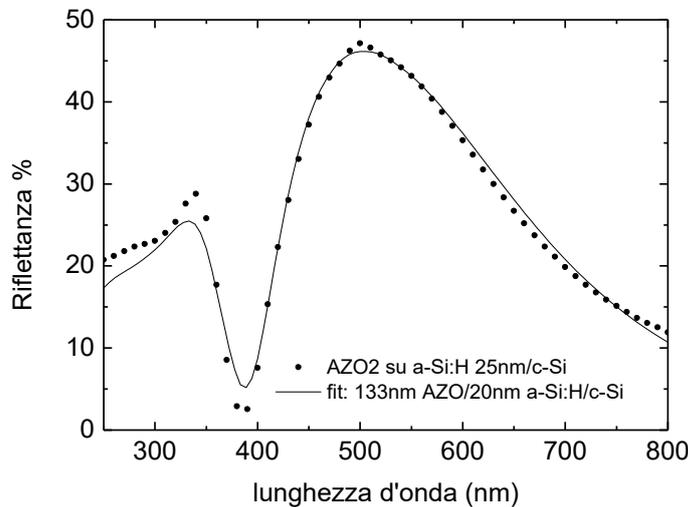


Figura 2.3 Riflettanze della struttura AZO2/a-Si:H/p-c-Si prima e dopo deposizione e successiva rimozione del TCO, su 25nm di a-Si:H, insieme al fit ottenuto con XOP.

Ne deduciamo che questo strato di Al rimane come residuo dalla pulizia mediante HF, il quale, essendo acido, è in grado di erodere ossidi, ma non completamente i metalli. Pertanto è ipotizzabile che lo sputtering eseguito in queste condizioni renda disponibile nello strato di TCO dell'alluminio in forma metallica o debolmente ossidata.

2.4 Effetto dell'idrogeno

E' noto che l'introduzione di idrogeno in fase di scarica migliora le proprietà di conduzione e trasparenza del film di AZO. Tuttavia la presenza di idrogeno induce modifiche nella stechiometria del materiale [12], pertanto per controllare l'influenza del gas di H₂ è stata eseguita una identica deposizione mediante flusso di solo Ar (chiamato AZO3). Dalle analisi successive eseguite su questi nuovi campioni non è stata evidenziata alcuna differenza nella velocità di crescita del TCO rispetto all'AZO2, ma si è registrato un aumento della resistività del film, avente comunque funzione lavoro di 4.12 eV. In questo caso il tempo di vita τ_{eff} del wafer liscio, passivato con 120 nm di a-Si:H, si mantiene attorno ai 1400 μ s. In parallelo con quanto visto per l'AZO2, dal confronto della riflettanza della struttura a-Si:H/c-Si con quella della struttura AZO3/a-Si:H/c-Si dopo la rimozione del film di AZO3 con HF, non si è notata alcuna differenza nella regione 400-500 nm (Figura 2.4) al contrario quindi di quanto osservato in Figura 2.1. Questo fa presupporre una

migliore qualità dell'interfaccia AZO/a-Si:H. Tuttavia l'alta resistività ottenuta, rende questo tipo di film ($2.2 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$) non proponibile per l'impiego in celle fotovoltaiche.

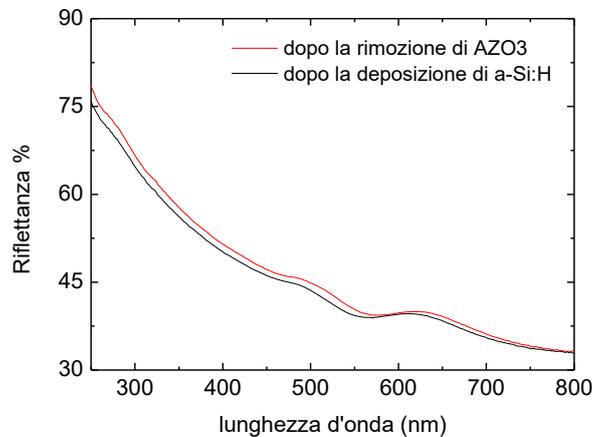


Figura 2.4 Riflettanza su a-Si/c-Si prima e dopo deposizione di AZO3

2.5 Ulteriore riduzione di potenza

Visto il trend positivo nella riduzione della potenza di scarica, è stato scelto di abbassarla ulteriormente fino al minimo valore in grado di sostenere la scarica nelle condizioni indicate, adottando di nuovo una miscela di gas di Ar+H₂. In questo caso le condizioni di sputtering per realizzare i film di AZO4 sono state le seguenti: DC power: 60W, T=270 °C (180 °C sul campione), P=1.1 · 10⁻³ mbar, flusso del mix gas Ar+H₂=35 sccm. La velocità di deposizione, in questo caso, risulta ulteriormente ridotta e, nonostante l'incremento del tempo di scarica del 15%, lo spessore ottenuto risulta ridotto del 40% rispetto all'AZO2. Il tempo di vita τ_{eff} del wafer passivato analogo a quello utilizzato per l'AZO2 e AZO3 ha registrato un incremento da 1300 a 1700 μs e può ragionevolmente essere considerato come la migliore condizione dal punto di vista della passivazione finora riscontrata. D'altra parte la resistività risulta troppo elevata, ovvero di $4 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$, per applicazioni fotovoltaiche efficienti.

Le trasmittanze misurate sui campioni di AZO 1-2-3-4 depositati su vetro evidenziano significative differenze di spessori e di composizione del materiale. Infatti non è possibile simulare queste trasmittanze con uno stesso tipo di materiale variandone esclusivamente gli spessori. Da ciò si deduce che la variazione di potenza di scarica produce film di AZO di composizione differenti aventi, quindi, indici di rifrazione differenti. Le misure di spessore sono state pertanto eseguite mediante profilometro meccanico ad alta risoluzione. Confrontando quindi le trasmittanze e tenendo conto degli spessori dei singoli film di AZO, possiamo dedurre che:

- la riduzione della potenza di scarica produce film meno trasparenti, come evidenziato dalle trasmittanze dei campioni AZO1 e AZO3 aventi spessore uguale;
- a parità di potenza (100W), confrontando i campioni AZO2 e AZO3, si nota che la presenza di idrogeno contribuisce ad un aumento sensibile della trasmittanza del film di AZO;
- Il film di AZO4, realizzato con la minima potenza possibile, che in assoluto danneggia meno la passivazione superficiale del wafer, ha però la trasmittanza più bassa rispetto all'AZO2.

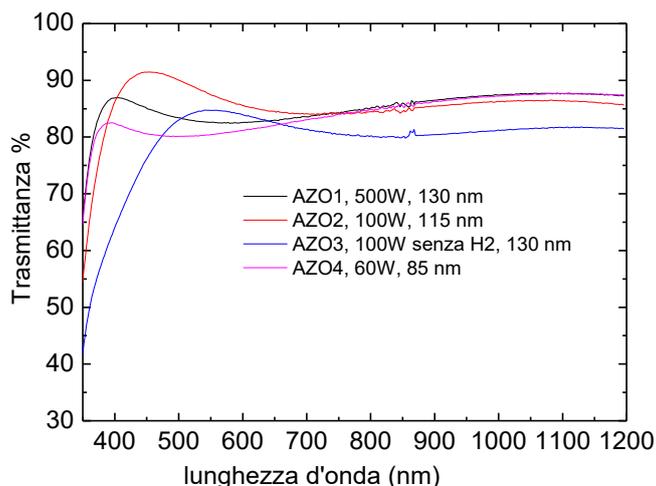


Figura 2.5: Confronto di trasmittanze degli strati di AZO prodotti nelle varie condizioni descritte

2.6 Applicazioni dei risultati a celle fotovoltaiche

Poiché il miglior compromesso dal punto di vista di trasmittanza, conducibilità, funzione lavoro e tempo di vita è rappresentato dall'AZO2, esso è stato depositato su dei dispositivi ad eterogiunzione con emitter di n-SiOx, sia su silicio liscio che testurizzato. I dati relativi all'efficienza mostrano purtroppo ancora un comportamento a forma di S (Figura 2.6a), che tuttavia è meno accentuato in caso di dispositivo su substrato testurizzato (Figura 2.6b), in cui il completamento della cella con metallizzazione prodotta con serigrafia (che prevede un ulteriore trattamento termico come quello utilizzato nel corso di tutto l'esperimento) migliora ulteriormente la curva I-V facendo quasi sparire del tutto la indesiderata S-shape.

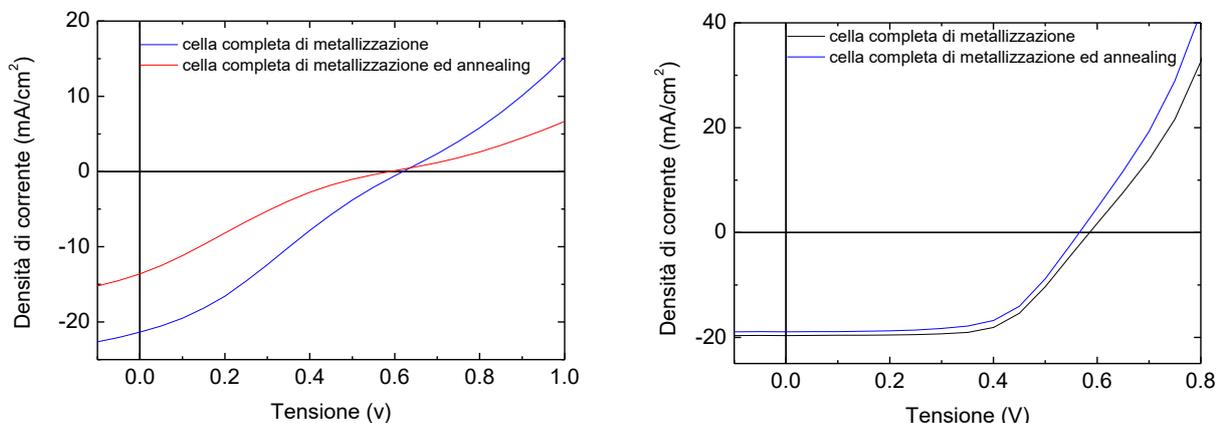


Figura 2.6 a) (sinistra) caratteristiche I-V di celle solari realizzate su silicio liscio prima e dopo metallizzazione; b) (destra) caratteristiche I-V di celle solari realizzate su silicio testurizzato prima e dopo metallizzazione.

3 Conclusioni

Gli strati di ossido di zinco drogati alluminio (AZO) prodotti sono stati inizialmente ottimizzati su substrati inerti (vetri o wafer di silicio) per ottenere caratteristiche dei film adatte all'impiego in celle fotovoltaiche ad eterogiunzione. Tuttavia si è notato che questi potevano deteriorare le proprietà di passivazione superficiale offerte dagli strati amorfi sulle superfici del cristallino sottostante. La sperimentazione eseguita ha consentito di determinare che la potenza di scarica risulta essere una variabile critica in tal senso, ed uno screening di questo parametro di deposizione ha evidenziato che la riduzione della potenza del generatore applicata al plasma di Argon ed Idrogeno che costituisce il plasma di sputtering consente non

solo di evitare il danneggiamento delle superfici da bombardamento, ma anche di sfruttare il riscaldamento del campione rima e durante la scarica per innalzare ulteriormente il tempo di vita dei campioni. Tuttavia i film prodotti in queste condizioni mostrano generalmente dei valori di resistività più elevati, tanto più quando non viene utilizzato dell'idrogeno nella miscela gassosa che produce il plasma di sputtering. L'idrogeno sembra modificare la stechiometria dell'AZO, il quale tende ad avere più disponibilità di Alluminio, che ne migliora la conducibilità [13], il quale può essere quindi più facilmente liberato a seguito di un annealing termico.

Questo potrebbe fornire una spiegazione riguardo il fenomeno che produce la S shape nelle caratteristiche IV dei dispositivi fotovoltaici a cui vengono applicati.

Ulteriori indagini sul processo produttivo del TCO possono essere eseguite per ottimizzare definitivamente la loro deposizione mediante sputtering, ed in particolare:

- analisi del ruolo dell'idrogeno nella miscela di gas e variazioni percentuali del suo contenuto
- analisi del ruolo della frequenza del regime pulsato sulla crescita del film
- valutazione dell'introduzione di uno strato di ossido di zinco intrinseco (IZO), ma ancora conduttivo, molto sottile, tra l'emitter amorfo e lo strato di TCO per formare una barriera contro l'eventuale migrazione di Alluminio nell'emitter, che potrebbe danneggiare le proprietà elettroniche di quest'ultimo.

4 Riferimenti bibliografici

1. L. Serenelli, M. Izzi, R. Chierchia, E. Salza, P. Mangiapane, M. Tucci, "Screen printing a bassa temperatura di sintering e a bassa resistività specifica di contatto sia su ITO che su AZO, Report RdS/2013/007, Settembre 2013.
2. R. Chierchia, L. Serenelli, M. Izzi, E. Salza, M. Tucci, "Work-function study of TCOs (transparent conductive oxides)", Presentazione CP1-19, EMRS Spring meeting, Lille, 11-15 Maggio 2015, accettato per pubblicazione su Energy Procedia.
3. E. Kobayashi and Y. Watabe, "Rear-emitter Silicon Heterojunction Solar Cells with Cerium Oxide-doped Indium Oxide", 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2014, pp. 472-474.
4. L. Serenelli, M. Tucci, M. Izzi, G. Stracci, P. Mangiapane, D. Caputo, G. de Cesare, "Sviluppo di strati sottili di ossido trasparente e conduttivo e metallizzazioni per applicazione alle celle ad eterogiunzione silicio amorfo/silicio cristallino", Report RdS/2014/006, Settembre 2014.
5. L. Zhao, C.L. Zhou, H.L. Li, H.W. Diao, W.J. Wang, "Role of the workfunction of trasparente conductive oxide on the performace of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells studied by computer simulation", Phys. stat. sol. (a) 205, No.5, pp1215-1221, 2008.
6. L. Korte, "Electronic Properties of Ultrathin a-Si:H Layers and the a-Si:H/c-Si Interface " capitolo 6 in "Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells" by W. van Sark, L. Korte F. Roca, Springer 2012.
7. V.A. Dao, Y. Lee, S. Kim, J. Cho, S. Ahn, Y. Kim, N. Lakshminarayan, J. Yi, "Effect of Valence Band Offset and Surface Passivation Quality in the Silicon Heterojunction Solar Cells", J. Electrochem. Soc. 2011 volume 158, issue 11, H1129-H1132.
8. H. R. Fallah, M. Ghasemi, A. Hassanzadeh, H. Steki, "The effect of deposition rate on electrical, optical and structural properties of tin-doped indium oxide (ITO) films on glass at low substrate temperature", Physica B 373 (2006) 274-279
9. C. Guillen, J. Herrero, "High conductivity and trasparente ZnO:Al films prepared at low temperature by DC and MF magnetron sputtering", Thin Solid Films 515,(2006) pp 640-643
10. H. Ko, W. Tai, K. Ki, S. Kim, S. Suh, Y. Kim, "Growth of Al-doped ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering", Journal of Crystal Growth 277 (2005) 352-358.

11. A Belkind , A Freilich , J Lopez , Z Zhao, W Zhu, K Becker, "Characterization of pulsed dc magnetron sputtering plasmas", New Journal of Physics 7 (2005) 90.
12. C. G. Van de Walle. Hydrogen as a cause of doping of ZnO, Phys.Rev.Lett, 85:1012, 2000.
13. X T Hao, F R Zhu, K S Ong and L W Tan, "Hydrogenated aluminium-doped zinc oxide semiconductor thin films for polymeric light-emitting diodes", Semicond. Sci. Technol.21 (2006) 48–54.

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.