



Ricerca di Sistema elettrico

## Realizzazione di eterogiunzioni a contatto frontale su wafer di tipo p

M. Della Noce, E. Bobeico, L. Lancellotti, M. Izzi, M. Tucci

REALIZZAZIONE DI ETEROGIUNZIONI A CONTATTO FRONTALE SU WAFER DI TIPO P

M. Della Noce, E. Bobeico, L. Lancellotti, M. Izzi, M. Tucci (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di Energia Elettrica e Protezione dell'Ambiente

Progetto B.1.3: Energia Elettrica da Fonte Solare – Ricerca su Celle Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo B: Celle a eterogiunzione a-Si/c-Si

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 PASSIVAZIONE CON LAYER IN A-Si:H E A-SiO <sub>x</sub> .....	6
2.1.1 <i>Passivazione con a-Si:H</i> .....	6
2.1.2 <i>Passivazione con a-SiO<sub>x</sub></i> .....	7
2.2 DISPOSITIVI AD ETEROGIUNZIONE.....	9
3 CONCLUSIONI.....	14
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	15
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	15

## Sommario

Il presente rapporto tecnico contiene una descrizione delle attività di ricerca condotte al fine di analizzare e migliorare un aspetto critico e fondamentale per una cella fotovoltaica ad eterogiunzione in silicio, con l'obiettivo finale consistente nella realizzazione di un dispositivo con efficienza di conversione superiore al 18%. L'introduzione (cap.1) fornisce la cornice di lavoro per focalizzare la problematica affrontata, e nella stessa viene motivata l'attività sperimentale condotta al fine di analizzare e migliorare la qualità della passivazione della superficie di un wafer di silicio cristallino di tipo p. I risultati di tale attività, mostrati nel cap.2.1, sono stati utilizzati per la successiva sperimentazione su dispositivi fotovoltaici ad eterogiunzione in silicio, basandosi anche sull'esperienza condotta nella precedente annualità nella quale, tra l'altro, sono stati ottimizzati i layer drogati. Nel cap.2.2 sono quindi riportati i risultati ottenuti da misure operate su varie celle fotovoltaiche realizzate, basate su di una struttura test adatta a valutarne le prestazioni soprattutto in funzione delle diverse condizioni sperimentali utilizzate. L'individuazione delle migliori condizioni di processo ha portato alla realizzazione di dispositivi con efficienza massima del 17.4 % su area attiva. Nelle conclusioni vengono infine discussi i risultati ottenuti e viene tracciato il percorso da seguire per la realizzazione di dispositivi ad eterogiunzione con efficienza > 18 %.

## 1 Introduzione

La struttura ad eterogiunzione in silicio amorfo/cristallino rappresenta uno dei modi più efficaci per ottenere celle fotovoltaiche ad alta efficienza [1]. La principale caratteristica di questa tecnologia risiede nella elevata tensione a circuito aperto (Voc) potenzialmente ottenibile grazie alla curvatura delle bande energetiche all'interfaccia drogata silicio amorfo/silicio cristallino (a-Si/c-Si). Il principale problema tecnologico è però rappresentato dalla notevole densità di difetti superficiali che si creano in tale interfaccia, consistenti soprattutto nei legami insaturi del c-Si alla superficie, detti dangling bonds. Tali difetti agiscono praticamente come centri di ricombinazione per le cariche fotogenerate e dal punto di vista energetico comportano una diminuzione della differenza tra i quasi-livelli energetici di Fermi e quindi della tensione Voc della cella [2]. Un modo per contenere tale problema consiste nell'introduzione di un sottile strato intrinseco di silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) in corrispondenza della giunzione con proprietà passivanti [3], ovvero capace di saturare i dangling bonds, pervenendo ad una struttura tipicamente denominata HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin layer). L'efficacia del layer intrinseco sulla passivazione dipende da molti fattori e quindi anche dalle condizioni di crescita del film stesso, tipicamente depositato con tecnologia PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), ed il meccanismo stesso della passivazione è attualmente oggetto di studi. Dai dati presenti in letteratura emerge che una buona passivazione si ottiene per giunzioni a-Si/c-Si cosiddette "abrupt", dove la deposizione iniziale del layer in silicio deve comportare subito una struttura amorfa evitando cioè crescita epitassiale e tale condizione è favorita dalla crescita ottenuta in regime prossimo alla transizione amorfo/microcristallino [4]; tale transizione è principalmente determinata dalla concentrazione di silano integro nel reattore: minore è la concentrazione più ci si avvicina alla fase microcristallina. Per diminuire la concentrazione si può usare un'alta diluizione di silano ( $\text{SiH}_4$ ) in idrogeno ( $\text{H}_2$ ) [5] oppure utilizzando solo silano in condizioni di plasma in cui sia altamente dissociato nei vari radicali. L'ottimizzazione della passivazione della superficie di c-Si di tipo p (p-c-Si) è attualmente oggetto di ricerca, ed infatti a tutt'oggi non si sono raggiunti gli stessi notevoli risultati ottenuti con dispositivi ad eterogiunzione basati su c-Si n-type [6].

L'attività di ricerca descritta nel presente rapporto tecnico contiene uno studio delle proprietà passivanti di un layer sottile intrinseco in a-Si:H depositato per PECVD in varie condizioni di crescita, con l'obiettivo finale di realizzare una cella ad eterogiunzione con efficienza superiore al 18% basata su wafer p-c-Si. È stato pertanto condotto uno studio sulla passivazione depositando a-Si:H sia al variare della frazione dei flussi  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  che alla frequenza di plasma in quanto a frequenza maggiore ci si aspetta un bombardamento ionico più contenuto in fase di deposizione, comportando quindi un minor danneggiamento della struttura in crescita. La qualità della passivazione è stata valutata da misure di tempi di vita media effettiva di portatori minoritari ( $\tau_{\text{eff}}$ ), sia per campioni con layer appena depositati ("as-grown") che in funzione di trattamenti termici successivi, studio che può aiutare nella comprensione dei meccanismi stessi della passivazione e che può al contempo fornire uno step di processo industriale semplice ed utile al miglioramento delle performance di un dispositivo ad eterogiunzione. L'introduzione di un layer passivante, sebbene sottile, introduce comunque un assorbimento passivo della radiazione incidente sulla cella fotovoltaica e quindi una diminuzione della corrente fotogenerata di corto circuito ( $I_{\text{sc}}$ ). Si è anche proceduto in tal senso ad una sperimentazione preliminare sulla crescita di ossido di silicio amorfo (a-SiOx) per PECVD che rispetto al a-Si:H è un materiale più trasparente, essendo caratterizzato da una band-gap energetica maggiore; ne sono state valutate le proprietà passivanti al variare della diluizione dei gas di processo e della potenza del segnale di eccitazione del plasma. I risultati del lavoro sulla passivazione sono mostrati nel cap.2.1. Si è proceduto quindi alla realizzazione e caratterizzazione di celle fotovoltaiche ad eterogiunzione, nella cui struttura sono stati utilizzati i layer intrinseci in a-Si:H e a-SiOx per i quali si sono ottenuti i migliori risultati sperimentali in termini di qualità di passivazione. Nel cap.2.2 viene descritta e motivata la struttura ad eterogiunzione di test, basata su di un emitter innovativo [7] in ossido di silicio drogato n (n-SiOx) sviluppato nella precedente annualità. Sono quindi mostrati e discussi i risultati sperimentali ottenuti da vari dispositivi fotovoltaici realizzati nei laboratori Enea di Portici.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Passivazione con layer in a-Si:H e a-SiO<sub>x</sub>

Le proprietà passivanti del silicio amorfo e dell'ossido di silicio sono state valutate mediante tecnica Quasi Steady State Photo-Conductance Decay (QSSPCD) (Sinton Consulting, WCT-100), che misura il tempo di vita media dei portatori minoritari ( $\tau_{eff}$ ) opportunamente fotogenerati in un wafer di c-Si [8], sulle cui superfici si deposita un sottile layer di materiale passivante da caratterizzare. La vita media (lifetime)  $\tau_{eff}$  dipende dal tasso di ricombinazione delle cariche all'interno ed alle superfici del wafer secondo la relazione approssimata:

$$1/\tau_{eff} = 1/\tau_B + 2S/W$$

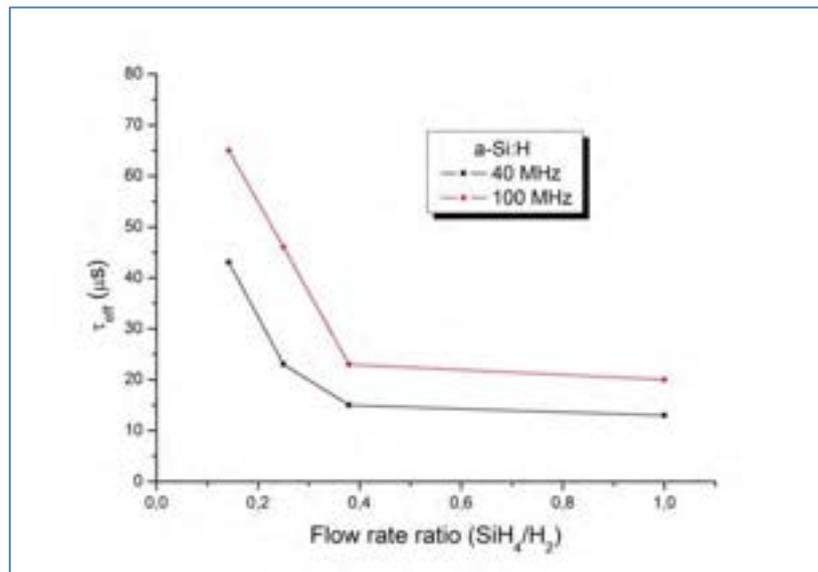
dove  $\tau_B$  si riferisce alla vita media di "Bulk", cioè al contributo alla ricombinazione nel wafer, mentre il secondo termine è il contributo dato dalle superfici, supposte uguali, dove S è la velocità di ricombinazione superficiale (in cm<sup>2</sup>/s) e W è lo spessore del wafer (in cm). I wafer utilizzati sono FZ (Floating Zone) di tipo p (p-c-Si) con resistività 1-5 Ω\*cm, spessore di 280 μm e diametro da 4 pollici, con valore di tempo di vita media di 500 μs dichiarato dal fornitore. Il sottile strato di ossido nativo, che inevitabilmente si forma sulle superfici del wafer, viene rimosso con trattamento in acido fluoridrico (HF, soluzione diluita al 2%) immediatamente prima del caricamento del campione nella camera di "Load Lock" del sistema multicamera di deposizione PECVD. Tale sistema è equipaggiato con diverse camere di reazione, ciascuna caratterizzata da una frequenza del segnale RF di eccitazione del plasma. In particolare, vi sono due camere dedicate alla deposizione di layer intrinseci, nominate PL4 e PL6, caratterizzate rispettivamente dalle frequenze 100 MHz e 40 MHz. Lo spessore dei film depositati è di circa 15 nm, valutato tramite ellissometria spettroscopica (J.A.Woolam Co., VASE). È utile qui precisare che lo spessore ottimale dei layer passivanti da introdurre in un dispositivo HIT è di circa 5 nm, sottile abbastanza da non introdurre un assorbimento significativo della radiazione solare incidente ed al contempo sufficientemente spesso da garantire un adeguato ricoprimento sulla superficie del wafer.

#### 2.1.1 Passivazione con a-Si:H

Sono stati realizzati diversi campioni con a-Si:H depositato su p-c-Si con spessore di circa 15nm mantenendo fissa la temperatura di processo, la pressione e la potenza del segnale di eccitazione del plasma a radio frequenza (RF) rispettivamente a T = 150 °C, p = 300 mtorr e P = 4 W, quest'ultima corrispondente ad una densità di potenza agli elettrodi di circa 27 mW/cm<sup>2</sup>. Sono stati depositati due set campioni, a frequenza di 40 MHz e 100 MHz, per quattro diversi rapporti di flusso silano/idrogeno (20/20, 11/29, 8/32 e 5/35) tenendo costante la somma dei flussi dei due gas a 40 sccm. Preliminarmente si è anche utilizzata la frequenza standard di 13.56 MHz, ma con risultati in termini di  $\tau_{eff}$  non particolarmente interessanti. Nel grafico di Fig.1 è mostrato l'andamento del lifetime, per i campioni "as-grown" più significativi depositati a 40 e 100 MHz, in funzione della diluizione espressa come frazione di flussi di gas misurati in sccm. È evidente da tale grafico come le proprietà passivanti migliorino in corrispondenza di una maggiore diluizione del silano in idrogeno, risultato atteso in quanto la diluizione influisce soprattutto sulla concentrazione di idrogeno incorporata nel film il che si riflette sulla densità superficiale di stati di difetto passivati dall'idrogeno stesso. Una diluizione troppo spinta però può dar luogo alla crescita di un materiale microcristallino, da evitare sia per le proprietà non passivanti che per una minore trasparenza dovuta ad una bandgap minore, che nei nostri laboratori avviene a partire da una frazione di flussi con valore di circa 0.075 [9]. Risulta inoltre che operando ad una frequenza di eccitazione del plasma di 100 MHz si ottiene un life time maggiore per ogni valore di diluizione, probabilmente dovuto ad una crescita del film con struttura più ordinata e compatta.

Tutti i campioni sono stati inoltre sottoposti a trattamenti ripetuti di cicli termici (annealing) a 180 °C, in forno dedicato in aria a bassa pressione (~200 mbar), per valutarne l'evoluzione del lifetime dei portatori dove i valori misurati sono riportati in Tab.1. Ogni colonna della Tab.1, divisa per frequenza di plasma in 2 blocchi, rappresenta un campione depositato con la diluizione riportata in rapporti di flussi di Silano/Idrogeno in sccm, per i quali sono riportate le misure di  $\tau_{eff}$  ottenute sia immediatamente a valle

della deposizione (vedi anche grafico Fig.1) che dopo ciascun trattamento termico, riportato nella relativa colonna in termini di ore cumulative.



**Fig.1 Lifetime effettivo di p-c-Si passivato con a-Si:H depositato a 40 e 100 MHz e con varie frazioni di flussi SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>**

**Tab.1 τ<sub>eff</sub> per campioni con a-Si:H depositato con varie frazioni SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, a 40 e 100 MHz e per varie durate di annealing**

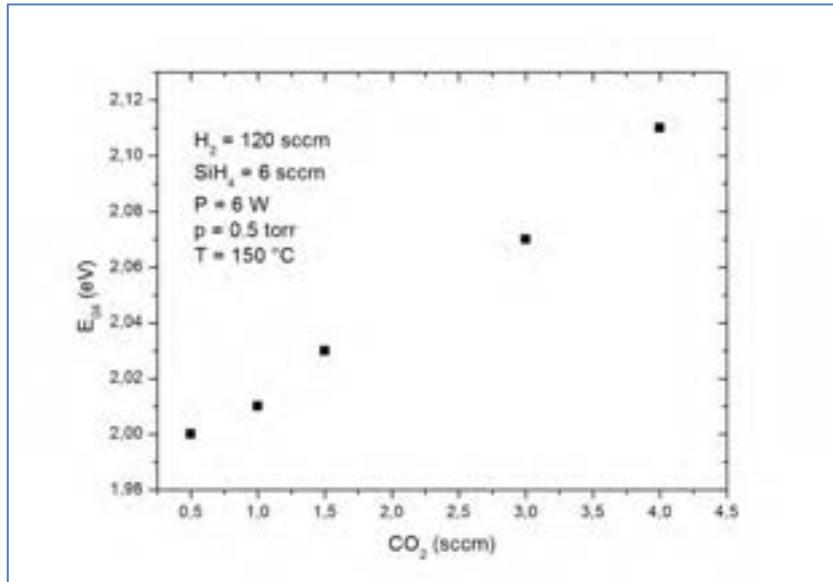
Frequenza (MHz)	100				40			
SiH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (sccm)	20/20	11/29	8/32	5/35	20/20	11/29	8/32	5/35
τ <sub>eff</sub> (μs) iniziale	20	23	46	65	13	15	23	43
τ <sub>eff</sub> (μs) +annealing 1h	248	394	612	868	200	300	350	158
τ <sub>eff</sub> (μs) +annealing 2h	342	532	737	966	239	345	426	266
τ <sub>eff</sub> (μs) +annealing 4h	453	730	894	1075	397	588	766	486
τ <sub>eff</sub> (μs) +annealing 11h	462	867	896	889	435	623	885	233

Risulta evidente che per tutte le tipologie dei campioni vi è un costante aumento del lifetime in funzione del tempo di annealing, superando anche 1 ms nel caso del campione più promettente ottenuto con diluizione maggiore (5/35) depositato a 100 MHz. Questo fenomeno è riportato in letteratura [10] ma la spiegazione è tuttora dibattuta: potrebbe ad esempio dipendere dalla modificazione dello stato dell'idrogeno superficiale nel legame con uno o più atomi di Silicio concorrenti al network. Nel caso dei campioni ottenuti a maggior diluizione (5/35), sia a 40 che a 100 MHz, si nota però una diminuzione di τ<sub>eff</sub> passando da 4 a 11 ore di annealing, probabilmente dovuta ad un fenomeno di effusione di atomi di idrogeno, con conseguente diminuzione dell'efficacia della passivazione all'interfaccia c-Si/a-Si:H, vista la maggior concentrazione di atomi di idrogeno in questa struttura ottenuta a maggior diluizione di silano in idrogeno. La considerazione interessante che si può fare è che nella realizzazione di una cella HIT, il layer intrinseco subirà comunque una sorta di annealing a temperature comparabili e di durata intorno ad 1 ora cumulativa, dovuta ad esempio sia alla deposizione dei successivi layer drogati che al processo di screen printing per il contatto frontale, concorrendo quindi al miglioramento delle prestazioni del dispositivo finale.

### 2.1.2 Passivazione con a-SiO<sub>x</sub>

La sperimentazione su di un layer intrinseco passivante in ossido di silicio (amorfo) nasce dall'idea di sfruttare la sua maggiore trasparenza rispetto al silicio amorfo, grazie al gap energetico maggiore.

Considerando la band-gap  $E_{04}$ , definita come l'energia per la quale il coefficiente di assorbimento vale  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , per il a-Si:H risulta tipicamente intorno a 1.9 eV. Studi preliminari su a-SiOx depositato per PECVD comportano valori di  $E_{04} > 2 \text{ eV}$ , come mostrato nel grafico di Fig.2. La deposizione è operata con una miscela di gas  $\text{SiH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}_2$ : ad una maggiore concentrazione di  $\text{CO}_2$  nel reattore corrisponde una maggiore trasparenza in quanto il materiale incorpora più ossigeno in fase di crescita, questo però può comportare al contempo una maggiore difettosità del materiale.



**Fig.2 Andamento del band-gap  $E_{04}$  di a-SiOx in funzione del flusso di  $\text{CO}_2$  nel reattore PECVD**

È stato condotto quindi un primo studio sulle proprietà passivanti di a-SiOx, depositato a film sottile (15 nm) su entrambe le superfici di wafer FZ, p-type da  $1-5 \Omega \cdot \text{cm}$ , utilizzando una miscela di gas  $\text{SiH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}_2$ . Si è proceduto ad una prima sperimentazione mantenendo fissi i flussi di gas silano ed idrogeno, rispettivamente a 6 e 120 sccm, la pressione di processo a 500 mTorr e la temperatura a  $150 \text{ °C}$ . Sono stati quindi depositati campioni a diverso flusso di  $\text{CO}_2$  ed a diversa potenza del segnale RF a 40 MHz. Nella Tab.2 sono riportati i risultati più significativi per campioni depositati con potenza 4 e 6 Watt e con flussi di  $\text{CO}_2$  di 1 e 3 sccm. Risulta evidente dai dati riportati in tabella come una maggior concentrazione di  $\text{CO}_2$  comporti in generale una peggior passivazione, probabilmente dovuta al fatto che il materiale risulta più difettato in corrispondenza dell'interfaccia amorfo/cristallino a causa dell'ossigeno incorporato nella struttura amorfa. Il risultato più interessante si ottiene per il campione depositato a potenza di 6 Watt e con 1 sccm di  $\text{CO}_2$ , dove il  $\tau_{\text{eff}}$  iniziale è pari a  $216 \mu\text{s}$ . Anche in questo caso, come per a-Si:H, si nota un generale incremento del lifetime con la durata del trattamento termico, sebbene non risulti chiaro il dato relativo a 4 ore di annealing per il campione depositato a 4 Watt con 1 sccm di  $\text{CO}_2$  per il quale si ottengono  $977 \mu\text{s}$  di vita media.

**Tab.2  $\tau_{\text{eff}}$  per campioni con a-SiOx depositato a 1 e 3 sccm di  $\text{CO}_2$  e a 4 e 6 W per varie durate di annealing**

Potenza RF (Watt)	6		4	
CO <sub>2</sub> (sccm)	1	3	1	3
$\tau_{\text{eff}}$ ( $\mu\text{s}$ ) iniziale	216	10	82	3
$\tau_{\text{eff}}$ ( $\mu\text{s}$ ) +annealing 1h	358	65	192	20
$\tau_{\text{eff}}$ ( $\mu\text{s}$ ) +annealing 2h	611	63	156	24
$\tau_{\text{eff}}$ ( $\mu\text{s}$ ) +annealing 4h	576	68	977	30

Quest'ultimo potrebbe anche rappresentare un risultato interessante ma di scarsa rilevanza pratica per un'applicazione industriale in quanto un ciclo termico "lungo" comporta costi maggiori di produzione.

## 2.2 Dispositivi ad eterogiunzione

Sono stati realizzati diversi dispositivi ad eterogiunzione allo scopo di valutarne l'effetto del layer intrinseco in a-Si:H ed in a-SiOx soprattutto sul parametro Voc e sull'efficienza. La struttura della cella è descritta nello schema di Fig.3 nel quale il wafer di p-c-Si è dello stesso tipo di quello utilizzato per lo studio dei passivanti, (p-c-Si, FZ, <100>, resistività 1-5 Ωcm, spessore 280 μm, diametro 4 pollici, lifetime 500). Sono stati dunque utilizzati layer intrinseci cresciuti nelle varie condizioni di processo utilizzate per lo studio sulla passivazione descritta nel paragrafo precedente, tenendo fissi gli altri elementi della struttura in termini di materiali e spessori.

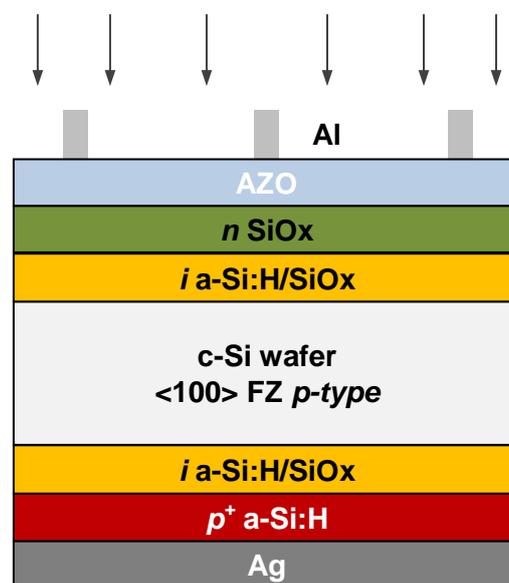


Fig.3 Schematico della struttura del dispositivo ad eterogiunzione

I layer drogati, in particolare, sono stati ottimizzati nella precedente annualità e depositati per PECVD in condizioni di processo descritte in Tab.3

Tab.3 Parametri di processo di deposizione per PECVD dei layer drogati utilizzati nelle celle ad eterogiunzione

Layer	Gas (sccm)					Potenza (Watt)	Pressione (mTorr)	Temp (°C)	Spessore (nm)
	SiH <sub>4</sub>	TMB	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>				
p-aSi	20	10				3	500	180	20
n-SiOx			1	200	1	6	2500	150	20

dove il Trimetilboro (TMB) è al 10% in idrogeno e la Fosfina (PH<sub>3</sub>) è al 2% in silano. La deposizione per PECVD è operata in una camera di reazione dedicata ai layer drogati con frequenza standard di eccitazione di plasma (13.56 MHz). La sequenza dei vari step di processo per la realizzazione di una cella completa prevede inizialmente la rimozione dell'ossido nativo che si forma sulle superfici del wafer (pochi nm), mediante trattamento chimico in HF (soluzione al 2%). Tale rimozione avviene immediatamente prima dell'introduzione del campione nella camera di caricamento (Load Lock) del sistema di deposizione PECVD multicamera. Il contatto posteriore si ottiene depositando 500 nm di argento per evaporazione e-gun (SISTEC) mentre il contatto sul front prevede la deposizione di ossido di zinco drogato alluminio (AZO) per RF-sputtering (Leybold, L560) e di una griglia metallica in alluminio, di spessore 5 μm, ottenuta per evaporazione e-gun con una maschera opportuna. Lo spessore dell'AZO è di 70 nm, ottimizzato per la sua funzione antiriflesso compatibilmente con un'accettabile resistenza di sheet (circa 140 Ω/sq). La griglia

individua una singola cella di area di  $6 \text{ cm}^2$  ed è possibile alloggiare una massimo di 4 celle sul wafer da 4 pollici (circa 10cm di diametro). In Fig.4 è mostrata l'immagine del dispositivo finito.

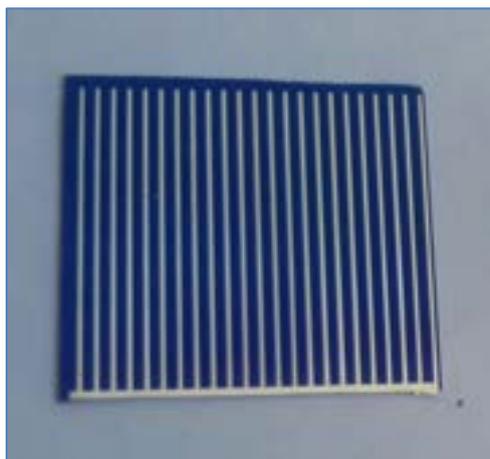


Fig.4 Immagine del dispositivo ad eterogiunzione

La griglia utilizzata non è stata ottimizzata per il dispositivo HIT, soprattutto in termini di ombreggiamento che, considerate le dimensioni dei "fingers" e del "bus-bar" risulta dell'ordine del 26% su di un'area di  $6 \text{ cm}^2$ . È importante sottolineare che, noto tale ombreggiamento, è possibile comunque calcolare l'efficienza su "area attiva" di un dispositivo. La struttura del dispositivo è volutamente semplificata rispetto a quella alla quale si punta come obiettivo finale, al fine di valutare convenientemente l'efficacia dei layer passivanti sulle prestazioni del dispositivo. In particolare: a) il contatto frontale è ottenuto per deposizione di griglia metallica e non per screen printing, b) non è presente un riflettore posteriore né con strato di AZO e tantomeno con specchio dielettrico in configurazione Bragg, c) il contatto posteriore è per deposizione di Ag e non ottenuto per laser firing, d) la superficie del wafer è flat cioè non testurizzata. Ci si aspetta dunque una minore efficienza da quella potenzialmente ottenibile: il confinamento ottico e la contattatura non sono ottimizzati e ciò comporta, rispettivamente, una minore densità di corrente di corto circuito ( $J_{sc}$ ) ed una maggiore resistenza serie.

Il processo di fabbricazione del dispositivo prevede la seguente serie di deposizioni:

$i$ -back  $\rightarrow$   $p$ -aSi  $\rightarrow$   $i$ -front  $\rightarrow$   $n$ -SiOx  $\rightarrow$  AZO  $\rightarrow$  Ag-back  $\rightarrow$  Al-front

Grazie ad un sistema di movimentazione che permette il trasferimento di un campione da una camera all'altra in condizioni di vuoto spinto, la sequenza di deposizioni intrinseco + drogato non è sottoposta a passaggio in aria e quindi a contaminazioni all'interfaccia intrinseco/drogato amorfi. La maggiore criticità dell'intero processo risiede nella deposizione dei layer intrinseci passivanti in quanto, vista l'estrema sottigliezza dello spessore voluto (5 nm), la crescita avviene per gran parte in fase transiente iniziale di processo, ovvero in prossimità dell'innescio della scarica a bagliore che sostiene il plasma nel reattore, dove risulta difficile controllare lo spessore del film con estrema accuratezza. È noto infatti che la crescita iniziale del film sulla superficie del wafer avviene per centri di nucleazione (isole) che non necessariamente sono strutturati come il materiale richiesto: ad esempio, i primi centri di nucleazione che si formano nella crescita del a-Si:H possono essere ricchi di legami SiH<sub>2</sub> con proprietà non passivanti rispetto al preferibile legame di tipo Si-H. Vi sono a riguardo degli studi che mostrano che il minimo spessore di a-Si:H che possa garantire una sufficiente passivazione sia intorno a 4nm e che l'efficacia della stessa migliori per spessori maggiori [11]. Va inoltre sottolineato che i tassi di crescita dipendono anche dalla composizione dei flussi di gas tecnici utilizzati nel reattore PECVD: ad esempio ad una maggiore diluizione di silano in idrogeno, per la crescita di a-Si:H, corrisponde un tasso di crescita più basso e quindi un tempo di deposizione più lungo che potenzialmente offre la possibilità di controllare meglio lo spessore finale del film. Un'alternativa valida per un maggiore controllo del processo consiste ad esempio nella deposizione con caratterizzazione in situ

mediante ellissometria, tecnologia non disponibile attualmente. La fase di crescita di film di a-Si:H e SiOx con spessore di 5nm è stata comunque preventivamente ottimizzata al meglio delle possibilità mediante deposizione e successiva misura di spessore tramite ellissometria. Va notato che non è possibile misurare lo spessore del film intrinseco durante la fabbricazione del dispositivo, come check intermedio, in quanto la sequenza di deposizioni intrinseco/drogato avviene automaticamente nel sistema PECVD multicamera.

E' infine importante sottolineare che la difettosità di un materiale intrinseco a film estremamente sottile, come ad esempio la presenza di porosità nella struttura, può anche favorire un incremento nella densità di difetti all'interfaccia a-Si/c-Si dovuto alla successiva deposizione del layer drogato in una struttura HIT ([12], [13]).

Le celle ad eterogiunzione sono state caratterizzate da misure tensione-densità di corrente (J-V) ottenute con un simulatore solare Wacom a doppia lampada in condizioni standard di test (25 °C, AM1.5G, 1000 W/m<sup>2</sup>) dalle quali è possibile ricavare i principali parametri di dispositivo: i risultati più significativi sono sintetizzati in Tab.4.

**Tab.4 Caratteristiche di celle ad eterogiunzione ottenute con vari layer passivanti**

Cella	i-layer	Diluizione (sccm)	Eff (%)	FF (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	Rs (Ωcm <sup>2</sup> )	Rsh (Ωcm <sup>2</sup> )
PL4CL5	a-Si	11/29	15.4	73.0	32.8	644	1.4	1400
PL4CL6	a-Si*	11/29	7.5	35.5	29.6	714	38	1400
PL4CL7	a-Si	11/29	11.9	57.7	31.0	666	9.7	4900
PL4CL9	a-Si	5/35	13.2	72.8	29.3	621	1.8	8300
PL6CL10	SiOx	1 (CO <sub>2</sub> )	15.2	78.5	31.5	615	1.1	13000
PL4CL11	a-Si	5/35	13.7	75.7	29.6	610	2.1	4200
PL6CL12	SiOx	1 (CO <sub>2</sub> )	11.8	65.2	30.2	599	4.5	1700
PL4CL16	a-Si	20/20	9.4	53.0	28.9	613	8.9	13000

Tutte le celle presentano un layer intrinseco di circa 5 nm sia sul back che sul front, tranne la cella PL4CL6 per la quale si è sperimentato un layer di 15 nm. I layer in a-Si:H sono stati depositati con frequenza del segnale RF di 100 MHz per la quale si sono ottenuti i migliori risultati in termini di passivazione (vedi Tab.1), variando la diluizione del silano in idrogeno come indicato nella terza colonna della Tab.4. Per il layer in a-SiOx si è utilizzato la potenza del segnale RF di 6 Watt con flusso di CO<sub>2</sub> pari ad 1 sccm, condizione per la quale si è ottenuto il miglior lifetime (216 μs iniziali, vedi Tab.2).

Il miglior dispositivo, in termini di efficienza di conversione, è la cella PL4CL5 per la quale risulta un'efficienza del 15.4% che, considerando il fattore di ombreggiamento della griglia di raccolta sul front, corrisponde ad un'efficienza su area attiva pari al 17.4%. L'effetto dello spessore del layer intrinseco è visibile dal confronto delle celle PL4CL5 e PL4CL6, quest'ultima con 15 nm di a-Si intrinseco: ad una maggiore tensione Voc, risultato atteso, corrisponde una minore efficienza dovuta ad una minore Jsc (assorbimento maggiore della radiazione incidente) e da un fill factor minore causato da una prevedibile maggior resistenza serie. In tal senso ci si spiega anche il risultato pertinente alla cella PL4CL7, ottenuta dalla ripetizione della cella PL4CL5: in questo caso il layer intrinseco può essere risultato di spessore maggiore. I risultati ottenuti con a-Si:H depositato a maggiore diluizione (PL4CL9 e 11) non sono andati nella direzione sperata in quanto risulta una Voc minore, in controtendenza a quanto osservato nello studio sulla passivazione (Tab.1). E' probabile in questo caso che data la maggior presenza di idrogeno incorporato nel film, sia risultata una struttura meno compatta (più porosa) e quindi difettata dalla successiva deposizione dei layer drogati, inficiando l'efficacia della passivazione dell'intrinseco. La deposizione di a-Si in diluizione 20/20 è la più critica in quanto il tasso di crescita è il più elevato e sostanzialmente la deposizione avviene quasi totalmente durante un transiente del processo: la cella PL4CL16 presenta infatti un'elevata resistenza serie, probabilmente dovuta ad uno spessore maggiore di 5 nm (vedi anche Jsc) ed al contempo una Voc bassa dovuta anch'essa ad una maggiore difettosità del materiale.

Il layer intrinseco in a-SiOx manifesta la sua criticità nella relativa deposizione a film sottile dal confronto delle celle PL6CL10 e 12, ottenute nelle medesime condizioni: la cella 12 presenta probabilmente uno

spessore maggiore di a-SiOx. Si ottiene comunque un'efficienza del 15.2% e dunque confrontabile con la migliore ottenuta in a-Si:H come intrinseco, grazie ad un miglior FF dovuto soprattutto ad una minore resistenza serie. Ci si aspettava un risultato migliore in termini di Voc visti i risultati in termini di lifetime mostrati in Tab.2, ma probabilmente il materiale deve essere ottimizzato in quanto risulta difettato dalla successiva deposizione del layer drogato. In Fig.5 è mostrato il confronto tra le caratteristiche J-V delle due celle migliori ottenute con a-Si:H (PL4CL5) e a-SiOx (PL6CL10).

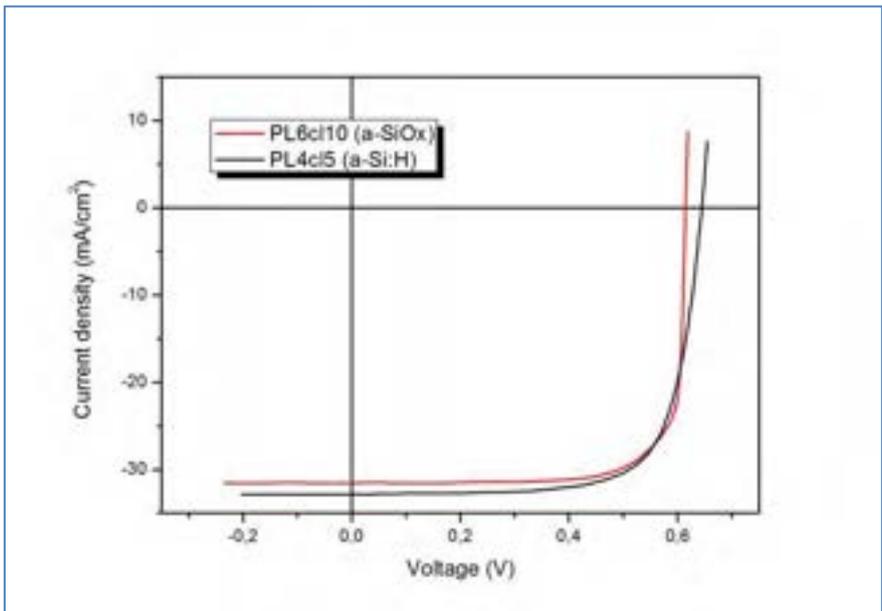


Fig.5 Confronto tra le curve J-V di celle con passivanti in a-Si:H (PL4CL5) e a-SiOx (PL6CL10)

Le celle hanno in generale un buon comportamento rettificante, come ad esempio mostrato in Fig.6 che riporta la misura tensione-corrente operata al buio (J-V Dark) per le migliori celle PL4CL5 e PL6CL10.

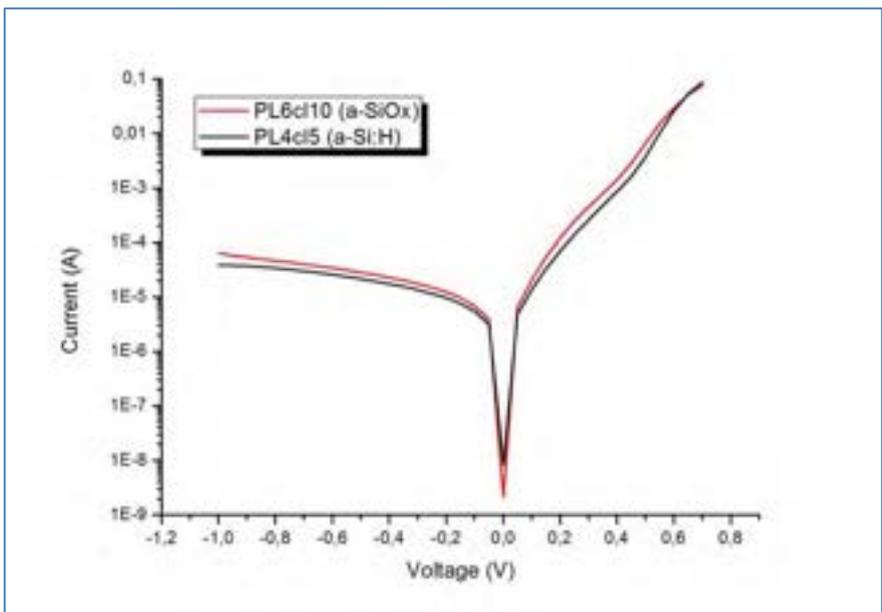


Fig.6 Confronto tra le curve J-V Dark di celle con passivanti in a-Si:H (PL4CL5) e a-SiOx (PL6CL10)

Dalle caratteristiche J-V mostrate in Fig.5 si nota che la corrente risulta minore per la cella con a-SiOx, risultato inatteso in quanto tale materiale è più trasparente di a-Si:H e dovrebbe quindi introdurre un minor

assorbimento della radiazione utile incidente sul dispositivo. Da misure di Efficienza Quantica Esterna (EQE), operate con un sistema Bentham (mod. PVE300) in condizioni di corto circuito e riportate in Fig.7, si nota che effettivamente il a-SiOx è più trasparente in quanto la risposta spettrale è maggiore a lunghezze d'onda più corte, ma al contempo vi è una risposta minore per lunghezze d'onda maggiori, fenomeno che attualmente non è stato ben chiarito e che potrebbe dipendere da una peggior passivazione sul retro della cella.

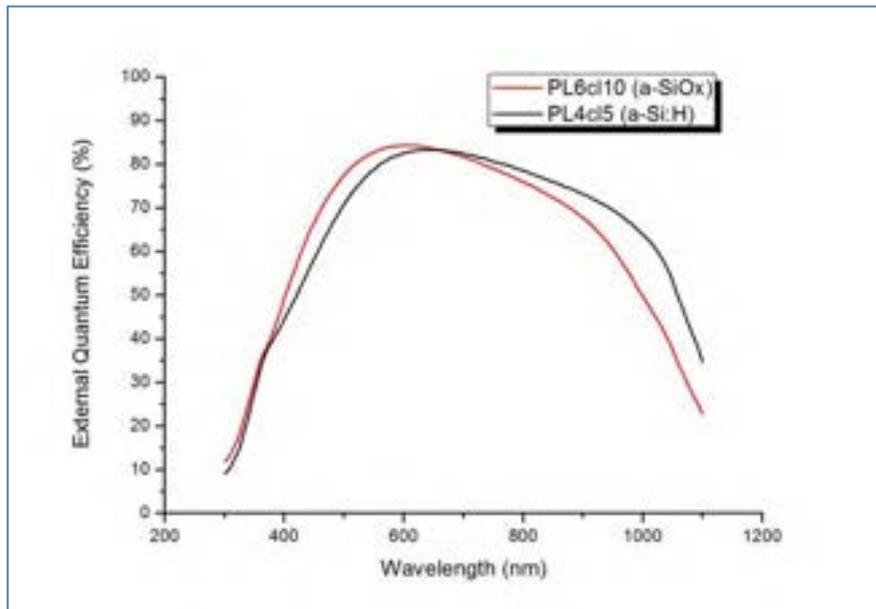


Fig. 7 Confronto tra misure di EQE per due celle con a-Si:H (PL4CL5) e a-SiOx (PL6CL10)

L'integrale della curva EQE, opportunamente pesato con lo spettro solare, fornisce una stima della corrente  $J_{sc}$ : la minore corrente  $J_{sc}$  che risulta nella cella PL6CL10 è quindi dovuta ad una minore risposta spettrale per lunghezze d'onda  $> 650$  nm che pesa maggiormente sull'integrale rispetto al contributo maggiore che si osserva a lunghezze d'onda  $< 650$  nm.

Per confermare i risultati ottenuti sui dispositivi e per valutare la potenzialità delle strutture HIT realizzate, soprattutto in previsione di una contattatura ottimizzata, sono stati fabbricati alcuni dispositivi da sottoporre a misure di Implied-Voc ( $V_{oc,im}$ ). Il valore di  $V_{oc,im}$  rappresenta il massimo teorico della tensione raggiungibile a meno di diminuzioni dovute all'introduzione dei contatti metallici finali; tale misura è ottenibile dallo stesso sistema di misura QSSPCD su di un campione la cui struttura è quella di un'eterogiunzione semifinita, alla quale mancano solo i contatti in ossido conduttivo trasparente (TCO) e metallo. In pratica, a valle della deposizione dei vari layer per PECVD su di un intero wafer, una metà è stata destinata alla misura di  $V_{oc,im}$  e l'altra è stata completata con i contatti secondo lo schema di Fig.3, ricavandone due celle. Nel grafico di Fig.8 è riportato l'andamento di  $\tau_{eff}$  in funzione dell'iniezione di carica ottenuto su quattro differenti strutture con misura QSS-PCD (Sinton Consulting, WCT-100). Il software del sistema di misura restituisce il valore di  $V_{oc,im}$ , indicato nel grafico per ciascun dispositivo, in corrispondenza di un valore di iniezione che corrisponde ad una radiazione incidente di intensità pari ad 1 sole. Da un confronto in generale tra la Voc di ciascun dispositivo finito con la relativa  $V_{oc,im}$  si nota come il contatto finale diminuisca la tensione di circuito aperto, dovuto appunto ad un contatto non propriamente ohmico soprattutto all'interfaccia AZO/n-SiOx e probabilmente a quella p-a-Si/Ag. E' interessante notare la potenzialità della cella PL4CL15 ( $V_{oc,im} = 674$  mV), simile alla cella PL4CL5 per la quale è risultata la migliore efficienza. Per la cella PL4CL13 è ipotizzabile un'alta difettosità del layer in a-Si:H implicata dalla deposizione del successivo layer drogato visto che, dallo studio sulla passivazione (Tab.1), ci si aspettava una tensione maggiore e lo stesso discorso vale per la cella PL6CL14, nonostante il dispositivo sia riuscito particolarmente difettato probabilmente a causa di un malfunzionamento del sistema di deposizione

PECVD. La cella PL4CL16 è la stessa riportata in Tab.4 per la quale l'inaspettato elevato valore di Implied-Voc misurato (780 mV) necessita di ulteriore indagine.

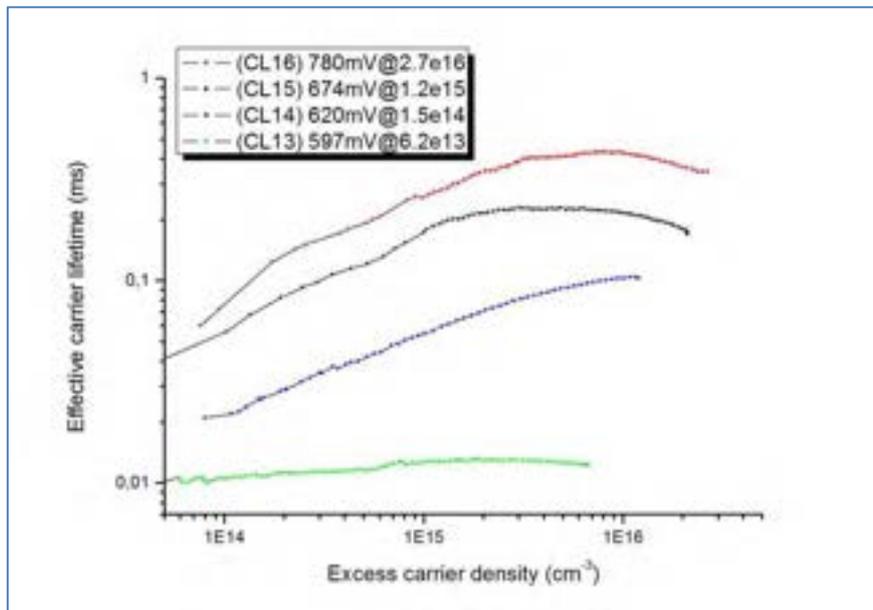


Fig.8  $\tau_{eff}$  in funzione dell'eccesso di portatori minoritari generati per quattro celle semi-finite (senza contatti)

In Tab.5 sono riportate le caratteristiche dei dispositivi ottenute da misure J-V.

Tab.5 Parametri di quattro celle con relativa misura di Implied-Voc

Cella	i-layer	Diluizione (sccm)	Voc <sub>im</sub> (mV)	Eff (%)	FF (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	Rs (Ωcm <sup>2</sup> )	Rsh (Ωcm <sup>2</sup> )
PL4CL13	a-Si	5/35	597	11.7	71.8	28.2	580	1.7	45000
PL6CL14	SiOx	1 (CO <sub>2</sub> )	620	6.5	43.1	25.0	603	5.1	57
PL4CL15	a-Si	11/29	674	14.9	71.4	33.1	631	1.6	4500
PL4CL16	a-Si	20/20	780	9.4	53.0	28.9	613	8.9	13000

### 3 Conclusioni

L'attività descritta nel presente rapporto tecnico ha riguardato lo studio della passivazione della superficie di un wafer p-c-Si proponendo due diversi materiali ottenuti mediante tecnologia PECVD: a-Si:H e a-SiOx a film sottile. Entrambi sono stati depositati su c-Si variando alcuni parametri di processo allo scopo di ottimizzare la qualità delle interfacce amorfo/cristallino. I campioni sono stati quindi sottoposti a trattamenti termici allo scopo di valutare come si possa migliorare la qualità della passivazione della superficie del c-Si. Entrambi i materiali hanno comportato un buon grado di passivazione, raggiungendo anche un lifetime di 1 ms, ed è risultato che il a-SiOx fornisce migliori risultati di a-Si:H immediatamente dopo la sua crescita a film sottile. Si può concludere che entrambi i materiali sono buoni candidati per la realizzazione di celle ad eterogiunzione in silicio. L'applicazione di tali materiali a dispositivi ad eterogiunzione ha fornito buoni risultati ottenendo un'efficienza del 17.4 % su area attiva con a-Si:H, sebbene in generale si siano ottenute delle prestazioni inaspettate in termini di Voc che necessitano di ulteriore sperimentazione. Sebbene a-Si:H a film sottile sia un materiale più confidente, un appropriato utilizzo di a-SiOx può allargare lo spettro di assorbimento della base in c-Si e quindi incrementare la Jsc di un dispositivo visto che la passivazione risulta simile o addirittura migliore che per a-Si:H.

Infine, nonostante non sia stato raggiunto l'obiettivo del 18% di efficienza, c'è da precisare che la sperimentazione sui dispositivi è stata condotta utilizzando una struttura di eterogiunzione semplificata, ovvero senza riflettore posteriore e con superfici del wafer non testurizzate, e quindi è ragionevole supporre che con tali accorgimenti riguardanti il confinamento ottico si possa superare tale soglia partendo dal 17.4 % di base su area attiva.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 22 (7) (2014) 701.
2. A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, M. Taguchi, E. Maruyama, *Proceedings of 28<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (2013) 748.
3. M. Taguchi, K. Kawamoto, S. Tsuge, T. Baba, H. Sakata, M. Morizane, K. Uchihashi, N. Nakamura, S. Kiyama, O. Oota, *Prog. Phototovolta. Res. Appl.*, vol. 8 (2000) 503.
4. A. Descoedres, L. Barraud, S. De Wolf, B. Strahm, D. Lachenal, C. Guérin, C.Z. Holman, F. Zicarelli, B. Demareux, J. Seif, J. Holovsky, C. Ballif, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 123506.
5. O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Mück, B. Rech, H. Wagner, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 62 (2000) 97.
6. A. Descoedres, Z.C. Holman, L. Barraud, S. Morel, S. De Wolf, C. Ballif, *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3, no. 1 (2013) 83.
7. M. Izzi, M. Tucci M, L. Serenelli, P. Mangiapane, M. Della Noce, I. Usatii, E. Esposito, L.V. Mercaldo, P. Delli Veneri, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 115 (2) (2014) 705.
8. R. Sinton, A. Cuevas, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69 (1996) 2510.
9. P. Delli Veneri, L.V. Mercaldo, C. Privato, *Renewable Energy* 33 (2008) 42.
10. S. De Wolf, S. Olibet and C. Ballif, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 032101.
11. M. Kondo, "Understanding of Passivation Mechanism in Heterojunction c-Si Solar Cells", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1066, 2008, 1066-A03-01*
12. S. De Wolf, A. Descoedres, Z. C. Holman, and C. Ballif, *Green*, vol. 2 (2012) 7.
13. M. Stuckelberger, M. Despeisse, G. Bugnon, J.W. Schuttauf, F.J. Haug, and C. Ballif, *Journal of Applied Physics* 114 (2013) 154509.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

a-Si:H	silicio amorfo idrogenato
a-SiO <sub>x</sub>	ossido di silicio amorfo
AZO	ossido di zinco drogato alluminio, ZnO:Al
c-Si	silicio cristallino
EQE	External Quantum Efficiency
FZ	Floating Zone
H <sub>2</sub>	idrogeno
HF	acido fluoridrico
HIT	Heterojunction with Intrinsic Thin layer
J <sub>sc</sub>	densità di corrente di corto circuito
n-SiO <sub>x</sub>	ossido di silicio a fase mista drogato n
p-a-Si	silicio amorfo drogato p

p-c-Si	silicio cristallino di tipo p
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
QSSPC	Quasi Steady State Photo Conductance decay
RF	Radio Frequenza
SiH <sub>4</sub>	silano
TCO	Transparent Conductive Oxide
$\tau_{\text{eff}}$	lifetime effettivo di portatori minoritari
Voc	Tensione di circuito aperto
Voc <sub>im</sub>	Implied-Voc