



Ricerca di Sistema elettrico

## Realizzazione di celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si con contatto selettivo per le lacune a base di $\text{MoO}_x$

M. Della Noce, E. Bobeico, L. Lancellotti, L.V. Mercaldo,  
I. Usatii, L. Verdoliva, P. Delli Veneri

REALIZZAZIONE DI CELLE SOLARI AD ETEROGIUNZIONE a-Si/c-Si CON CONTATTO SELETTIVO PER LE LACUNE A BASE DI MoO<sub>x</sub>

M. Della Noce, E. Bobeico, L. Lancellotti, L.V. Mercaldo, I. Usatii, L. Verdoliva, P. Delli Veneri  
ENEA

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si – Subtask b.1: Materiali innovativi per celle ad eterogiunzione di silicio

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	6
2.1 OSSIDO DI MOLIBDENO: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE .....	6
2.2 DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI SHJ SU WAFER P-C-SI .....	9
2.3 DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI SHJ SU WAFER N-C-SI .....	13
3 CONCLUSIONI.....	16
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	17
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	18

## Sommario

Il presente rapporto tecnico descrive le attività sperimentali svolte per ottimizzare celle solari ad eterogiunzione in silicio amorfo/cristallino (a-Si/c-Si) basate su wafer di c-Si sia di tipo n (n-c-Si) che di tipo p (p-c-Si). Sono in particolare riportati i risultati ottenuti dallo studio e la caratterizzazione di un innovativo contatto selettivo per lacune, a base di ossido di molibdeno non stechiometrico ( $\text{MoO}_x$ ), applicato in dispositivi fotovoltaici ad eterogiunzione in silicio (Silicon Hetero Junction, SHJ). L'introduzione (capitolo 1) inquadra e definisce la problematica affrontata, motivando l'attività sperimentale condotta al fine di analizzare e migliorare la struttura a film sottili di una cella ad eterogiunzione. Il capitolo 2 è dedicato alla descrizione delle attività sperimentali ed ai relativi risultati ottenuti. In particolare, nel paragrafo 2.1 sono mostrati e commentati i risultati sperimentali relativi sia alla caratterizzazione opto-elettronica di film sottili di  $\text{MoO}_x$  depositati su substrati vetrosi sia alla valutazione del livello di passivazione di wafer di silicio cristallino eventualmente inficiato dalla deposizione di  $\text{MoO}_x$  sul layer passivante in silicio. Sulla base di tali risultati sono stati realizzati e caratterizzati diversi dispositivi fotovoltaici SHJ basati su p-c-Si, descritti nel paragrafo 2.2, utilizzando cioè il  $\text{MoO}_x$  per la costituzione del necessario campo elettrico sul retro della cella (Back Surface Field, BSF). Nel paragrafo 2.3 sono invece riportati i risultati ottenuti dall'avvio della sperimentazione su dispositivi di tipo SHJ a base n-c-Si, utilizzando anche l'ossido di molibdeno come emitter. Nelle conclusioni del cap.3 vengono infine discussi i risultati ottenuti, ponendo soprattutto in risalto le criticità legate all'instabilità dell'ossido di molibdeno nel processo di fabbricazione delle celle SHJ.

## 1 Introduzione

Una struttura ad eterogiunzione SHJ è fondamentalmente composta da un wafer di silicio cristallino drogato interposto tra sottili layer di materiale semiconduttore drogato. Nel c-Si si verifica l'assorbimento della radiazione ottica incidente e la conseguente fotogenerazione di cariche elettriche libere, elettroni e lacune, che vengono selettivamente trasmesse ai contatti elettrici esterni grazie ai layer drogati. Affinché il layer drogato si comporti come una membrana selettiva, cioè efficiente nel trasmettere un portatore di carica e al contempo nel bloccare la carica opposta, la sua conducibilità deve risultare fortemente sbilanciata in favore del tipo di portatore che lo deve attraversare [1] ed inoltre deve essere caratterizzato da una funzione lavoro opportuna (Work Function, WF) [2], che concorra cioè alla formazione di una barriera energetica che blocchi il portatore indesiderato verso i contatti ohmici esterni. Tra la superficie del wafer ed il layer drogato viene interposto un sottile strato di semiconduttore intrinseco atto alla passivazione degli stati di difetto superficiali del c-Si (dangling bonds) [3], la cui funzione principale è quella di garantire che le cariche fotogenerate non si ricombinino prima di essere trasmesse ai layer drogati e quindi ai contatti esterni. L'efficacia nella selettività dei contatti ed un'eccellente passivazione sono i fattori chiave per la realizzazione di una cella solare ad elevata efficienza di conversione. Attualmente si è riusciti a superare il 26% di efficienza di conversione grazie ad una cella solare SHJ basata su wafer di silicio cristallino di tipo n [4]. I dispositivi ad eterogiunzione basati su p-c-Si, benché potenzialmente possano portare ad efficienza lievemente inferiori, suscitano comunque interesse visto il largo utilizzo nella produzione industriale di celle solari convenzionali in silicio, strutturate con emitter ottenuto per diffusione termica, su wafer di tipo p.

La passivazione del wafer di c-Si viene attuata mediante l'applicazione di un film intrinseco a base di silicio di pochi nanometri di spessore, tipicamente costituito da silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) con densità di difetti sufficientemente bassa, ottenuto mediante deposizione con tecnologia PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). La realizzazione dei layer drogati a base di silicio viene anch'essa tipicamente ottenuta mediante deposizione a film sottile per PECVD, tecnologia che consente di ottenere diverse conformazioni morfologiche e strutturali in funzione dei parametri di processo di deposizione, quali sono infatti ad esempio le strutture amorfe, microcristalline e nanocristalline. Tali differenti strutture, che comportano peculiari proprietà opto-elettroniche del film in silicio, offrono la possibilità di ottenere differenti materiali in termini di drogaggio e band gap. E' noto ad esempio che la fase microcristallina ( $\mu\text{-Si}$ ) consente un maggior drogaggio del materiale rispetto ad una fase amorfa, benché quest'ultima sia caratterizzata da una band gap maggiore che può risultare utile per un profilo ottimale del diagramma energetico a bande e/o per una maggiore trasparenza nel caso il layer drogato funzioni da elemento frontale (emitter) in una cella solare SHJ. Risulta in generale più problematico ottenere alti drogaggi di tipo p in quanto le impurità introdotte (atomi donori) nella matrice a base silicio creano maggiori difetti nella band gap rispetto alla controparte di tipo n. Vi è in tal senso un crescente interesse verso materiali alternativi a quelli drogati basati sul silicio per la realizzazione di contatti selettivi per lacune, soprattutto nell'ambito degli ossidi metallici come ad esempio l'ossido di molibdeno ( $\text{MoO}_x$ ) e di tungsteno ( $\text{WO}_x$ ) [5]. Tali materiali sono spesso caratterizzati da elevate funzione lavoro e band gap, potenzialmente utili quindi nel concorrere ad una maggior barriera energetica ed ad una miglior trasparenza nella regione a lunghezze d'onda corte dello spettro solare. Un layer in ossido di molibdeno viene in particolare depositato a partire da ossido stechiometrico ( $\text{MoO}_3$ ), risultando infine come sub stechiometrico ( $\text{MoO}_x$ ,  $x < 3$ ) e caratterizzato da una band gap di circa 3.3 eV, valore elevato se confrontato ai circa 1.8 eV relativi ad a-Si:H. La funzione lavoro dipende fortemente dalla composizione chimica e tipicamente risulta maggiore di 5 eV, arrivando anche intorno a 7 eV [6]. Tale materiale ha già trovato applicazione nel settore dell'elettronica organica e per celle solari a film sottile [7], utilizzato come contatto selettivo per lacune. Va infine considerato che il processo di deposizione degli ossidi su menzionati avviene per sputtering o per evaporazione termica, tecnologie che comportano per di più un minor impatto ambientale rispetto ai layer drogati in silicio cresciuti per PECVD in quanto non vengono utilizzati gas tecnici aggressivi.

L'attività di ricerca nella presente annualità ha riguardato in primo luogo la sintesi e la caratterizzazione di  $\text{MoO}_x$  depositato a film sottile per evaporazione termica. Si è quindi proceduto ad un confronto di prestazioni tra dispositivi ad eterogiunzione su wafer di tipo p (SHJ p-type) realizzati con p-layer sul retro della cella sia in  $\text{MoO}_x$  che con i materiali a base di silicio ottimizzati nella precedente annualità. La principale problematica emersa riguarda soprattutto l'instabilità dell'ossido di molibdeno quando è posto a contatto con aria e quando sottoposto a trattamenti termici, fenomeni che hanno imposto dei vincoli nel processo di fabbricazione e che non hanno permesso di sperimentare in modo ottimale. Nell'ottica di utilizzare  $\text{MoO}_x$  anche come emitter si è inoltre avviata un'attività di ricerca su celle solari SHJ n-type, operando infine un confronto tra dispositivi ottenuti anche con emitter in silicio microcristallino (p- $\mu\text{c-Si}$ ). I risultati ottenuti, viste le limitazioni del caso, hanno comunque permesso di verificare le interessanti proprietà di  $\text{MoO}_x$  come contatto selettivo per lacune.

## 2 Attività svolte e risultati

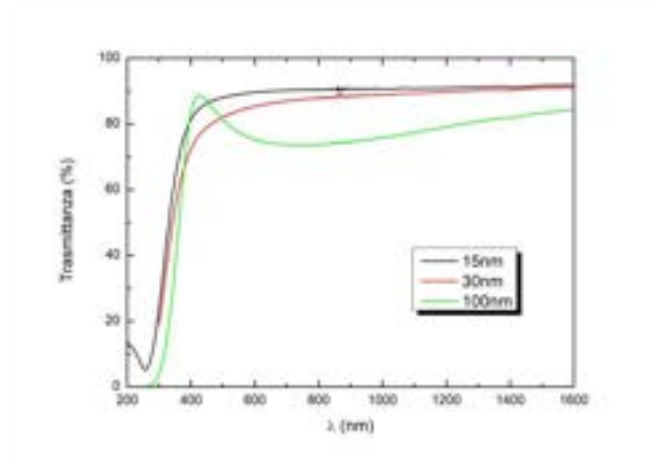
### 2.1 Ossido di Molibdeno: sintesi e caratterizzazione

La deposizione a film sottile di ossido di molibdeno per evaporazione termica avviene in un sistema (GP20, Kenosistec) a vuoto spinto (circa  $10^{-6}$  mbar) ed a temperatura ambiente, dove il materiale di partenza ( $\text{MoO}_3$ ) di elevata purezza è scaldato per effetto Joule in un apposito crogiuolo ad una temperatura tale che ne induce la sublimazione. Il film viene depositato con un tasso di crescita di circa 1 Å/s e risulta con una struttura amorfa ed una composizione sub-stechiometrica ( $\text{MoO}_x$ ). Il tasso di crescita è valutato considerando sia il tempo impiegato per il processo che lo spessore del film depositato su un supporto vetroso (Corning Eagle), dove lo spessore è a sua volta misurato mediante ellissometria spettroscopica ad angolo variabile (VASE, J.A. Wollam Co.). Il tasso di crescita risulta leggermente maggiore nel caso in cui il  $\text{MoO}_x$  viene depositato direttamente su wafer di silicio. La struttura amorfa è stata evidenziata da un'indagine strutturale per diffrazione a raggi X, sia per un film depositato su vetro che su silicio cristallino. Il materiale risulta particolarmente sensibile all'esposizione all'aria, fenomeno probabilmente dovuto ad una variazione della stechiometria in seguito ad ossidazione e/o ad assorbimento di umidità. In particolare, come vedremo più avanti, le prestazioni di un dispositivo fotovoltaico degradano palesemente quando l'ossido di molibdeno, utilizzato come BSF, viene posto preventivamente a contatto con aria. Un'altra fonte di degrado del materiale risulta quando lo si sottopone a processi termici, a temperature tipiche utilizzate per ottenere un dispositivo fotovoltaico ad eterogiunzione su silicio cristallino, fenomeno ancora non ben chiaro [8] che comporta una minore selettività come conduttore di lacune probabilmente dovuto ad una variazione della funzione lavoro.

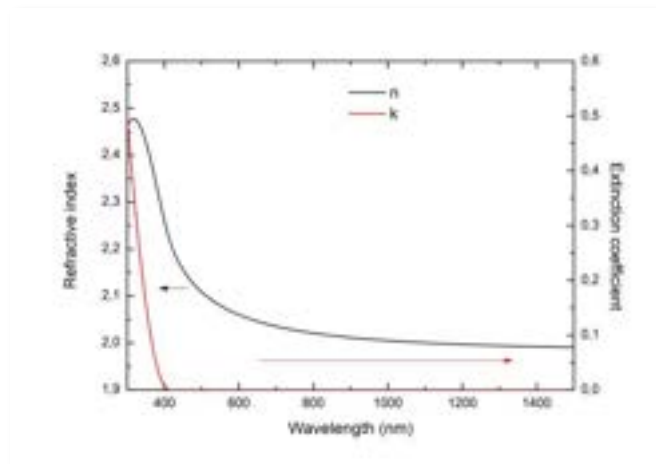
Sono state effettuate alcune caratterizzazioni ottiche per film di  $\text{MoO}_x$  depositato su vetro con vari spessori. In Fig. 1 è mostrato l'andamento della trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda di tre layer di diverso spessore di interesse, misure ottenute tramite spettrofotometro su campioni depositati su vetro.

La trasmittanza è particolarmente importante nel caso in cui  $\text{MoO}_x$  sia utilizzato come emitter in un dispositivo ad eterogiunzione, ovvero sul lato frontale della cella, dove si prevede uno spessore di qualche decina di nanometri. Dal grafico di Fig. 1 si evidenzia una buona trasmittanza nel visibile e vicino infrarosso, risultando in particolare intorno al 90% nel caso di spessore pari a 15nm.

Sui campioni di  $\text{MoO}_x$  depositati su vetro sono state effettuate anche misure di spettroscopia ellissometrica, dalle quali si è ricavata la legge di dispersione, ovvero l'indice di rifrazione ed il coefficiente di estinzione ( $n$ ,  $k$ ), mostrata in Fig. 2 per un layer di spessore di 30nm. Il coefficiente di estinzione, legato all'assorbimento della radiazione ottica incidente, è praticamente nullo per lunghezze d'onda maggiori di 400nm, il che supporta l'elevato valore della trasmittanza di Fig. 1. La stima dell'indice di rifrazione è alquanto importante per l'ottimizzazione dell'accoppiamento ottico della radiazione incidente su di una cella fotovoltaica, dove l'obiettivo è minimizzare le perdite per riflessione e quindi massimizzare la corrente fotogenerata. Nel caso in cui  $\text{MoO}_x$  sia utilizzato come emitter, vanno quindi ottimizzati gli spessori dei layer del multistrato TCO/ $\text{MoO}_x$  per ottenere la minima riflettanza (Transparent Conductive Oxide, TCO).



**Fig. 1 – Trasmittanza di film a vari spessori di MoO<sub>x</sub> depositato su vetro**



**Fig. 2 – Legge di dispersione (n, k) di MoO<sub>x</sub> da misure ellissometriche**

Dal grafico di Fig. 2 si evince che l'indice di rifrazione di MoO<sub>x</sub> è sostanzialmente confinato tra circa 2.0 e 2.3 nel range spettrale di interesse, molto simile a quello dei tipici TCO utilizzati otticamente come strati antiriflesso e ben diverso da quello di un layer drogato a base di silicio, tipicamente caratterizzato da un indice di rifrazione con valore >3. In pratica si prevede un layer di TCO più sottile nel caso di emitter in MoO<sub>x</sub> rispetto ad un emitter in silicio drogato di tipo p.

Il processo di deposizione di MoO<sub>x</sub> come layer drogato in un dispositivo SHJ può inficiare la passivazione del c-Si attuata dal layer intrinseco sottostante depositato sulle superfici del wafer. Nella precedente annualità è stato infatti condotto uno studio sistematico su tale fenomeno realizzando strutture ad hoc comprendenti layer drogati a base di silicio, dove l'evoluzione del livello di passivazione è stato valutato misurando il tempo di vita media effettivo di portatori di carica in eccesso (lifetime effettivo,  $\tau_{eff}$ ) con la tecnica Quasi Steady State Photo-Conductance Decay (QSSPCD) (WCT-100, Sinton Consulting). In tale studio è stato inoltre mostrato che la passivazione iniziale, ad opera cioè del solo strato intrinseco a base di silicio depositato su entrambe le superfici di un wafer, può inoltre variare anche in base ad alcuni step di processo per la realizzazione di un'eterogiunzione in silicio, come ad esempio può avvenire a causa di trattamenti termici (intenzionali o indotti dalla deposizione di altri layer) oppure per la deposizione dei layer in TCO. Anche nel presente studio è stata condotta una simile attività sperimentale su strutture di test come da schema in Fig. 3 utilizzando sia MoO<sub>x</sub> che silicio amorfo drogato p (p-a-Si) come layer selettivi per lacune, con l'ulteriore complicità derivante dall'instabilità dell'ossido di molibdeno all'esposizione all'aria.

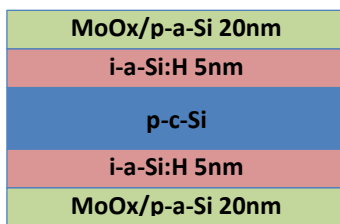


Fig. 3 – Struttura di test per la valutazione dell’impatto di un layer p-type sulla passivazione del c-Si

L’analisi comparativa è stata effettuata per passi successivi, depositando inizialmente per PECVD (MVSsystems Inc.) un layer intrinseco in a-Si:H di 5 nm su entrambe le superfici di un wafer p-c-Si (FZ, <100>, resistività di ~3.5 Ωcm, spessore di 270 μm e diametro 4 pollici) e misurando quindi l’evoluzione del lifetime effettivo in funzione della densità dei portatori di carica in eccesso, questi ultimi fotogenerati da un impulso di luce generato dalla sorgente del sistema di misura. Si è quindi proceduto alternativamente alla deposizione su entrambe le superfici di un layer sia in MoO<sub>x</sub> che in p-a-Si, entrambi da 20 nm di spessore, per poi ripetere la misura di τ<sub>eff</sub> sia sul campione appena realizzato che a valle di un successivo trattamento termico (annealing) in vuoto per 30 minuti a 180°C. Tale trattamento simula quello che effettivamente la struttura subisce nel processo di fabbricazione di una cella solare SHJ a valle della deposizione dei contatti di TCO. Lo spessore di 5 nm e 20 nm, rispettivamente dei layer intrinseci e drogati, sono pari o molto vicini a quelli che saranno poi utilizzati nella struttura della cella solare.

Nel grafico di Fig. 4 sono riportate le misure di lifetime effettivo per le strutture su menzionate.

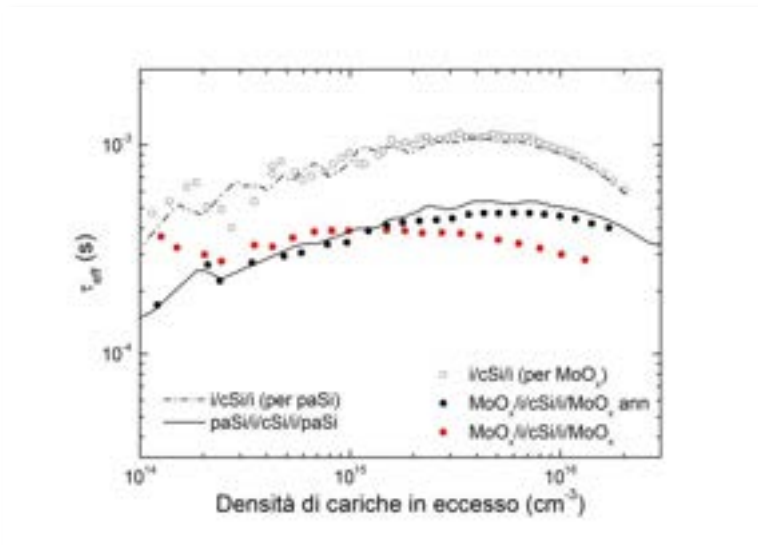
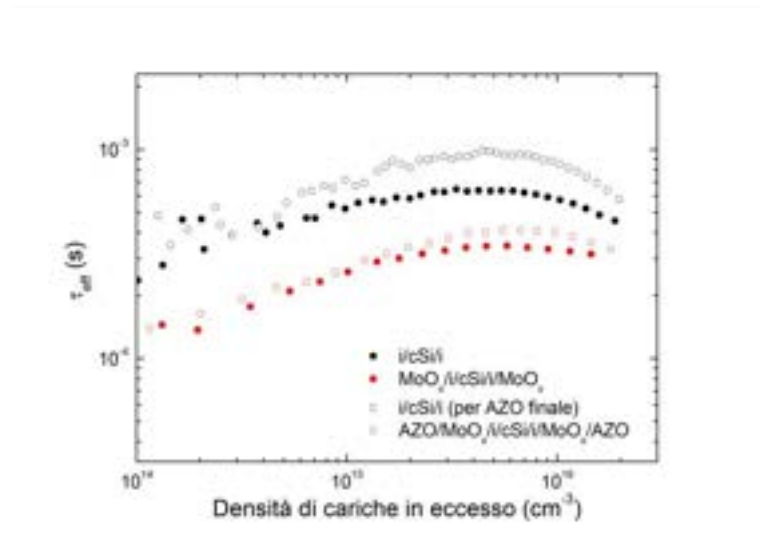


Fig. 4 – Lifetime effettivo per p-c-Si passivato e terminato con MoO<sub>x</sub> o p-a-Si

Il deterioramento del livello di passivazione della struttura con p-aSi (i/cSi/i -> paSi/i/cSi/i/paSi) può essere spiegato dalla formazione di difetti nel layer intrinseco indotta dal p-a-Si sovrastante a causa dello spostamento del livello di Fermi (E<sub>F</sub>) imposto nell’intrinseco [9]. Questo meccanismo è attivo in principio per tutti i tipi di layer drogati, ma è particolarmente evidente nel caso dei p-layer a causa della distribuzione asimmetrica degli stati di difetto carichi nella bandgap dell’i-layer a-Si:H. Tale fenomeno è stato ben osservato anche nella precedente annualità. Il livello di τ<sub>eff</sub> diminuisce in maniera simile anche per la struttura con MoO<sub>x</sub> rispetto al solo wafer passivato (i/cSi/i), ma la causa non è ancora ben chiara. Nel grafico di Fig. 4 è inoltre riportato anche l’andamento del lifetime effettivo per la struttura con MoO<sub>x</sub> prima del trattamento di annealing. E’ evidente che il processo termico aiuti a mantenere un accettabile livello di passivazione in regime di maggiore iniezione di carica, fenomeno anch’esso ancora non chiaro ed oggetto di studio. Si è infine proceduto alla valutazione di τ<sub>eff</sub> nel caso in cui la struttura di test con layer in MoO<sub>x</sub> sia

terminata con TCO, con lo scopo di simulare le condizioni operative nel processo di realizzazione di una cella solare ad eterogiunzione, che prevede cioè l'applicazione di una layer di TCO sul fronte e sul retro del dispositivo. In questo caso è stato ragionevolmente depositato uno strato di spessore circa 70 nm di ossido di zinco drogato alluminio (Aluminum Zinc Oxide, AZO), realizzato con tecnologia RF-sputtering (MRC, mod.643), dove il segnale di eccitazione del plasma è sinusoidale a frequenza industriale di 13.56 MHz. E' importante precisare che il processo di sputtering per la deposizione dell'AZO può in principio impattare negativamente sulla passivazione chimica della superficie del wafer c-Si, sia per bombardamento ionico che per la luminescenza tipica di un processo in plasma [10], dove però le proprietà elettroniche all'interfaccia possono essere poi tipicamente ripristinate con un successivo annealing a bassa temperatura. Bisogna inoltre qui ricordare che la misura di  $\tau_{\text{eff}}$  è sensibile non solo alla passivazione chimica delle superfici del c-Si ma anche all'effetto campo creato da cariche localizzate alle interfacce, fenomeno che si ripercuote sulla curva del lifetime soprattutto nella regione a bassa densità di cariche in eccesso [11]. Nel nostro caso la differenza tra le WF dell'AZO e del layer drogato adiacente può dar luogo ad una giunzione con una significativa densità di cariche localizzate all'interfaccia AZO/drogato. Le misure di  $\tau_{\text{eff}}$  relative alle strutture con e senza AZO sono riportate in Fig. 5.



**Fig. 5 – Lifetime effettivo per p-c-Si passivato e terminato con MoO<sub>x</sub> ed AZO**

Le due strutture analizzate, ottenute in due run differenti, presentano un differente livello di passivazione iniziale dovuto probabilmente ad un mal funzionamento del sistema di deposizione per PECVD del layer intrinseco in silicio amorfo. E' comunque importante osservare dall'andamento del grafico che la deposizione di AZO non comporta una diminuzione inaccettabile del livello di passivazione.

## 2.2 Dispositivi fotovoltaici SHJ su wafer p-c-Si

L'ossido di molibdeno è stato sperimentato in dispositivi ad eterogiunzione p-type come BSF, dove l'emitter è costituito da un film di n-SiO<sub>x</sub> il cui processo di deposizione è stato ottimizzato nella precedente annualità [12]. L'instabilità di MoO<sub>x</sub> all'esposizione all'aria ed a trattamenti termici ha comportato una prima fase sperimentale volta a trovare empiricamente le migliori condizioni operative per la realizzazione di una cella ad eterogiunzione, ed in particolare sono state effettuate delle prove con e senza esposizione all'aria e con trattamenti termici tipici della fabbricazione di una cella ad eterogiunzione. Nella Fig. 6 è schematizzata la struttura utilizzata a tal fine per un'eterogiunzione basata su silicio cristallino di tipo p, con strato in MoO<sub>x</sub> operante come BSF, nella quale sono evidenziati gli spessori dei vari layer.

Al (5 μm)
AZO (70 nm)
n-SiO <sub>x</sub> (20 nm)
i-a-Si:H (5 nm)
p-c-Si
i-a-Si:H (5 nm)
MoO <sub>x</sub> (10 nm)
Ag (300 nm)

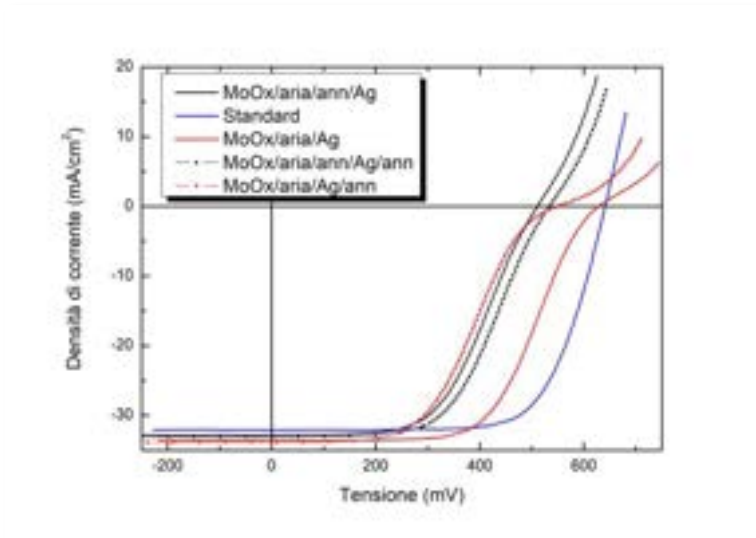
Fig. 6 – Architettura di un dispositivo SHJ p-type con MoO<sub>x</sub> costituente il BSF

Il processo di fabbricazione vede in primo luogo la deposizione per PECVD convenzionale degli strati passivanti in silicio amorfo su entrambe le superfici del wafer, quest’ultimo precedentemente sottoposto ad un processo di pulizia standard RCA ed immerso per 2 minuti in soluzione di HF al 2% per la rimozione dell’ossido nativo immediatamente prima dell’inserzione nel sistema di deposizione per PECVD. Dopo un ciclo termico di 2 ore a 180 °C in vuoto viene depositato l’emitter in n-SiO<sub>x</sub>, seguito dall’applicazione dello strato in AZO tramite deposizione per RF-sputtering ed un successivo annealing di 30 minuti a 180 °C in vuoto per migliorare il contatto ohmico sul front della cella. La successiva applicazione del layer in MoO<sub>x</sub> avviene per evaporazione termica in un sistema di deposizione attrezzato anche per la deposizione del contatto posteriore in argento sull’intera superficie del wafer. Il dispositivo è infine completato con la deposizione di una griglia metallica frontale in alluminio, ottenuta per evaporazione e-gun con un’opportuna maschera metallica che ne determina la geometria. I parametri di processo per la deposizione dei film a base di silicio sono riportati in Tab. 1, comprensiva dei materiali p-type utilizzati successivamente per un confronto.

Tab. 1 – Parametri di processo per la deposizione per PECVD di layer in silicio intrinseci e drogati

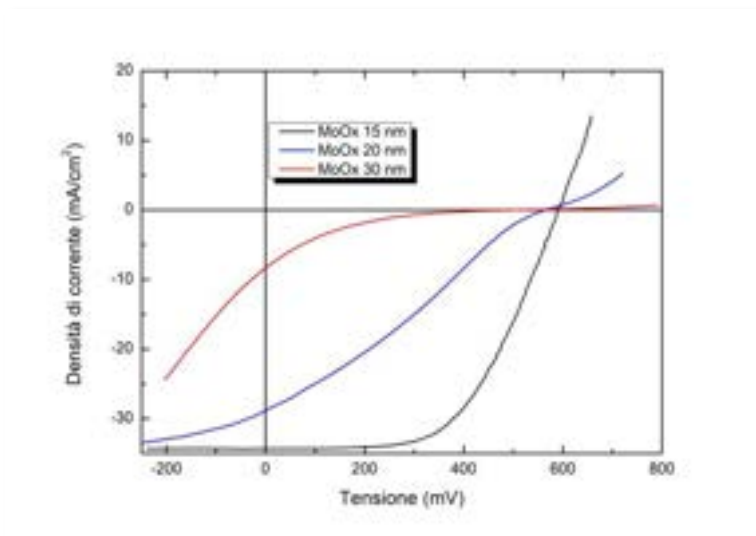
Layer	Pressione (mTorr)	Temperatura (°C)	Potenza (Watt)	Frequenza (MHz)	Crescita (Å/s)
i-a-Si	400	150	4	13.56	1.2
p-μc-Si	1000	150	15	40	0.5
p-a-Si	500	180	3	40	3
n-SiO <sub>x</sub>	2500	150	6	13.56	2

L’effetto del deterioramento del layer in MoO<sub>x</sub> sulle caratteristiche del dispositivo finale è stato studiato esponendo all’aria il campione per circa 30 minuti, con o senza un trattamento termico a 180 °C per 30 minuti, prima della successiva deposizione di argento. Il campione di riferimento è ottenuto mediante la nostra procedura standard, ovvero la successiva deposizione di MoO<sub>x</sub> e di argento senza perdere in vuoto e senza annealing finale, per il quale nella precedente annualità si è ottenuto un dispositivo con oltre il 18% di efficienza di conversione. In Fig. 7 sono rappresentate le caratteristiche tensione/densità di corrente (curve JV) ad 1 sole di tre dispositivi ottenuti in condizioni: standard, con esposizione ad aria e con aggiuntivo annealing. Per completezza sono riportati anche gli andamenti (linea tratteggiata con simboli) a valle di un ulteriore trattamento termico. Risulta evidente che il dispositivo ottenuto in condizioni standard è l’unico che non comporti una curva JV di tipo s-shaped, ovvero una curva con flesso che in genere è indice di una giunzione indesiderata, probabilmente localizzata all’interfaccia MoO<sub>x</sub>/Ag. La causa di questo fenomeno è ancora incerta, ma si può supporre che a causa dell’interazione di MoO<sub>x</sub> con aria e/o umidità si possa modificare la stechiometria del materiale che a sua volta potrebbe comportare sia una sostanziale variazione della funzione lavoro di MoO<sub>x</sub>, che una condizione favorevole alla creazione di un sottile strato di ossido di argento a valle della deposizione del layer in argento. In entrambi i casi verrebbe modificato il diagramma a bande energetiche del dispositivo che in primo luogo pregiudicherebbe l’efficacia della barriera dei portatori indesiderati, ovvero gli elettroni.



**Fig. 7 – Curve JV di dispositivi SHJ con MoO<sub>x</sub> come BSF vari trattamenti di annealing ed esposizione ad aria**

In ogni caso l'esposizione all'aria deteriora la performance del dispositivo ponendo di conseguenza dei vincoli sull'opportunità di realizzare il contatto posteriore in modo alternativo alla sequenza di deposizione di MoO<sub>x</sub> ed argento senza perdita di vuoto. Tale aspetto va infatti tenuto in conto qualora sia necessario realizzare il contatto posteriore come MoO<sub>x</sub>/TCO/Metallo: in questo caso il campione sarà esposto all'aria prima della deposizione del TCO che avviene per RF-sputtering in un sistema di deposizione differente. Anche l'annealing incide sulle caratteristiche di MoO<sub>x</sub>, probabilmente modificando il valore della funzione lavoro [8]. Una diminuzione della funzione lavoro comporterebbe un parziale svuotamento di cariche nello strato MoO<sub>x</sub> ad opera dello strato metallico in argento e quindi la creazione di un'ulteriore giunzione di verso opposto a quella dell'interfaccia p-cSi/a-Si/MoO<sub>x</sub>, riscontrabile nel flesso delle curve JV di Fig. 7 che è un fenomeno tipico in presenza di un contro-diodo. La combinazione esposizione all'aria + annealing comporta fenomenologie differenti, come risulta evidente dal confronto tra le curve JV tratteggiate e solide per entrambi i casi (curve rosse e nere di Fig. 7): un trattamento di annealing dopo l'esposizione all'aria rende il dispositivo in un certo senso più stabile ad un successivo annealing (curva nera solida e tratteggiata di Fig. 7), seppur inaccettabile come performance generali.



**Fig. 8 – Caratteristiche JV ad 1 sole di dispositivi SHJ p-type con contatto posteriore in AZO/Al per tre differenti spessori di MoO<sub>x</sub>**

L'ipotesi che il degrado delle prestazioni fosse imputabile alla creazione di un sottile strato di ossido di argento all'interfaccia  $\text{MoO}_x/\text{Ag}$  è stata vagliata realizzando un dispositivo schematizzato come in Fig. 6 ma con contatto posteriore in AZO/Al invece che argento, dove però la deposizione di AZO comporta inevitabilmente che lo strato di  $\text{MoO}_x$  sia a contatto con aria seppur per pochi minuti. In Fig. 8 sono mostrate le curve JV relative di dispositivi terminati con contatto in AZO/Al, con spessori rispettivamente di 70/500 nm, con il layer in  $\text{MoO}_x$  a tre spessori differenti, questo perché non è ancora ben chiaro il grado di potenziale erosione a danno di  $\text{MoO}_x$  causato dal processo di sputtering di AZO. Risulta innanzitutto evidente dalla Fig. 8 che al crescere dello spessore di  $\text{MoO}_x$  di soli 15 nm le prestazioni del dispositivo degradano drasticamente a causa dell'aumento della resistenza serie, probabilmente dovuto ad una minore efficacia dell'effetto tunnel responsabile della raccolta di lacune al contatto posteriore della cella. La cella con  $\text{MoO}_x$  di spessore 15 nm risulta con le prestazioni migliori ma comunque al di sotto delle aspettative, caratterizzata infatti da bassa efficienza e fill factor (risp. 11.4% e 56.4%) e soprattutto da una bassa tensione  $V_{oc}$  pari a 591 mV. Si può in definitiva escludere che la causa del degrado nel dispositivo con contatto posteriore in  $\text{MoO}_x/\text{Ag}$  sia imputabile alla formazione di un sottile strato di ossido di argento, laddove la principale fonte di degrado resta l'interazione con l'aria di  $\text{MoO}_x$ . Resta infine da mostrare il comportamento del dispositivo con struttura di Fig. 6 per piccole variazioni dello spessore dell'ossido di molibdeno intorno al suo valore ottimizzato di 10 nm. In Fig. 9 si mostrano le curve JV di tre dispositivi prodotti nelle stesse condizioni ma con tre spessori differenti di  $\text{MoO}_x$ , dai quali andamenti non emerge una significativa criticità su questo aspetto, così come dai parametri caratteristici estratti e riportati in Tab. 2.

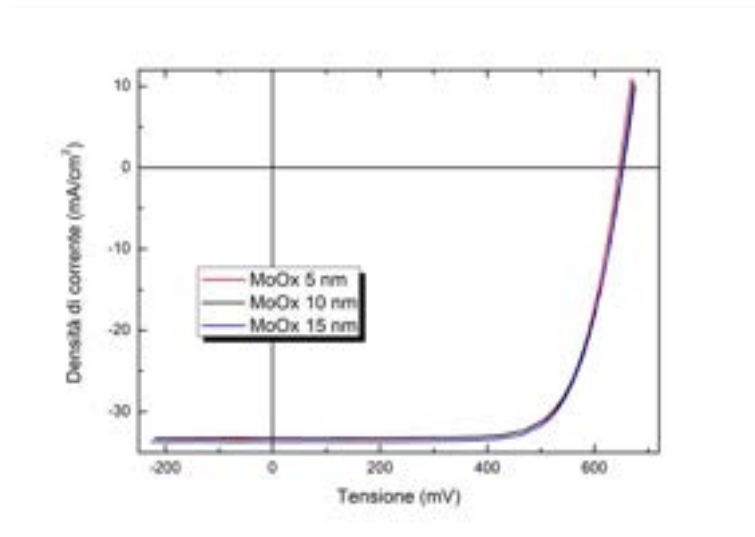


Fig. 9 – Curve JV per celle SHJ p-type per tre spessori di  $\text{MoO}_x$

Tab. 2 – Parametri caratteristici di dispositivi SHJ p-type con p-layer in  $\text{MoO}_x$  a vari spessori

Spessore (nm)	$\eta$ (%)	FF (%)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)
5	15.6	73.0	33.0	645
10	15.7	72.3	33.2	654
15	15.9	72.6	33.7	652

Si è infine operato un confronto tra dispositivi ad eterogiunzione con tre differenti p-layer:  $\text{MoO}_x$ , p-a-Si e p- $\mu\text{-Si}$ . I tre dispositivi sono strutturati come da schema in Fig. 6, cioè identici in tutto tranne che per il contatto posteriore dove in particolare è stato depositato un layer in argento nel caso di  $\text{MoO}_x$  e p-a-Si mentre con p- $\mu\text{-Si}$  il dispositivo è terminato con AZO/Al. In Fig. 10 sono mostrate le caratteristiche JV ad 1 sole per i migliori dispositivi ottenuti mentre in Tab 3 sono riportati i parametri caratteristici estratti dalle

suddette curve. E' interessante notare che per quanto riguarda l'efficienza di conversione, i dispositivi con ossido di molibdeno e p-layer in silicio microcristallino riportano un valore simile nonostante le curve siano differenti. In particolare la cella con MoO<sub>x</sub>, rispetto a quella con p- $\mu$ c-Si, è caratterizzata da una maggior densità di corrente di corto circuito (Jsc) ma sia il fill factor (FF) che la tensione a circuito aperto (Voc) sono leggermente minori. In realtà è probabile che la misura di JV relativa alla cella con ossido di molibdeno sia stata viziata da una sovrastima di Jsc per un malfunzionamento del sistema di misura, cosa che sarebbe confermata da una stima indiretta ottenuta da misure complementari di efficienza quantica esterna (EQE) per la quale risulta una Jsc minore. Resta di fatto che il dispositivo con MoO<sub>x</sub> è sicuramente più prestante di quello con p-a-Si, caratterizzato da un'interessante Voc vicina a 700 mV.

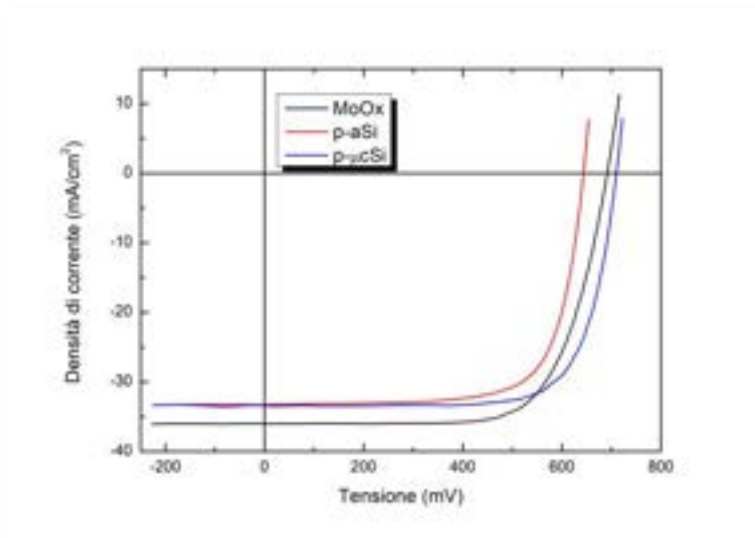


Fig. 10 – Curve JV per tre dispositivi con differenti p-layer

Tab. 3 – Confronto dei parametri caratteristici di dispositivi SHJ p-type per differenti p-layer

p-layer	$\eta$ (%)	FF (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)
MoO <sub>x</sub>	17.5	70.2	36.0	692
p- $\mu$ c-Si	17.6	74.1	33.4	710
p-a-Si	15.6	73.0	33.2	644

### 2.3 Dispositivi fotovoltaici SHJ su wafer n-c-Si

Si è cominciata, in questa annualità, l'attività sperimentale anche su dispositivi SHJ basati su n-c-Si, utilizzando wafer flat di tipo FZ con resistività di circa 3.5  $\Omega$ cm. La struttura di riferimento è praticamente inversa a quella relativa a wafer p-type, con n-layer su retro in n-SiO<sub>x</sub>, come schematizzato in Fig. 11. Sono stati realizzati vari dispositivi con differenti emitter e vengono qui riportati i risultati più significativi ottenuti con p-layer in p- $\mu$ c-Si e MoO<sub>x</sub>. La sequenza degli step di fabbricazione con emitter in MoO<sub>x</sub> è in questo caso leggermente diversa rispetto al caso trattato precedentemente con SHJ p-type: si provvede prima a creare il retro del dispositivo fino allo strato di AZO con successivo annealing, poi si deposita il layer in MoO<sub>x</sub>. Il campione è quindi necessariamente esposto all'aria quando è trasportato dal sistema di deposizione di MoO<sub>x</sub> a quello per la deposizione di AZO per RF-sputtering, per un tempo di circa 5 minuti.

Lo spessore del layer in MoO<sub>x</sub> è leggermente maggiore (15 nm) rispetto a quello utilizzato come BSF (10 nm) in quanto si è riscontrato in precedenza che il processo di sputtering dell'AZO comporta una leggera erosione del layer in MoO<sub>x</sub> sottostante. Il dispositivo è completato da contatti in alluminio: griglia frontale e

strato depositato sull'intera superficie posteriore della cella. L'inevitabile esposizione all'aria dell'emitter in  $\text{MoO}_x$  lascia prevedere un non corretto funzionamento del dispositivo, come testimoniato dalle curve JV di Fig. 12 dalle quali si può calcolare in generale un'efficienza < 12%. Qui si è voluto testare l'effetto indotto da un annealing del dispositivo a valle dell'esposizione all'aria, evidenziato dal confronto delle curve JV a tratto continuo di Fig. 12 dove si nota innanzitutto una minore tensione  $V_{oc}$  per la cella sottoposta ad annealing.

Al (5 $\mu\text{m}$ )
AZO (70 nm)
p-layer
i-a-Si:H (5 nm)
n-c-Si
i-a-Si:H (5 nm)
n-SiO <sub>x</sub> (20 nm)
AZO (70 nm)
Al (500 nm)

Fig. 11 - Architettura di un dispositivo SHJ n-type con emitter in  $\text{MoO}_x$

Il successivo annealing operato dopo la deposizione di AZO è necessario in quanto migliora il contatto ohmico tra l'AZO e l'alluminio della griglia frontale di raccolta [10]. Le curve tratteggiate di Fig. 12 sono appunto relative alle misure fatte a valle dell'annealing finale, per le quali si nota solo un peggioramento per il campione non sottoposto ad annealing dopo l'esposizione di  $\text{MoO}_x$  ad aria. In definitiva si può concludere che per poter utilizzare  $\text{MoO}_x$  come emitter in un dispositivo ad eterogiunzione bisogna innanzitutto operare le deposizioni di  $\text{MoO}_x$  e successivo TCO senza perdita di vuoto, per esempio utilizzando lo stesso sistema di deposizione. E' inoltre necessario stabilire i criteri per un corretto processo di annealing.

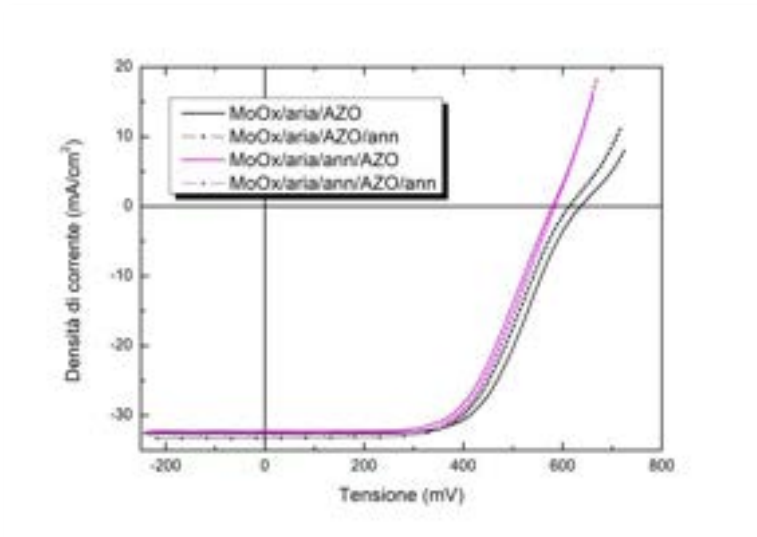


Fig. 12 – Confronto di curve JV per dispositivi con emitter in  $\text{MoO}_x$  per diverse combinazioni di annealing ed esposizione ad aria

Non è stato possibile valutare correttamente l'eventuale erosione di  $\text{MoO}_x$  provocata dal successivo processo di sputtering di AZO e quindi resta il dubbio su quale sia il giusto spessore da considerare per l'emitter in  $\text{MoO}_x$ . Per completezza si è quindi operato un confronto tra dispositivi con differenti spessori di ossido di molibdeno, per i quali si riportano le relative misure di JV in Fig. 13. E' evidente dalle curve di Fig. 13 che con emitter in  $\text{MoO}_x$  di spessore maggiore di 15 nm le prestazioni del dispositivo degradano rapidamente, fenomeno dovuto indubbiamente alla formazione di un controdiodo (curve s-shaped) all'interfaccia frontale. Per i dispositivi con emitter in p- $\mu\text{c-Si}$  non si è ancora ottimizzato il processo di

fabbricazione, inficiato peraltro da un malfunzionamento del generatore di frequenza (40 MHz) di eccitazione del plasma utilizzato per la deposizione di p- $\mu$ c-Si. Tale malfunzionamento ha probabilmente influito sulla struttura microcristallina del materiale e quindi sulla capacità di drogaggio dello stesso, comportando di conseguenza una Voc non ottimale del dispositivo finale. In Fig. 14 sono mostrate le caratteristiche JV di due dispositivi con emitter in p- $\mu$ c-Si e MoO<sub>x</sub> ed in Tab. 4 ne sono riassunti i principali parametri estratti.

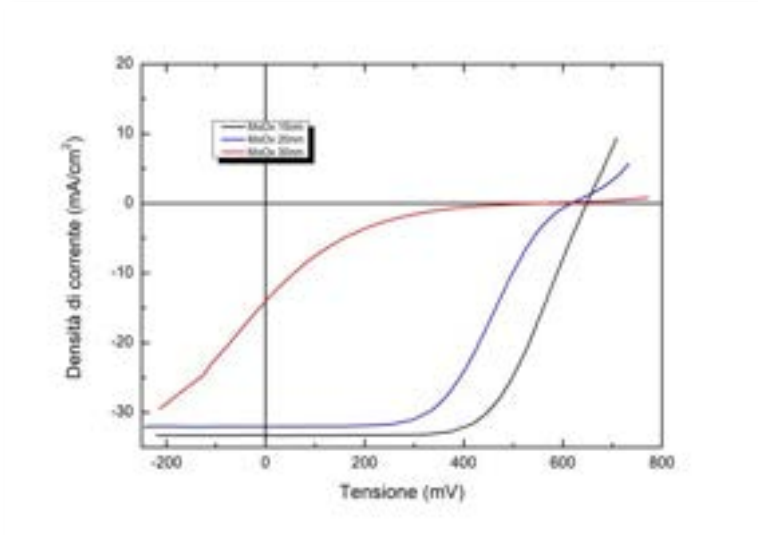


Fig. 13 – Caratteristiche JV per tre dispositivi SHJ n-type con diversi spessori di emitter in MoO<sub>x</sub>

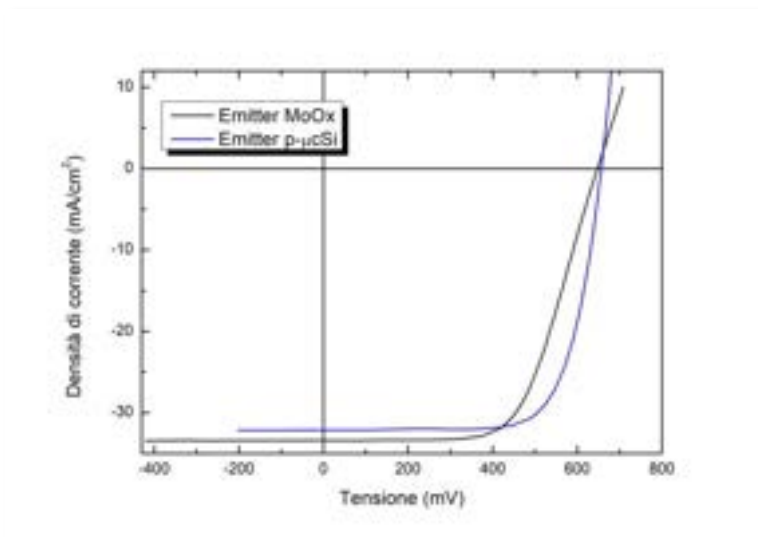


Fig. 14 – Confronto di curve JV tra dispositivi SHJ n-type con emitter in MoO<sub>x</sub> e p- $\mu$ c-Si

Tab. 4 – Parametri caratteristici estratti dalle curve JV di Fig. 14

p-layer	$\eta$ (%)	FF (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)
MoO <sub>x</sub>	13.7	63.1	33.4	648
p- $\mu$ c-Si	15.2	72.1	32.1	657

La tensione Voc per entrambi i dispositivi si attesta intorno a 650 mV, valore che non consente di ottenere una cella solare SHJ ad alta efficienza, come peraltro evidenziato dai relativi valori in Tab. 4. L'ossido di

molibdeno comporta inoltre una resistenza serie elevata probabilmente dovuta ad una bassa conducibilità laterale tra i fingers della griglia frontale di raccolta, come si nota dalla pendenza della curva all'intercetta della curva JV con l'ascissa (Fig. 14), che si riflette sul valore di FF più basso se confrontato con quello relativo ad emitter in p- $\mu$ -Si (Tab. 4). E' interessante però notare l'incremento di 1.3 mA/cm<sup>2</sup> in densità di corrente Jsc, se si confrontano i risultati in Tab. 4, dovuto alla maggiore trasparenza offerta dall'ossido di molibdeno. Tale risultato è confortato anche da misure di efficienza quantica esterna, come riportato in Fig. 15, per le quali si nota soprattutto la migliore risposta per lunghezze d'onda < 450nm, nella regione blu dello spettro. Tale risultato non è inaspettato in quanto MoO<sub>x</sub> è generalmente caratterizzato da una band gap maggiore rispetto a p- $\mu$ -Si.

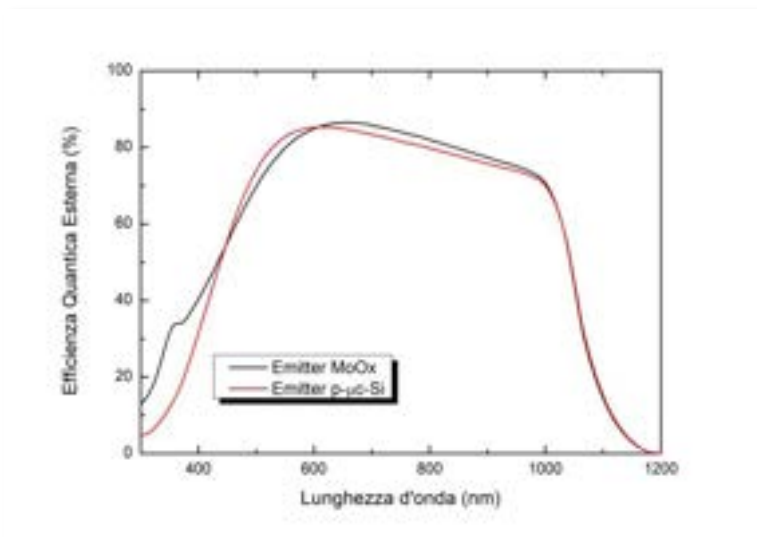


Fig. 15 – Efficienza quantica esterna di dispositivi SHJ n-type con emitter in MoOx e p- $\mu$ -Si

### 3 Conclusioni

E' stata condotta un'attività di ricerca con il principale obiettivo di sperimentare l'ossido di molibdeno come contatto selettivo per lacune in un dispositivo fotovoltaico ad eterogiunzione basato su silicio cristallino. La strategia di lavoro si è basata sull'iniziale sintesi e caratterizzazione di MoOx realizzato a film sottile per evaporazione termica, verificando al contempo l'influenza che tale materiale possa indurre sulla passivazione del wafer di c-Si. Le caratteristiche opto-elettroniche di MoOx, misurate su campioni realizzati ad hoc, risultano interessanti in particolare sia per migliorare la corrente di corto circuito, vista l'elevata trasparenza nel caso fosse utilizzato come emitter frontale, sia per incrementare la tensione a circuito aperto grazie all'elevato valore di work function. Sono quindi stati realizzati diversi dispositivi fotovoltaici SHJ basati su p-c-Si, utilizzando MoOx sul retro della cella con funzione BSF, e si sono confrontate le prestazioni con dispositivi analoghi realizzati con contatto per lacune a base di silicio. E' risultato che le celle con contatto posteriore in MoOx/Ag e p- $\mu$ -Si/AZO/Al hanno entrambe un'efficienza di conversione di dispositivo intorno al 17.5%, sebbene la cella con MoOx presenti un FF minore dovuto principalmente ad una resistenza serie maggiore ed una Voc lievemente inferiore. E' probabile che si possa diminuire la resistenza serie della cella migliorando il contatto posteriore con una struttura MoOx/AZO/Al, cosa che non è stato possibile effettuare a causa dall'elevata instabilità di MoOx riscontrata per contatto con aria, passaggio che avviene necessariamente in quanto i sistemi di deposizione di AZO ed alluminio sono differenti. Si è inoltre iniziato a sperimentare su dispositivi SHJ basati su n-c-Si, utilizzando sia MoOx che p- $\mu$ -Si per la costituzione dell'emitter. I primi dispositivi ottenuti con emitter in silicio micro cristallino risultano con efficienza intorno al 15.2 % e con Voc di circa 660 mV, valori certamente migliorabili con un'opportuna ottimizzazione del contatto frontale. Il valore relativamente basso di Voc è imputabile ad una

struttura poco cristallina dell'emitter in p- $\mu$ c-Si, risultata da un malfunzionamento del generatore sinusoidale a 40 MHz atto all'eccitazione del plasma nel sistema di deposizione per PECVD. La bassa efficienza del dispositivo con emitter in MoO<sub>x</sub> (13.7 %) è poco significativa in quanto tale materiale ha subito certamente un degrado delle sue caratteristiche in seguito alla necessaria esposizione all'aria, ciononostante si registra una maggiore corrente J<sub>sc</sub> dovuta alla maggiore trasparenza di MoO<sub>x</sub> rispetto a p- $\mu$ c-Si, testimoniata anche da misure di efficienza quantica esterna.

Il ripristino delle condizioni ottimali del sistema di deposizione PECVD potrà consentire di completare lo studio sulla configurazione ottimale di una cella solare ad eterogiunzione su wafer di c-Si di tipo n con emitter a base di silicio, mentre per valutare correttamente le migliorie potenzialmente ottenibili con contatto selettivo per lacune in MoO<sub>x</sub>, è necessario controllare opportunamente la stabilità di tale materiale in funzione di trattamenti termici ed evitare eventuali esposizioni all'aria, ad esempio depositando sequenzialmente MoO<sub>x</sub> e TCO in un unico sistema di deposizione per sputtering.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. M. Bivour, J. Temmler, H. Steinkemper, M. Hermle, "Molybdenum and tungsten oxide: High work function wide band gap contact materials for hole selective contacts of silicon solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 142 (2015) 34-41.
2. S. De Wolf, A. Descoedres, Z.C. Holman, C. Ballif, "High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review", *Green* 2 (2012) 7-24.
3. M. Taguchi, K. Kawamoto, S. Tsuge, T. Baba, H. Sakata, M. Morizane, K. Uchihashi, N. Nakamura, S. Kiyama, O. Oota, "HIT (TM) cells – High-efficiency crystalline Si cells with novel structure", *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 8 (2000) 503.
4. K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%", *Nat. Energy* 2 (2017) 17032.
5. C. Battaglia, S.M. de Nicolas, S. De Wolf, X. Yin, M. Zheng, C. Ballif and A. Javey, "Silicon heterojunction solar cell with passivated hole selective MoO<sub>x</sub> contact", *Applied Physics Letters* 104, 113902 (2014).
6. J. Meyer, S. Hamwi, M. Kroger, W. Kowalsky, T. Riedl, A. Khan, "Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications", *Advanced Materials* 24 (2012) 5408-5427.
7. S. Hamwi, J. Meyer, M. Kroger, T. Winkler, M. Witte, T. Riedl, A. Khan and W. Kowalsky, *Adv. Funct. Mater.* 20, 1762-1766 (2010).
8. J. Geissbuhler, J. Werner, S.M. de Nicolas, L. Barraud, A. Hessler-Wyser, M. Despeisse, S. Nicolay, A. Tomasi, B. Niesen, S. De Wolf and C. Ballif, "22.5% efficient silicon heterojunction solar cell with molybdenum oxide hole collector", *Applied Physics letters* 107, 081601 (2015).
9. S. De Wolf, M. Kondo, "Nature of doped a-Si:H/c-Si interface recombination", *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 103707.
10. B. Demareux, S. De Wolf, A. Descoedres, Z. C. Holman, and C. Ballif, "Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering", *Applied Physics Letters* 101 (2012) 171604.
11. C. Leendertz, N. Mingirulli, T. F. Schulze, J. P. Kleider, B. Rech and L. Korte, "Discerning passivation mechanisms at a-Si:H/c-Si interfaces by means of photoconductance measurements", *Applied Physics Letters* 98 (2011) 212108.
12. L.V. Mercaldo, E. Bobeico, I. Usatii, M. Della Noce, L. Lancellotti, L. Serenelli, M. Izzi, M. Tucci, P. Delli Veneri, "Potentials of mixed-phase doped layers in p-type Si heterojunction solar cells with ZnO:Al", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 169 (2017) 113-121.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

a-Si	silicio amorfo
a-Si:H	silicio amorfo idrogenato
AZO	Aluminum doped Zinc Oxide, ZnO:Al
BSF	Back Surface Field
c-Si	silicio cristallino
$E_F$	Livello di Fermi
EQE	External Quantum Efficiency
FF	Fill Factor
FZ	Floating Zone
Jsc	densità di corrente di corto circuito
JV	caratteristica tensione-densità di corrente
MoO <sub>3</sub>	ossido di molibdeno stechiometrico
MoO <sub>x</sub>	ossido di molibdeno sub-stechiometrico
n-c-Si	silicio cristallino drogato n
n-SiO <sub>x</sub>	ossido di silicio micro-cristallino drogato n
p-a-Si	silicio amorfo idrogenato drogato p
p-c-Si	silicio cristallino drogato p
p- $\mu$ c-Si	silicio micro-cristallino drogato p
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
SHJ	Silicon Hetero-Junction
$\tau_{eff}$	vita media effettiva di portatori minoritari, lifetime
TCO	Transparent Conductive Oxide
Voc	Tensione di circuito aperto
WF	Work Function