



Ricerca di Sistema elettrico

Studio dei processi di passivazione dei wafer di silicio

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

STUDIO DEI PROCESSI DI PASSIVAZIONE DEI WAFER DI SILICIO

L. Serenelli¹, L. Martini¹, D. Caputo¹, G. de Cesare¹, F. Menchini², G. Stracci², M. Tucci²

¹ Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione, Elettronica e Telecomunicazioni - "Sapienza" Università di Roma

² ENEA

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

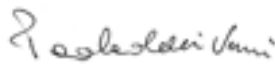
Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

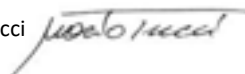
Obiettivo: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si – Subtask b.1: Materiali innovativi per celle ad eterogiunzione di silicio

Responsabile del Progetto: Dr. Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio dei processi di passivazione dei wafer di Silicio"

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.....	6
2.1 Ottimizzazione degli strati di SiO _x	6
2.2 Confronto tra a-Si:H e SiO _x	9
2.2.1 Caratterizzazione ottica	10
2.2.2 Valutazione della passivazione	11
2.2.3 Trattamento termico	12
2.2.4 Deposizione di ITO con processo in plasma	13
2.3 Analisi FTIR e metastabilità.....	14
2.3.1 Brevi cenni teorici	14
2.3.2 Metodo di analisi	15
2.4 Applicazioni dei risultati a celle fotovoltaiche.....	18
2.5 Ottimizzazione del Silicio amorfo drogato di tipo n	21
2.5.1 Diluizione di Idrogeno.....	24
2.5.2 Potenza RF	25
2.5.3 Temperatura	26
2.5.4 Concentrazione di Fosfina	26
2.5.5 Verifica del contatto di base.....	26
3 Conclusioni	27
4 Riferimenti bibliografici	28
5 Appendice	31

Sommario

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

Il lavoro di sperimentazione descritto nel presente rapporto tecnico rappresenta la naturale prosecuzione di quello svolto nella precedente annualità, nella quale si è dimostrata la validità dello strato di subossido di Silicio amorfo idrogenato SiO_x depositato mediante RF Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) come passivante per le superfici di Silicio cristallino (c-Si) sia drogato di tipo p che drogato di tipo n. Il SiO_x presenta dei vantaggi rispetto al Silicio amorfo (a-Si:H: i) dal punto di vista ottico grazie alla migliore trasparenza nell'ultravioletto, ii) dal punto di vista della passivazione per via dell'Idrogeno incorporato nello strato di SiO_x oltre che iii) una maggiore stabilità a trattamenti termici e una maggiore stabilità nel tempo.

La realizzazione del SiO_x è relativamente semplice, infatti prevede lo stesso sistema di crescita PECVD del Silicio amorfo al quale deve essere aggiunto un gas reagente in fase di processi in grado di fornire Ossigeno, come, ad esempio, quello contenuto nella CO_2 . Tuttavia a causa della presenza del Carbonio occorre introdurre anche un certo quantitativo di Idrogeno che, oltre ad aiutare nella passivazione, serve a neutralizzare in parte eventuali contributi negativi dovuti al Carbonio stesso. In questo lavoro proprio l'Idrogeno è stato oggetto di studio, al fine di comprenderne il suo ruolo nei meccanismi di passivazione. Gli strati di SiO_x sono stati depositati su Silicio drogato di tipo n e su vetro, analizzandone le caratteristiche ottiche ed elettroniche mediante spettroscopia FTIR, UV/VIS/NIR in trasmissione e riflessione ed ellissometria. Inoltre sono state studiate le proprietà di passivazione sulle superfici di Silicio mediante misure del tempo di vita dei portatori minoritari su strutture con $\text{SiO}_x/\text{c-Si}/\text{SiO}_x$. Queste analisi, ripetute anche a valle di successivi trattamenti post deposizione, effettuati con lo scopo di migliorare ulteriormente le caratteristiche del materiale e/o valutarne la stabilità nel tempo, hanno restituito un quadro completo, utile a valutare quale tipo di materiale si adatti meglio all'uso nelle celle ad eterogiunzione.

Contemporaneamente è stato approfondito lo studio degli strati sottili drogati di a-Si:H all'aumentare della diluizione di H_2 nella miscela dei precursori gassosi, al fine di migliorare le proprietà di conduzione del materiale stesso ed eventualmente di aumentare la sua trasparenza che, come noto da letteratura, può migliorare in funzione della quantità di Idrogeno contenuto nel materiale stesso. Sebbene molti di questi risultati siano abbastanza noti e consolidati nell'ambito dei materiali a film sottile per la realizzazione delle celle solari in Silicio amorfo, la loro applicazione alle celle solari a eterogiunzione in cui gli spessori dei film sottili sono molto bassi (intorno ai 10nm) è comunque un elemento importante. In particolare è stato studiato con attenzione il contatto di base, nelle celle a base cristallina drogata di tipo n, in cui il Silicio amorfo di tipo n è a contatto col buffer di passivazione di SiO_x o di a-Si: n-c-Si/ SiO_x (o a-Si)/n-a-Si:H.

Infine i film di SiO_x sono stati impiegati come buffer in celle ad eterogiunzione, per verificare l'efficacia della passivazione ottenuta ed effettuare un confronto con una cella simile avente un film di Silicio amorfo intrinseco come strato buffer passivante.

1 Introduzione

Nelle celle fotovoltaiche ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si, gli strati amorfi sono fondamentali per la passivazione delle superfici del wafer di Silicio cristallino e per la formazione dei contatti che selettivamente raccolgono le cariche fotogenerate [1]. Il Silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) è stato storicamente utilizzato nelle architetture HIT [2] per svolgere entrambe le funzioni. Tuttavia esso non è un materiale del tutto ideale, visto che presenta un elevato assorbimento di luce nell'ultravioletto, dovuto alla sua banda di energia proibita o band gap (E_g) di 1.7eV, che riduce la quantità di fotoni che possono essere raccolti dal Silicio cristallino, e quindi la corrente fotogenerata [3]. Un altro punto debole del a-Si:H è rappresentato dalla sua instabilità alle alte temperature, che non permette di sottoporlo ai processi successivi di fabbricazione delle celle solari al di sopra dei 200°C, per via della effusione dell'Idrogeno [4]. Il SiO_x permette di ovviare a entrambi questi difetti grazie alla migliore stabilità termica [5, 6] e alla E_g più larga [3, 7] che dipende in modo lineare dalla quantità di Ossigeno inclusa nel materiale [8]. Sfortunatamente un carattere di ossido troppo elevato degrada la passivazione dei wafer di Silicio [9, 10], e dunque occorre la ricerca di un compromesso.

Il SiO_x può essere depositato, come il Silicio amorfo, mediante RF-PECVD, aggiungendo una sorgente di Ossigeno, come ad esempio la CO_2 , tra i gas di processo. I flussi dei vari gas e gli altri parametri di deposizione vanno opportunamente scelti ed ottimizzati per ottenere un materiale che produca una buona passivazione superficiale e sia al tempo stesso più trasparente del Silicio amorfo, come illustrato nel rapporto dello scorso anno [11]. In quel caso è stato dimostrato come la chiave per migliorare le proprietà di passivazione offerta dal SiO_x risiedesse nell'adozione di una elevata diluizione di Idrogeno, e che la semplice aggiunta di CO_2 ad un processo che realizzasse un Silicio amorfo passivante non fosse sufficiente ad ottenere un buon tempo di vita del wafer di Silicio. Infatti le proprietà elettriche ed ottiche del subossido di Silicio amorfo dipendono anche da altri parametri, tra i quali la temperatura, la pressione di lavoro e la potenza di scarica. Infatti l'Ossigeno introduce dei cambiamenti nella struttura interna del Silicio amorfo: l'equilibrio tra i legami atomici si modifica incoraggiando legami Si-H o Si-O a seconda dei parametri di deposizione [9, 12]. La passivazione superficiale ottenuta deve infine essere mantenuta anche nella cella finita, ovvero deve resistere ai successivi passaggi di fabbricazione, come ad esempio la deposizione mediante sputtering di ITO o trattamenti termici per il sintering delle paste serigrafiche di argento, trattamenti che possono portare a una degradazione nella qualità della passivazione superficiale [4, 13, 14, 15]. Nello scorso rapporto tecnico è stato chiaramente evidenziato come una sequenza di esposizione a raggi ultravioletti e trattamento termico opportuno potesse migliorare e stabilizzare un SiO_x prodotto in opportune condizioni. Tuttavia rimane da chiarire in che modo l'Ossigeno influenzi la crescita del materiale, ed in che modo questo influisca sull'effetto di passivazione, specie a valle dei trattamenti esposti.

La passivazione della superficie del wafer di Silicio non è però l'unica cosa importante in una cella a eterogiunzione. Una volta che i portatori sono efficacemente generati nell'assorbitore, essi devono poi essere raccolti da opportuni contatti selettivi. In questo tipo di celle il meccanismo di estrazione dipende dall'impiego di materiali con opportune band gap e funzione lavoro, che inducano un adeguato piegamento delle bande all'interfaccia Silicio amorfo/Silicio cristallino tale da consentire il passaggio dei portatori verso il contatto per mezzo di un campo elettrico o di effetto tunnel. Il Silicio amorfo drogato è stato finora il materiale più usato in tal senso. Quando esso costituisce l'emettitore della cella, il campo elettrico formato alla superficie è tale da raccogliere efficacemente i portatori. Il contatto di base non è invece altrettanto semplice da realizzare, in quanto in tal caso la raccolta avviene per effetto tunnel attraverso lo strato di passivazione, mediante un meccanismo multi-step [16] o hopping [17]. Tuttavia le bande energetiche devono essere in questo caso sufficientemente piegate in modo da avere una barriera sottile, e questo dipende da conducibilità ed energia di attivazione del materiale [18]. Le caratteristiche del Silicio amorfo vengono solitamente studiate su strati sufficientemente spessi [19, 20], mentre nel caso di strati sottili, solitamente impiegati nelle celle solari, la crescita potrebbe avvenire in modo diverso e dunque le caratteristiche dei film potrebbero essere ben diverse a seconda dello spessore.

In questo rapporto verranno illustrati i progressi nella comprensione dei meccanismi di passivazione degli strati sottili di SiO_x , specie in confronto al Silicio amorfo, e verrà contemporaneamente studiata ed

ottimizzata la deposizione di Silicio amorfo di tipo n, da utilizzarsi come contatto di base su Silicio cristallino di tipo n in configurazione n-c-Si/buffer/n-a-Si:H, variando i parametri di deposizione.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Ottimizzazione degli strati di SiO_x

Rispetto a quanto riportato nel precedente rapporto [11], è stata condotta un'ulteriore esplorazione dei parametri di deposizione dei film di SiO_x a valle di un miglioramento del sistema di deposizione nella rete di adattamento e nella gestione dei gas. I seguenti parametri costituiscono il punto di partenza per la deposizione del film chiamato SiOx1:

SiOx1: P_{RF}: 36mW/cm², p=1.5Torr, T=250°C, SiH₄=120sccm, CO₂=1.5sccm, H₂=177sccm.

Con questi parametri si ottiene un film trasparente con E_g=1.88eV, e con evidente carattere di fase mista amorfa/nanocristallina, ricca di Idrogeno, in grado di produrre una buona passivazione, specie in seguito ad un trattamento che preveda l'esposizione a raggi UV seguita da un trattamento termico (annealing) ad opportuna temperatura. Questa sequenza viene naturalmente sperimentata dalle celle ad eterogiunzione durante la loro fabbricazione, dato che durante la deposizione di ITO mediante sputtering il campione è esposto a radiazione UV e visibile [15], mentre durante la deposizione dello stesso ITO o in fase di metallizzazione per via serigrafica [14] si eseguono naturalmente dei passaggi in temperatura.

Il SiOx1 è stato testato in una struttura simile ad una cella fotovoltaica su Silicio di tipo p, completa di buffer spesso meno di 10nm e strati in Silicio amorfo come emitter e contatto di base. Il valore di tempo di vita efficace (τ_{eff}) ottenuto, illustrato in Figura 1, risultava essere 760μs, incrementato fino a 3.1ms dopo la deposizione di ITO, eseguita a circa 230°C e densità di potenza DC pari a 1.2W/cm². Il film di ITO depositato, spesso 80nm, era caratterizzato da una resistività di strato di 50Ω/□. È dunque confermato l'effetto positivo sul tempo di vita efficace del SiOx1 del doppio trattamento di UV e annealing. Da notare l'elevato valore della V_{oc} implicita di 751mV [21].

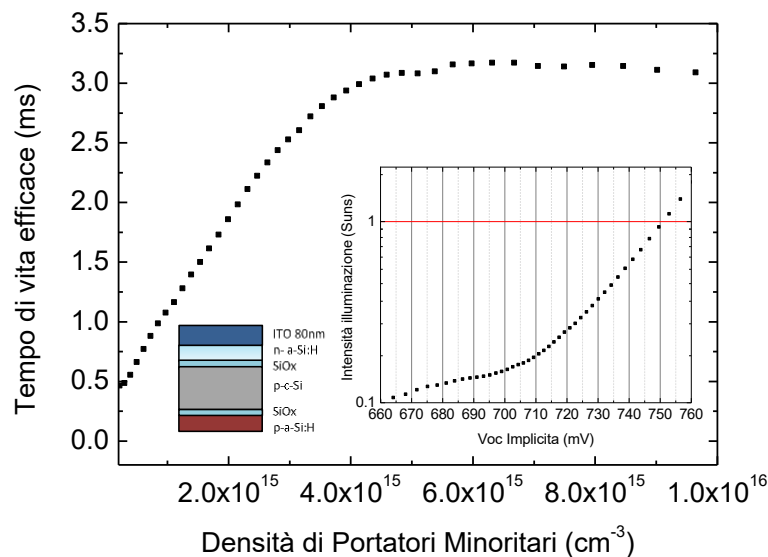


Figura 1. Tempo di vita efficace e V_{oc} Implicita di una struttura tipo cella solare basata su Silicio di tipo p, la cui passivazione è affidata al SiO_x.

E' stata quindi eseguita una ulteriore campagna di esplorazione dei parametri di deposizione, in seguito a delle migliorie effettuate sul sistema di deposizione PECVD.

I substrati utilizzati sono wafer di Silicio monocristallino CZ di media qualità, spessi 160 μm , drogati di tipo n con resistività tra 1 e 5 Ωcm . Prima della deposizione degli strati, i wafer sono stati puliti mediante procedura standard SC1+SC2 [22], quindi immersi in HF 1% per 60 secondi prima di essere inseriti nel reattore PECVD. Tutti i wafer sono stati selezionati dallo stesso lingotto o lotto di produzione, così che il tempo di vita di ogni campione fosse paragonabile per quanto riguarda il corpo del wafer. In questo modo dal confronto dei tempi di vita efficace misurati (che dipendono sia dal corpo che dalle superfici della fetta di Silicio), le variazioni risultano dipendenti solo dalla passivazione offerta dal SiO_x depositato sulla superficie e dalle caratteristiche del materiale ottenuto variando i parametri di crescita. Il tempo di vita efficace massimo, misurato mediante tecnica QSS-PCD [23], per questi substrati è intorno ai 600 μs .

Rispetto ai valori di partenza del SiO_{x1}, sono stati investigati gli effetti di variazioni della pressione di lavoro in camera (fino al massimo di 2000mTorr consentito dal sistema) e della potenza RF (P_{RF}) (dimezzata a 18mW/cm²) e di un trattamento termico a 300°C per 30 minuti. Sono stati depositati almeno 12nm di SiO_x su ciascuna faccia del wafer di Silicio. I risultati sono illustrati in Figura 2.

A parità di potenza di scarica e di flussi di gas rispetto al SiO_{x1} di riferimento si è notata una decisa diminuzione del tempo di vita del campione appena dopo la deposizione a 2000mTorr e 36mW/cm², fino a un valore di appena 40 μs . In seguito a trattamento termico a 300°C per 30 minuti la situazione è migliorata come da attese, anche se il film depositato a pressione maggiore ha fatto registrare un valore del tempo di vita dopo annealing inferiore alla controparte prodotta a 1500mTorr (330 contro 480 μs), nonostante la percentuale di incremento nel caso della deposizione a 2000mTorr sia maggiore per via del valore di partenza molto basso.

Concentrandosi sui campioni prodotti a 18mW/cm² (i triangoli in Figura 2), si nota che il valore del tempo di vita subito dopo la deposizione è migliore (240 μs) quando il processo viene effettuato a 2000mTorr, anche se nel campione depositato a 1500mTorr il τ_{eff} non è disprezzabile, in quanto solo di 30 microsecondi inferiore a quella del corrispondente campione prodotto a 36mW/cm².

Il trattamento termico dei campioni a P_{RF} ridotta non è così efficace come per i campioni prodotti a potenza maggiore, come visibile guardando il valore dei triangoli rossi rispetto a quelli neri in Figura 2, per entrambi i valori di pressione. Così come per i campioni appena depositati, anche in seguito ad annealing termico il τ_{eff} del campione prodotto a 18mW/cm² e 2Torr è maggiore (360 μs) della controparte ottenuta a 1.5 Torr (330 μs).

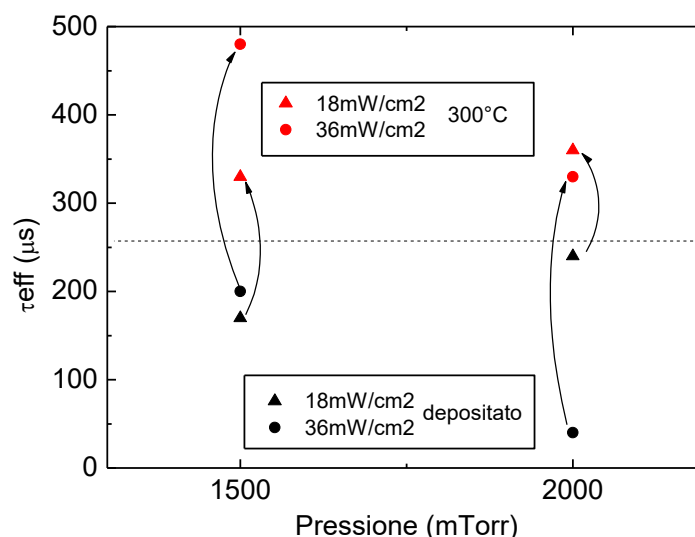


Figura 2. Tempi di vita di campioni passivati con SiO_x al variare di pressione e potenza di scarica, prima (nero) e dopo (rosso) trattamento termico a 300°C.

È interessante notare che il miglior valore di τ_{eff} dopo annealing rimane quello prodotto dal film già precedentemente ottimizzato SiO_{x1}, mentre è stato individuato un set di parametri che produce una passivazione di buona qualità già subito dopo la deposizione, chiamato di seguito SiO_{x2}:

SiOx2: P_{RF} : 18mW/cm², p=2Torr, T=250°C, SiH₄=120sccm, CO₂=1.5sccm, H₂=177sccm.

Depositando circa 10nm di SiOx1 e SiOx2 su entrambe le facce di un wafer FZ n-type di alta qualità (con τ_{eff} dichiarato dal fornitore di 1ms) sono stati ottenuti dei valori di tempo di vita efficace di 0.85 e 1.6ms rispettivamente, misurati subito dopo la crescita dei SiO_x, aumentati fino a 4.0 e 2.2ms rispettivamente dopo trattamento termico a 300°C.

Dato che nella precedente campagna di ottimizzazione un ruolo chiave era stato riconosciuto agli effetti della diluizione di Idrogeno, il flusso di questo gas è stato ulteriormente aumentato da 177 a 200sccm, testando entrambi i set di parametri SiOx1 e SiOx2 sugli stessi wafer FZ n-type, di resistività tra 1 e 5Ωcm e spessore 250μm, orientati (100) e puliti come nel caso dei CZ. Ci riferiremo ai nuovi set di parametri come SiOx3e SiOx4 rispettivamente:

SiOx3: P_{RF} : **36mW/cm²**, p=1.5Torr, T=250°C, SiH₄=120sccm, CO₂=1.5sccm, **H₂=200sccm**.

SiOx4: P_{RF} : **18mW/cm²**, p=2Torr, T=250°C, SiH₄=120sccm, CO₂=1.5sccm, **H₂=200sccm**.

Subito dopo la deposizione dei due nuovi campioni, con uno spessore di circa 12nm, i tempi di vita efficaci misurati sono stati di 3.1ms per il SiOx3 e di 3.9ms per il SiOx4, registrando un ulteriore nettissimo incremento della passivazione offerta dai due nuovi materiali.

I due campioni sono stati successivamente lasciati per quattro giorni in vuoto ed al buio, notando una lieve diminuzione nel tempo di vita misurato per entrambi, con una perdita maggiore (-18%) per il SiOx4 mentre il SiOx3 ha perso solo il 9.5%. I due campioni sono stati successivamente divisi a metà, di cui una è stata trattata termicamente a 300°C per 10 minuti, mentre l'altra è stata sottoposta a deposizione di ITO a 230°C, prima su una faccia e poi sull'altra. In seguito alle deposizioni di ITO, è stato effettuato un trattamento termico a 300°C per 10 minuti, per verificare se un esso potesse avere qualche effetto.

La deposizione di ITO è stata effettuata a 230°C, temperatura più bassa di quella di deposizione dello strato di passivazione, ma comunque i campioni, considerando i tempi di riscaldamento e raffreddamento, si sono trovati al di sopra dei 200°C per circa due ore. La scelta di tale temperatura, inferiore quindi ai 300°C del trattamento termico appena descritto, è stata fatta proprio a causa della maggiore durata di processo ottimizzato per applicazioni fotovoltaiche nei laboratori DTE-FSN-TEF di ENEA Casaccia [24].

Nella Tabella I sono riportati i tempi di vita efficaci (τ_{eff}) e le V_{oc} implicite (ImV_{oc}) dei due campioni in seguito ai trattamenti, misurati anche dopo un lasso di tempo a valle l'ultimo trattamento. I tempi di vita efficace sono stati valutati per valori di densità di portatori minoritari (Minority Carrier Density, MCD) nell'intervallo $1 \cdot 10^{15}$ - $4 \cdot 10^{15}$ cm⁻³.

Tabella I. Evoluzione di tempo di vita e V_{oc} Implicita dei campioni passivati con SiOx3 e SiOx4 (200sccm di diluizione di Idrogeno) in seguito a trattamento termico (A) e deposizione di ITO sulle due facce (B).

A	pre-annealing		Trattamento termico a 300°C		24h dopo il trattamento	
	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)
SiOx3	2.8	731	5.5	739	4.2	736
SiOx4	3.2	731	4.4	739	3.0	734

B	pre-deposizione di ITO		ITO1		ITO2		Ulteriore trattamento a 300°C		5 mesi dopo	
	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)
SiOx3	2.8	731	7.4	750	6.3	750	6.3	750	6.0	749
SiOx4	3.2	731	4.2	745	2.9	741	2.7	740	2.4	736

Si osserva come nel SiO_x4 gli effetti benefici del trattamento termico a 300°C siano molto meno stabili che nel SiO_x3. Infatti, l'iniziale incremento del tempo di vita torna quasi al livello in cui era prima del trattamento già dopo sole 24 ore, mentre nel SiO_x3 gran parte dell'incremento dovuto al trattamento termico è mantenuto anche dopo 1 giorno.

Simili andamenti sono stati riscontrati durante il trattamento in plasma per la deposizione di ITO. Infatti dopo la prima deposizione, effettuata a 230°C, il tempo di vita del SiO_x4 migliora del 30% per poi scendere addirittura sotto il livello di partenza dopo che la seconda faccia è stata coperta dal TCO, alla stessa temperatura. Il SiO_x3 è maggiormente influenzato dalla deposizione di ITO, che invece reca un grande beneficio e stabilità sul τ_{eff} del campione. Il tempo di vita efficace più alto raggiunto, corrispondente al campione SiO_x3 dopo la prima deposizione di ITO, è stato di 7.4ms (+164%), con una corrispondente V_{oc} implicita di 750mV. In Figura 3 e 4 sono riportate le curve di τ_{eff} dei due campioni in funzione della densità di portatori minoritari dopo le varie fasi riportate nella Tabella IA e IB, corrette per compensare l'effetto Auger. Si nota per il SiO_x3 l'estrema stabilità della passivazione superficiale, frutto della qualità dei film di SiO_x e della presenza dell'ITO che svolge una sorta di funzione incapsulante.

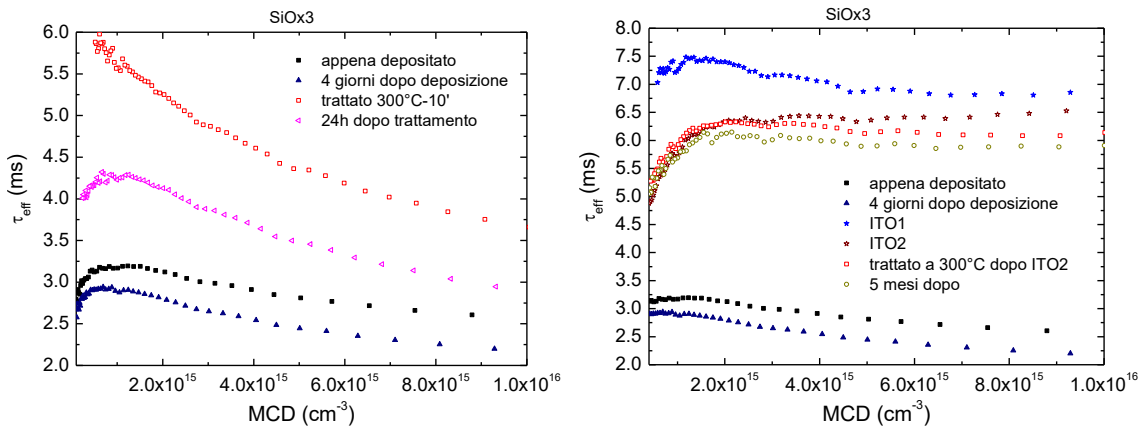


Figura 3. Tempo di vita efficace corretto per l'effetto Auger in funzione della densità di portatori minoritari per un wafer di tipo n passivato dal SiO_x3 prima e dopo la deposizione di ITO e dopo 5 mesi.

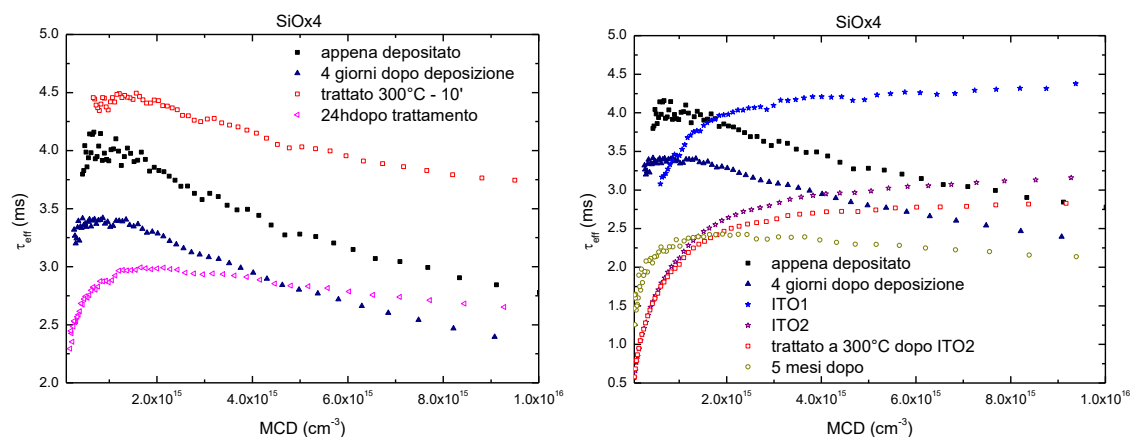


Figura 4. Tempo di vita efficace corretto per l'effetto Auger in funzione della densità di portatori minoritari per un wafer di tipo n passivato dal SiO_x4 prima e dopo la deposizione di ITO e dopo 5 mesi.

2.2 Confronto tra a-Si:H e SiO_x

Mentre il SiO_x3 mostra una elevata stabilità, il comportamento del SiO_x4 risulta molto simile a quanto già osservato per film di Silicio amorfo [25, 26]. A tal proposito, per verificare il comportamento ossidato del

film SiOx4, è stato condotto uno studio comparativo con uno strato simile prodotto con gli stessi parametri di deposizione eccetto il flusso di CO₂, ovvero un analogo Silicio amorfo puro. Tali campioni verranno per semplicità chiamati solo aSi e SiOx4:

aSi: P_{RF}: 18mW/cm², p=2Torr, T=250°C, SiH₄=120sccm, H₂=200sccm.

SiOx4: P_{RF}: 18mW/cm², p=2Torr, T=250°C, SiH₄=120sccm, CO₂=1.5sccm, H₂=200sccm.

Questi strati, di spessore circa 15nm, sono stati depositati sia su vetri Corning Eagle XG da 1.1 mm che su entrambe le facce dei wafer di Silicio FZ n-type.

2.2.1 Caratterizzazione ottica

I campioni su vetro sono stati caratterizzati otticamente mediante misure ellissometriche utilizzando un ellissometro ad angolo variabile (VASE, J.A. Wollam Co.) nell'intervallo spettrale 300-1500nm. I valori dello spessore effettivo del film, della banda proibita E_g ed i coefficienti di rifrazione ed estinzione (n e k) per ogni lunghezza d'onda sono stati ottenuti mediante fit delle misure sperimentali, secondo un modello che tiene conto della struttura del campione misurato, utilizzando il modello di Tauc-Lorentz [27]. Le curve di n e k per i quattro campioni sono illustrate in Figura 5, mentre i parametri estratti dal fit sono riportati in Tabella II.

Tabella II. n, k, E_g e spessore di ogni strato prima e dopo il trattamento termico, estratti dal fit dei dati misurati con ellissometria secondo il modello Tauc-Lorentz.

Campione	Dopo deposizione			Trattato termicamente			Spessore (nm)
	n@630nm	k@630nm	E _g (eV)	n@630nm	k@630nm	E _g (eV)	
aSi	3.6	0.024	1.8	3.7	0.025	1.78	15
SiOx4	3.6	0.004	1.91	3.7	0.007	1.89	12

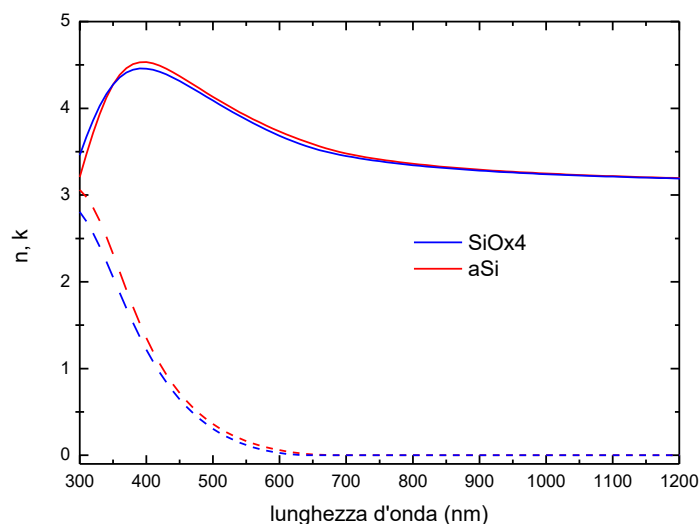


Figura 5. Dispersioni di n (linee continue) e k (linee tratteggiate) di tutti i campioni.

Dalla Tabella II si osserva una variazione di E_g con l'inclusione di Ossigeno. Per il campione SiOx4 si registra una E_g di 1.91eV. Questo valore è evidentemente derivato dall'effettiva incorporazione dell'Ossigeno all'interno del materiale, che quindi ha caratteristica di ossido e non di mero Silicio amorfo, come i dati di metastabilità di Tabella I potevano far pensare. Tale valore non è tra l'altro troppo distante da quelli riportati in letteratura [12, 28], anche se in quel caso il processo di deposizione è effettuato con tecniche

diverse o gas diversi, ad esempio Silano puro invece che diluito in Argon. Dai coefficienti di estinzione riportati in Figura 5 (linee tratteggiate) è evidente che nell'intervallo 300-600nm il aSi è caratterizzato da un assorbimento maggiore. L'Idrogeno ha un contributo rilevante nel diminuire la densità del film di Silicio amorfo [29], mentre nel SiO_x, è la presenza di Ossigeno a produrre la variazione di densità.

Analoghe misure ripetute sugli stessi campioni dopo un trattamento termico non hanno evidenziato variazioni degne di riguardo, denotando che l'effetto del trattamento non è sulla struttura del film, o almeno che se un effetto c'è stato, non è evidenziabile mediante misure ottiche, ma si necessita di investigazioni Raman per osservarlo. I valori di E_g e di n e k dopo il trattamento termico, riportati nella Tabella II, possono considerarsi uguali a quelli di partenza entro gli errori di misura. Questi dati confermano l'inclusione di Ossigeno nel film, che ne influenza sia le proprietà ottiche che strutturali, come verrà approfondito più avanti.

Dai valori di k misurati è possibile calcolare il valore del coefficiente di assorbimento. In Figura 6 sono riportati i coefficienti dei vari campioni, insieme a quello del SiO_{x1} e del Silicio cristallino, come paragone. Si nota subito il differente andamento tra i campioni di questo confronto ed il SiO_{x1}: quest'ultimo infatti segue l'andamento del Silicio amorfo fino a 650nm circa, poi cambia pendenza e ricalca il comportamento del Silicio cristallino. Invece il campione SiO_{x4} ha un andamento molto più simile al Silicio amorfo, anche se assorbe nettamente meno rispetto ad aSi. Tali andamenti rispecchiano i valori di E_g riportati in Tabella II. Sulla base di questo si può quindi affermare che il SiO_{x4} ha effettivamente carattere di ossido, ma è un materiale con fase amorfa prevalente, in cui la presenza di Ossigeno è evidente per via del ridotto assorbimento ottico.

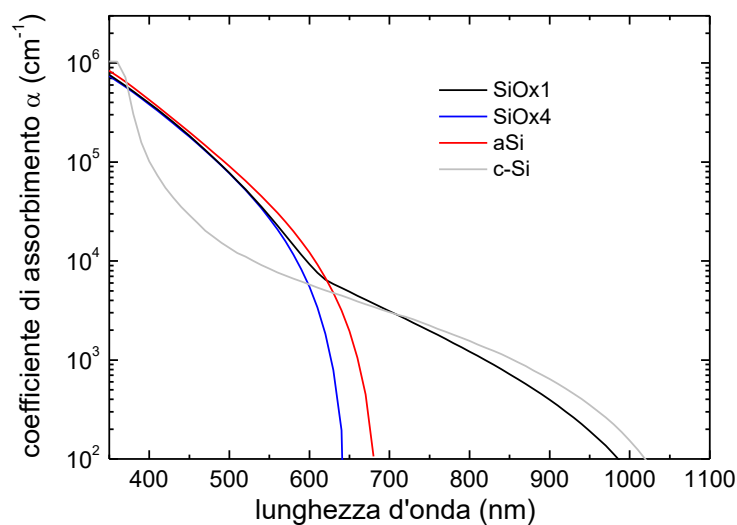


Figura 6. Coefficienti di assorbimento, estratti dai valori di k in Figura 4, per i materiali in analisi, insieme a quelli del SiO_{x1} e del Silicio cristallino.

2.2.2 Valutazione della passivazione

Per capire meglio il ruolo della CO₂ e dell'Idrogeno nella passivazione delle superfici dei wafer di Silicio a partire da materiali basati sulla decomposizione del Silano, sono stati monitorati i tempi di vita efficace e le V_{oc} implicite (ImV_{oc}) dei wafer di Silicio passivati da entrambi i lati con aSi e SiO_{x4}.

I dati sono illustrati in Tabella III, misurati sia subito dopo la deposizione che dopo un mese al buio ed in vuoto, per studiarne ancora la stabilità. Sono stati osservati comportamenti diversi nei campioni. Il wafer passivato con Silicio amorfo ha subito raggiunto un elevato tempo di vita di 8.1ms. Tuttavia in poche settimane tale valore è degradato del 15% circa, assestandosi a 6.9ms. Allo stesso modo, il campione SiO_{x4}, come già osservato in precedenza, ha registrato un calo del 18%. I valori delle variazioni sono calcolati come $(\tau_f - \tau_i) / \tau_i$ percentuale. Il fatto che, per due film prodotti a parità di condizioni di processo, quello in cui

fosse presente la CO₂ nel plasma abbia un tempo di vita inferiore è noto in letteratura [10, 25]. D’altro canto questo effetto può essere contrastato con una elevata diluizione di Idrogeno, che può anche essere responsabile della passivazione degli atomi di carbonio prodotti nella dissociazione della CO₂, evitando composti carbonati nel film, che ne abbassano la qualità [30]. Quindi, nel caso del SiO_x prodotto con biossido di carbonio, si avrebbe bisogno di una diluizione di Idrogeno molto più elevata di quella utile a produrre il semplice Silicio amorfo.

Tabella III. Tempo di vita efficace e V_{oc} implicita per ogni campione e loro evoluzione.

Campione	Dopo deposizione		Dopo un mese	
	τ_{eff} (ms)	ImV _{oc} (mV)	τ_{eff} (ms)	ImV _{oc} (mV)
aSi	8.1	750	6.9	747
SiOx4	3.9	735	3.2	731

A tal proposito è utile ricordare che il subossido di Silicio ottenuto mediante deposizione in PECVD è comunemente indicato come un materiale a fase mista in cui una matrice amorfa ingloba dei nanocristalli [31 e bibliografia annessa].

Passato un mese sono stati misurati gli spettri FTIR dei campioni con uno spettrofotometro Perkin Elmer Frontier equipaggiato con accessorio U-ATR [26]. Dato lo spessore estremamente sottile dei film non è stato possibile acquisire lo spettro senza includere il contributo del wafer di Silicio sottostante. Tuttavia adottando particolari precauzioni è stato possibile apprezzare i cambiamenti spettrali: la scansione è stata effettuata a velocità molto ridotta (0.1cm⁻¹/s), con una risoluzione di 2cm⁻¹ e mediando 20 misure. I campioni sono stati messi a contatto con il cristallo ATR esercitando una forza di 55N, dopodiché è stata eseguita la correzione sulla linea di base ed eseguito un trattamento di rimozione del rumore dei dati, evitando di eccedere per non trascurare picchi di interesse. In questa analisi l’intervallo considerato è stato tra 1950 e 2250cm⁻¹, per osservare i legami Si-H. Gli spettri saranno discussi in dettaglio nella sezione 2.3, tuttavia si può anticipare che dall’analisi della decomposizione discreta del segnale è possibile ricavare una correlazione tra la densità del film, l’Idrogeno negli strati nanostrutturati e il tempo di vita efficace misurato. E’ noto che il subossido di Silicio è invece un materiale caratterizzato da una stabilità termica maggiore del Silicio amorfo [32], ed è stata precedentemente individuata in 300°C, anche se per una durata abbastanza breve, la migliore temperatura per il trattamento del SiO_x, in grado di produrre l’incremento di τ_{eff} maggiore [5, 33].

Ogni campione è stato quindi diviso in due parti ed ogni pezzo sottoposto a differenti trattamenti: trattamento termico a 300°C e processo in plasma nello sputtering DC, secondo le modalità già descritte in sezione 2.1. Subito prima del trattamento i tempi di vita dei campioni sono stati nuovamente misurati, registrando un ulteriore peggioramento della passivazione per il campione aSi. Le due metà, misurate separatamente, hanno fatto registrare dei tempi di vita diversi tra loro, ma comunque paragonabili.

2.2.3 Trattamento termico

I tempi di vita efficaci e le V_{oc} implicite, così come gli spettri FTIR di ogni campione, sono stati misurati sia prima che dopo il trattamento termico a 300°C per 10 minuti. In tal modo è stato possibile monitorare l’evoluzione delle proprietà di passivazione di ogni materiale e correlarle con i legami Silicio-Idrogeno, che saranno discussi più avanti. I parametri sono riportati nella Tabella IV. Si nota subito l’elevato tempo di vita mostrato dal Silicio amorfo misurato dopo il trattamento termico. Tuttavia si osserva come solo dopo 24 ore il τ_{eff} si sia portato ad un valore addirittura al di sotto di quello di partenza, evidenziando una forte metastabilità. Il SiOx4 d’altro canto sebbene sia stato già riconosciuto come meno stabile di altri SiO_x, in questo confronto si dimostra comunque più resistente al trattamento termico rispetto al Silicio amorfo. Infatti a 24 ore dal trattamento termico, il tempo di vita scende poco al di sotto del punto di partenza. Le

ImV_{oc} hanno seguito circa lo stesso andamento del τ_{eff} , anche se la dipendenza della V_{oc} dal tempo di vita non è lineare, quindi piccole variazioni del τ_{eff} possono non produrre cambiamenti nella ImV_{oc} .

Tabella IV. Tempo di vita efficace e V_{oc} implicita per ogni campione e loro evoluzione con il trattamento termico.

Campione	Prima del trattamento (τ_i)		Trattati termicamente		24h dopo	
	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)
aSi	5.0	740	9.0	750	4.2	730
SiOx4	3.2	731	4.4	739	3.0	734

Dal punto di vista ottico, dato che la valutazione di n , k e dello spessore eseguita dopo il trattamento non ha avuto variazioni, è stato assunto che nessuna variazione è avvenuta dal punto di vista strutturale e ottico.

2.2.4 Deposizione di ITO con processo in plasma

Durante il processo in plasma per la deposizione di ITO, a circa 230°C e densità di potenza DC pari a 1.2W/cm², i campioni sono esposti a radiazione luminosa per un totale di 5 minuti. Vista la ridotta densità di potenza utilizzata, si può considerare trascurabile il bombardamento ionico sulla superficie dei campioni, e ne è testimonianza il fatto che il tempo di vita non degrada in seguito al trattamento, come invece può avvenire in altri casi [15] con densità di potenza maggiori. La deposizione di ITO è stata effettuata a 230°C, come già descritto nella sezione 2.1. Non sono stati misurati spettri FTIR sui campioni coperti di ITO, che avrebbe disturbato l'analisi del segnale degli strati amorfi sottostanti. Ciononostante le considerazioni fatte nel lavoro precedente sugli spettri FTIR del SiO_x [30] possono essere ancora valide: la radiazione UV può far evolvere l'Idrogeno dai legami più forti, per essere quindi utilizzato per aumentare i legami superficiali e di conseguenza la passivazione in seguito a trattamento termico.

Nella Tabella V sono illustrati i valori di τ_{eff} e ImV_{oc} durante i trattamenti eseguiti.

Tabella V. Tempo di vita efficace e V_{oc} implicita per ogni campione e loro evoluzione con le deposizioni di ITO.

Campione	Prima del trattamento		Deposizione primo ITO		Deposizione secondo ITO		Trattamento termico ulteriore a 300°C 10'		Dopo 5 mesi	
	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)	τ_{eff} (ms)	ImV_{oc} (mV)
aSi	5.6	742	6.9	748	3.9	740	3.6	740	3.2	740
SiOx4	3.2	715	4.2	745	2.9	741	2.7	740	2.4	736

In effetti per entrambi i campioni si è osservato un aumento del tempo di vita efficace, anche se di entità inferiore rispetto al trattamento termico. La deposizione successiva di un identico strato di ITO sull'altra faccia ha quindi comportato anche per il Silicio amorfo una diminuzione del tempo di vita efficace, così come già illustrato in Figura 4 per il SiOx4. Un ulteriore trattamento termico tuttavia non ha migliorato la situazione, anzi ha provocato una ulteriore riduzione della passivazione. Dopo 5 mesi dall'esperimento il tasso di diminuzione era ancora contenuto per entrambi i campioni, certificando l'efficacia di incapsulamento dell'ITO, ed un comportamento di metastabilità simile tra i due, confermando comunque la natura prevalentemente amorfa del SiOx4.

I dati relativi alla passivazione fin qui illustrati sono in buon accordo con l'analisi FTIR che verrà esposta nella prossima sezione: maggiore la quantità di Idrogeno nel corpo del film, specialmente in corrispondenza dei Low e Medium Stretching Modes (LSM e MSM), maggiore il guadagno del tempo di vita efficace in

seguito alla deposizione in temperatura dell'ITO, dovuto alla disponibilità di Idrogeno a legarsi alla superficie del Silicio cristallino, aumentando la passivazione e quindi il tempo di vita.

2.3 Analisi FTIR e metastabilità

2.3.1 Brevi cenni teorici

Gli spettri FTIR utilizzati in questo studio sono stati eseguiti nell'intervallo spettrale $1900-2200\text{cm}^{-1}$ in quanto in questa regione sono concentrati i legami Si-H, differenziati nei vari modi e configurazioni possibili nei materiali amorfi. In particolare sono di interesse le frequenze in cui i legami Si-H di stiramento assorbono il segnale IR: a seconda che le frequenze siano basse o alte si possono distinguere Low Stretching Modes (LSM), Medium Stretching Modes (MSM) e High Stretching Modes (HSM).

In letteratura è spesso riportato che un elevato contenuto di HSM è indice di bassa qualità degli strati di Silicio amorfo. Questo è dovuto al fatto che i di- e tri-idrati di Silicio (Si-H_2 e Si-H_3) possono solo essere evidenziati da assorbimenti a $\omega > 2100\text{cm}^{-1}$ [34, 35, 36], ed è noto che questo tipo di legami non sono utili alla passivazione del Silicio cristallino [37]. Gli HSM sono evidenza di legami Si-H legati sulle superfici di buchi (voids) all'interno del film, o al centro di poli-vacanze di atomi di Silicio all'interno degli strati amorfi, e quindi non contribuiscono al completamento dei legami superficiali non saturati (dangling bonds) del wafer di c-Si [34].

Considerando la simultanea presenza di HSM e LSM a specifici numeri d'onda è anche possibile identificare la traccia di determinate concentrazioni di Idrogeno nel materiale, che è invece comunemente stimata con calcoli effettuati a partire dall'intensità del picco Si-H a 640cm^{-1} [38, 39]. Infatti Smets [34] ha illustrato la possibilità di correlare la $C_H\%$ nei film di Silicio amorfo interpretando la presenza di picchi HSM e LSM negli spettri FTIR. In particolare il Silicio amorfo con basse concentrazioni di H_2 è caratterizzato da Si-H in mono- o poli-vacanze di Si con picchi LSM attorno a $1980-1990\text{cm}^{-1}$. In questo caso, i picchi HSM sono dovuti a SiH_2 in due mono-vacanze. Quando invece i picchi LSM sono spostati lievemente verso frequenze maggiori ($1990-2000\text{cm}^{-1}$), identificando assorbimenti IR dovuti a Si-H in vacanze, ed allo stesso tempo ci sono dei picchi HSM a $2070-2100\text{cm}^{-1}$ dovuti alla presenza di mono-idrati in multi-vacanze, la concentrazione di Idrogeno C_H è tra il 6 e il 14%. Concentrazioni maggiori di Idrogeno sono possibili quando la densità del film è dominata dai voids, i quali sono facilmente generati quando la scarica in plasma è assistita da Argon [40]. In questo caso si producono delle configurazioni colonnari o a piastrine (platelet), in cui l'Idrogeno è legato lungo difetti e superfici planari, come i voids o i bordi di grano [41]. Il caso in esame in questo report è appunto quest'ultimo, dato che il Silano utilizzato per la crescita dei film è diluito al 5% in Argon. Sulla base di questi ragionamenti e sull'osservazione degli spettri FTIR si può affermare che i film aSi e SiO_x oggetto di questo studio sono molto ricchi in Idrogeno. Non è stata effettuata una precisa analisi quantitativa, la quale su film così sottili sarebbe influenzata anche dalle condizioni al contorno nella misura con tecnica ATR.

La presenza di un doppietto a 2080 e 2100cm^{-1} era già stato identificato come la traccia indicatrice della fase mista nanocristallina/amorfa nel SiO_x [30], mentre componenti a 2114 e 2140cm^{-1} sono espressione di multi-idrati del Silicio sulla superficie libera dell'amorfo [35, 36].

In un interessante studio di Smets et al [42] è presentata una correlazione diretta tra la frequenza di vibrazione dei stiramenti Si-H e la loro posizione fisica all'interno del corpo dello strato di a-Si:H, dipendente dalla sua microstruttura. È stato identificato un parametro di microstruttura K, che è un numero intero indicante uno spostamento, verso frequenza basse, di 30cm^{-1} rispetto al picco del legame Si-H principale all'interno del film, che si trova a 2100cm^{-1} . Nel caso di film ad elevato contenuto di Idrogeno, l'aumento di K indica una diminuzione nella densità del film e la presenza di vacanze di Silicio e buchi. Ad esempio, un picco a 1980cm^{-1} è collegabile a Si-H in LSM dovuto ad Idrogeno nelle mono-vacanze, e corrisponde a $K=4$. Se $K=3$ lo spostamento dai 2100cm^{-1} è di 90cm^{-1} , ed a 2010cm^{-1} sono evidenti dei picchi dovuti a mono-idrati in MSM nelle multi-vacanze di Silicio. $K=2$ e $K=1$, rispettivamente 2040 e 2070cm^{-1} , sono MSM e HSM relativi a strutture colonnari e voids di dimensioni maggiori. Chiaramente possono essere riscontrate piccole deviazioni da queste frequenze nell'individuazione dei picchi, dovute alle condizioni sperimentali di misura e alla risoluzione delle scansioni degli spettri FTIR.

Altri picchi di interesse si trovano a 2060cm^{-1} e 2086cm^{-1} . Il primo è assegnabile a legami Si-H legati a 3 atomi di Silicio, che costituiscono dei legami Si-H stressati alla superficie del Silicio cristallino orientato (100), o sulla superficie libera (ovvero esterna) del Silicio amorfo [43, 44]. Il secondo è relativo al legame Si-H sulle stesse superfici [35, 36].

2.3.2 Metodo di analisi

Nel presente studio sono stati acquisiti spettri FTIR ad elevate risoluzione e bassa velocità di scansione. Nell'analisi del segnale è stato quindi rimosso solo l'eventuale rumore. Le bande sono state decomposte con una analisi accurata, considerando dei picchi gaussiani centrati alle frequenze menzionate. I vari spettri devono essere consistenti fra in termini di larghezza (FWHM) e posizione di ciascun picco considerato, secondo quanto riportato in letteratura [35, 45]. I fit illustrati nelle Figure 7-8 sono consistenti nel quadro complessivo.

Per trovare una correlazione tra gli spettri FTIR e la passivazione superficiale sono stati considerati i picchi relativi ai legami Si-H responsabili della saturazione dei legami pendenti sulla superficie dei wafer di Silicio, nonché quelli nel corpo degli strati di materiale. Questi ultimi sono a loro volta dislocati in differenti buchi o vacanze di Silicio nel film, e possono essere identificati mediante il parametro di microstruttura $K > 1$. Tali legami in linea di principio non contribuiscono alla passivazione della superficie, a meno che non si tratti di stati carichi che possano produrre una passivazione per effetto di campo, anche se per dimostrare un contributo di questo tipo sarebbero necessarie altre investigazioni.

Per poter effettuare delle analisi quantitative di comparazione tra tutti i campioni, di spessore diverso e tipologia diversa, sono state considerate le intensità (aree) di ognuno dei picchi decomposti e normalizzate all'intensità totale relativa ai soli legami Si-H tra 1980 e 2160cm^{-1} . Le intensità normalizzate sono state raggruppate in modo da separare i contributi di LSM, MSM HSM e picchi di superficie.

Nel dettaglio:

- nel gruppo LSM convergono i picchi a 1990 e 2010cm^{-1} ,
- negli MSM viene sommata l'intensità dei picchi 2030 e 2040cm^{-1} ,
- 2070 , 2080 e 2010cm^{-1} costituiscono il gruppo HSM.
- a 2086 e 2060cm^{-1} sono localizzati i picchi che denotano legami di superficie con il wafer di Silicio sottostante il film.

L'analisi così condotta sulla base degli spettri riportati in Figure 7-8 è riassunta in Figura 9.

I dati possono quindi essere analizzati tenendo conto che l'Idrogeno nei modi LSM e MSM è facilmente mobile, mentre quello in HSM è relativo a legami più forti, e tali modi sono generalmente espressione di strati dalla peggiore qualità elettronica. I legami superficiali sono invece di sicuro responsabili della passivazione del wafer.

Il fatto che i legami a maggior frequenza siano più forti è correlato alla corrispondenza tra frequenza di assorbimento IR e lunghezza dei legami Si-H, così che legami più corti corrispondono a maggiore forza ed assorbimento a maggiori frequenze [46, 47].

A prima vista gli spettri misurati prima del trattamento termico sono denotati da una caratteristica comune al Silicio amorfo e al subossido, prodotto a 200sccm di diluizione di Idrogeno. Infatti il picco a 1990cm^{-1} mostra una spalla a 2010cm^{-1} , rivelando la presenza di legami Si-H non solo in mono-vacanze, ma anche in di- e tri-vacanze. Tutti i campioni mostrano un picco a $2030\text{-}2040\text{cm}^{-1}$, evidenziando la presenza di legami MSM tipici del Silicio amorfo colonnare o a piastrina (platelet).

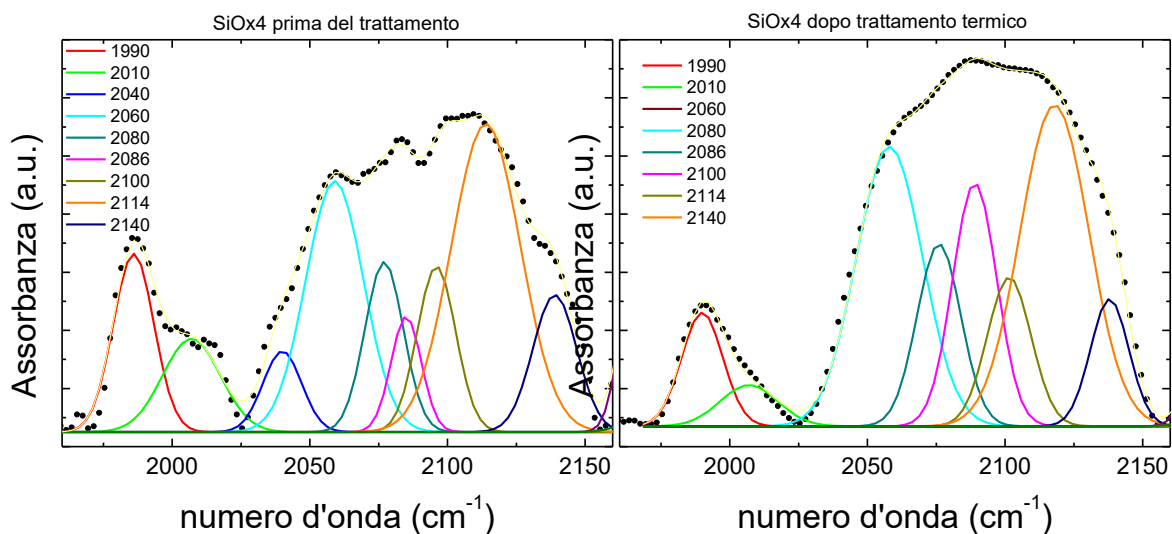


Figura 7. Spettri FTIR del campione SiO_x4 nella regione 1960-2160cm⁻¹ prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento termico. I punti si riferiscono alla misura sperimentale, la sottile linea gialla è il fit cumulativo dei vari picchi riportati nelle legende.

I picchi a 2114 e 2140cm⁻¹, tipici della superficie del Silicio amorfo, sono pronunciati in tutti i campioni. Nel caso del campione di SiO_x è interessante notare la presenza del doppietto (picchi stretti di stessa intensità) a 2080 e 2100cm⁻¹, che indica la presenza di una fase mista nanocristallina/amorfa [30], a dispetto di quanto osservato dall’analisi del coefficiente di assorbimento in Figura 6, in cui sembra essere assente la fase cristallina. Questo vuol dire che la frazione amorfa rispetto a quella cristallina è prevalente.

Un’altra caratteristica immediatamente osservabile dagli spettri misurati prima del trattamento termico è che il film contenente Ossigeno è caratterizzato da un maggiore assorbimento dall’Idrogeno contenuto nel corpo del film, specialmente nelle regioni LSM e MSM. Questo, correlato con le densità dedotte dalle misure ellissometriche e con la spiegazione di Smets sul valore di K e il suo significato, sanciscono che l’Ossigeno produce film meno densi, e che le intercapedini prodotte sono più facilmente riempite con Idrogeno.

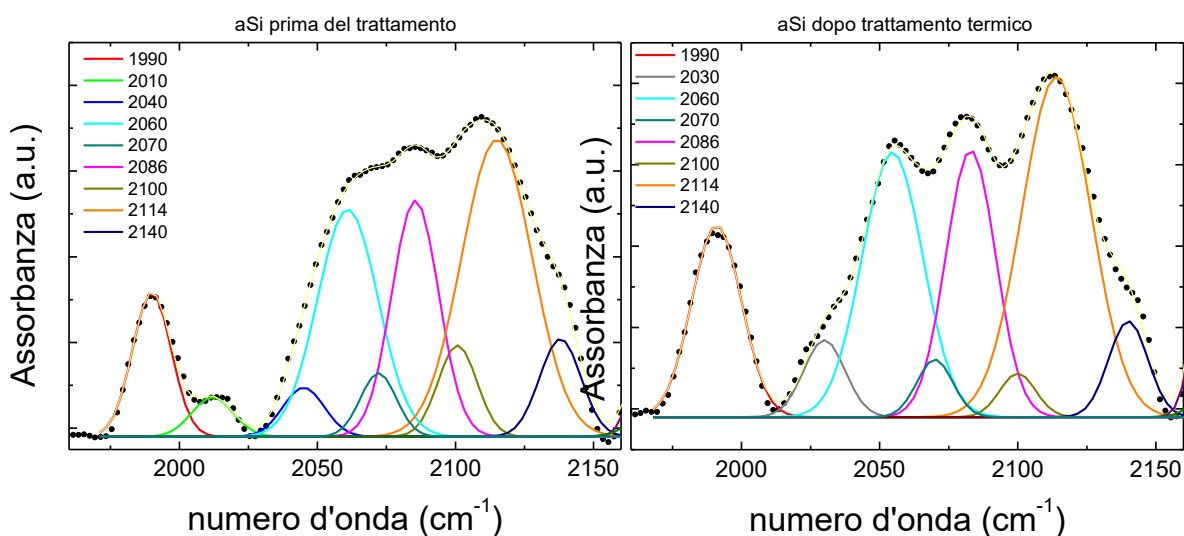


Figura 8. Spettri FTIR del campione aSi nella regione 1960-2160cm⁻¹ prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento termico. I punti si riferiscono alla misura sperimentale, la sottile linea gialla è il fit cumulativo dei vari picchi riportati nelle legende.

Comparando i valori dei tempi di vita e le distribuzioni dei legami Si-H in Figura 9 si nota una correlazione diretta: più alto è il contributo dei legami Si-H di superficie, maggiore è il tempo di vita efficace misurato su ogni campione. Allo stesso tempo la presenza dei legami HSM sembra essere indice di stabilità, a conferma che l'Idrogeno legato nei modi HSM è più difficile da spostare dal suo stato, ovvero dai voids di dimensione nanometrica nel film, i quali sono quindi più forti e necessitano di elevata energia per essere rotti e rendere l'Idrogeno disponibile a muoversi verso altri siti.

Il trattamento termico modifica l'equilibrio dei legami. In via generale, l'energia termica tende a muovere l'Idrogeno dai legami LSM o MSM verso la superficie o verso legami stabili nel film. Nel caso invece il contenuto LSM o MSM sia incrementato, questo dà luogo a metastabilità nelle proprietà del materiale.

Dopo il trattamento termico gli spettri FTIR si modificano come osservabile nelle Figure 7-8. Se per il SiO_x si nota la diminuzione dei picchi a 1990cm⁻¹ e della spalla a 2010cm⁻¹, per il Silicio amorfo è evidenziato un incremento del contenuto a 1990cm⁻¹. L'azzeramento della componente MSM e l'abbassamento di alcuni picchi HSM costituiscono comunque una sorgente di Idrogeno per un lieve incremento dei legami di superficie.

Lo spettro del SiO_x dopo il trattamento termico assume nella parte centrale una forma più arrotondata, dovuta all'incremento dei picchi a 2086, 2114 e 2140cm⁻¹ che denotano il comportamento amorfo del materiale, indicando uno spostamento dell'Idrogeno verso le superfici della fase amorfa. Per il campione aSi si riducono di molto le componenti HSM a 2070 e 2100cm⁻¹, mentre i legami superficiali aumentano, dando luogo ad una sorta di frastagliatura nel profilo FTIR che mette in evidenza i due preminenti picchi di superficie dovuti ai monoidrati, mentre quelli dei Si-H₂ e Si-H₃ mantengono una quota rilevante. Analizzando la situazione con l'aiuto del grafico in Figura 9 si può ancora una volta notare la correlazione con la variazione del tempo di vita efficace, anche se ci sono alcune considerazioni da fare.

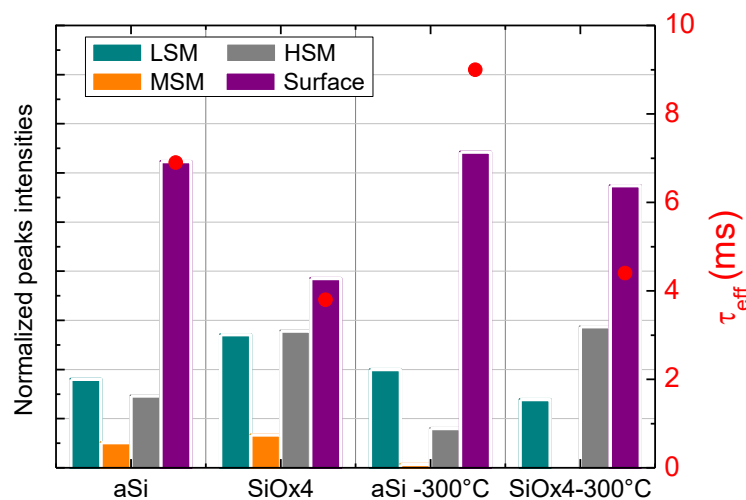


Figura 9. Intensità dei vari modi di stretching dei legami Si-H raggruppati per tipo, prima e dopo il trattamento termico a 300°C. I punti rossi, riferiti alla scala di destra, riportano i tempi di vita efficace per ogni campione.

Il campione aSi ha mostrato il maggiore aumento di τ_{eff} . Tuttavia concentrandosi sulla colonna relativa ai legami di superficie, si vede solo un contenuto aumento del loro valore dopo il trattamento termico, insieme ad un leggero aumento di LSM. Questo comportamento sembra andare contro quanto osservato per i campioni prima del trattamento, e non giustifica un incremento così elevato del tempo di vita. Tuttavia è immediato notare che i legami HSM risultano molto ridotti.

Concentrandosi quindi sui valori di HSM, si nota che nel SiO_x essi rimangono pressappoco stabili, invece i picchi di superficie aumentano a discapito dell'Idrogeno nei modi LSM e MSM, che si riducono alquanto.

Mettendo insieme tutte queste considerazioni si può definire un modello semplificato:

- i modi LSM e MSM sono relativi a legami Si-H nelle vacanze di Silicio all'interno del film di materiale amorfo, e a quelli sulle superfici delle strutture colonnari o platelet; questi legami non sono stabili e gli atomi di Idrogeno relativo possono essere mossi verso altri tipi di legame da un trattamento termico.
- I legami HSM sono più forti, ed indentificano mono- o di-idrati, localizzati nei voids del materiale o alla separazione tra fase amorfa e piccolissimi precipitati cristallini, che possono essere eventualmente formati nei campioni SiO_x . Questi legami possono essere rotti con energia dall'esterno, sia termica ma anche luminosa, come ad esempio la radiazione UV, ottenendo così altro Idrogeno disponibile che può muoversi verso configurazioni a più bassa energia o verso la superficie.
- I picchi a 2086 e 2060cm^{-1} denotano Idrogeno legato sulla superficie (100) del Silicio cristallino, e sono i principali responsabili della passivazione superficiale. Maggiore è la quantità di questi legami, migliore è il tempo di vita efficace misurato. Tuttavia la presenza di legami HSM può mitigare questo effetto.

Il ruolo dell'Ossigeno in tutto questo quadro è abbastanza chiaro. In primo luogo esso aiuta nell'ampliamento della banda proibita. Dal punto di vista strutturale, invece, il suo ruolo è di rendere il film ricco di vacanze e buchi, ed in particolari condizioni di processo anche di creare una fase mista amorfa/cristallina, in grado di immagazzinare efficacemente Idrogeno. Nel caso specifico del SiO_x il carattere amorfo è rimasto predominante, ma non per questo si può escludere la presenza di precipitati cristallini, come già osservato negli spettri FTIR.

C'è però da dire che le superfici dei wafer di Silicio sono risultate meglio passivate dal Silicio amorfo che dal SiO_x , poiché nel primo caso si sono misurati migliori di tempo di vita prima dei trattamenti. Questo effetto è dovuto al maggior quantitativo di Idrogeno legato alla superficie. Tuttavia i trattamenti post-deposizione possono essere utili a sfruttare l'Idrogeno negli strati per incrementare la passivazione, così come avviene dopo la deposizione di ITO. In questo caso il ruolo della presenza dell'Ossigeno rivela tutta la sua potenzialità.

2.4 Applicazioni dei risultati a celle fotovoltaiche

Per confermare l'efficacia del film di SiO_x ottenuto caratterizzato da maggiore trasparenza e buone proprietà passivanti, esso è stato inserito in una cella solare ad eterogiunzione, fabbricata a partire da wafer di tipo n dello stesso tipo e lotto di quelli utilizzati nella discussione precedente, con entrambe le superfici non testurizzate e lucidate a specchio, orientate (100) e con tempo di vita dichiarato dal produttore di 1 ms. Lo strato per il buffer di passivazione è stato depositato con uno spessore controllato di 6nm. I contatti selettivi sono stati realizzati mediante 15nm di SiO_x drogato di tipo n [3] e 20nm di Silicio microcristallino di tipo p come emitter [48]. Quindi entrambe le superfici sono state ricoperte di ITO, avendo cura, per quanto visto in Figura 4, di depositare la prima faccia a temperatura ambiente e la seconda in temperatura a 230°C , così da far sperimentare ad entrambi i film sulle due superfici l'esposizione UV ed un solo trattamento termico. Le celle sono state completate mediante metallizzazione con griglie di Argento evaporate termicamente, dello spessore di $1\mu\text{m}$. I dispositivi finiti sono stati quindi caratterizzati mediante misure di Efficienza Quantica Esterna (EQE), da cui la Interna (IQE) è stata dedotta dal profilo di Riflettanza misurato mediante spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 950. Sono state misurate anche le caratteristiche I-V sotto illuminazione AM 1.5G e le V_{oc} [49], utilizzando in quest'ultima come parametro di corrente di corto circuito quella ottenuta mediante integrazione della curva EQE, considerando lo spettro del sole AM 1.5G nell'intervallo spettrale 350-1200nm.

Per apprezzare meglio l'effetto della trasparenza del SiO_x , la cella è stata caratterizzata esponendo alla luce il lato con il contatto realizzato mediante n- SiO_x .

Le caratteristiche di conducibilità, dell'energia di attivazione e la mobilità Hall dei portatori del SiO_x di tipo n utilizzato sono state ampiamente discusse in un altro lavoro [3]. Riguardo all'emitter invece, il deterioramento della qualità della passivazione all'interfaccia in presenza del p-a-Si:H rappresenta un

problema noto, che si spiega con la formazione di difetti nel sottostante strato intrinseco, indotti a causa dello spostamento del livello di Fermi prodotto dallo strato drogato p. Questo meccanismo fondamentale del deterioramento della passivazione è in linea di principio valido per tutti i tipi di materiali drogati, ma è più importante nel caso del drogaggio di tipo p, visto l'allocazione asimmetrico dei difetti con stati di carica all'interno della banda proibita del Silicio amorfo.

Questo problema è tuttavia minore nel caso di materiali a banda proibita ridotta, come il Silicio microcristallino ($\mu\text{-Si:H}$), che si traduce in una migliore tempo di vita efficace a livello di dispositivo osservabile quando si utilizza nella cella il $\text{p-}\mu\text{-Si:H}$ al posto del Silicio amorfo drogato di tipo p [48]. Tuttavia, a causa della minore trasparenza di questo materiale, la cella è stata esposta dal lato del contatto di base. Questa configurazione è anche preferibile quando la cella è bifacciale, al fine di migliorare la probabilità di raccolta dei portatori fotogenerati dalla radiazione di albedo direttamente dall'emitter della cella. Sicuramente la configurazione con emitter sul retro è efficace nel caso di lunghezza di diffusione sufficientemente maggiore dello spessore del wafer di Silicio, almeno tre volte tanto.

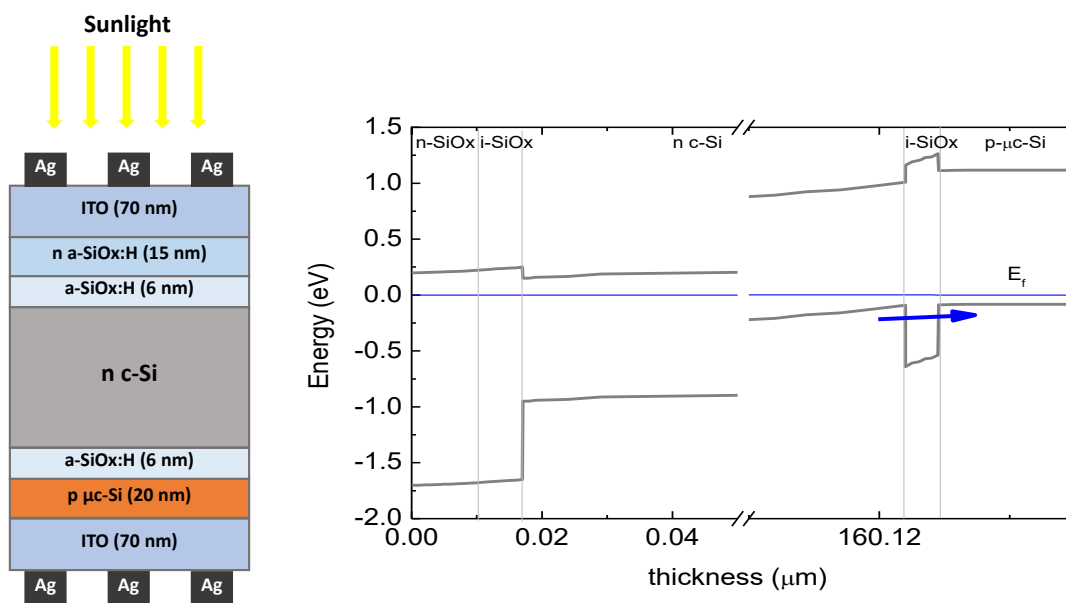


Figura 10. Schema della cella solare prodotta basata su a-SiOx:H di tipo n come contatto di base e p $\mu\text{-Si}$ come emitter. A destra è illustrato il diagramma della distribuzione delle bande energetiche in funzione dello spessore della cella solare, ottenuto da simulazioni numeriche, in condizione di equilibrio al buio.

Per avere una visione dettagliata della cella prodotta con la struttura $\text{n-a-SiO}_x/\text{a-SiO}_x/\text{n-c-Si}/\text{a-SiO}_x/\text{p-}\mu\text{-Si}$ e del suo funzionamento, essa è stata simulata con l'aiuto di un modello numerico alle differenze finite [50] ed illustrata in Figura 10, insieme allo schema della cella solare. Il modello si basa sulle proprietà di ogni singolo strato coinvolto nel dispositivo (affinità elettronica, funzione lavoro, conducibilità, spessore, coefficiente di assorbimento, densità di stati), dedotte da analisi precedentemente condotte sui vari materiali. La densità e distribuzione degli stati e la gap del materiale sono state tenute in particolare considerazione per lo strato di buffer costituito dal SiO_x .

Sebbene la banda del SiO_x sia maggiore di quella del a-Si:H, la differenza tra gli spigoli delle bande di conduzione all'interfaccia con il c-Si è abbastanza simile al caso delle comuni celle a eterogiunzione. Dunque non ci sono problemi per la raccolta degli elettroni dal lato frontale utilizzando il SiO_x come passivante nel contatto di base. Invece sul retro della cella la presenza del Silicio microcristallino altamente drogato permette la raccolta delle lacune, anche in virtù della maggiore conducibilità rispetto al Silicio amorfo p: quando le lacune provenienti dall'assorbitore in Silicio attraversano lo spigolo della banda di valenza tra il Silicio n ed gli strati di buffer, possono più facilmente raggiungere l'emitter p usando un

meccanismo di trasporto “hopping” attraverso le code degli stati nella banda dello strato passivante lungo il livello di Fermi spostato verso la banda di valenza dalla bassa energia di attivazione dell’emitter.

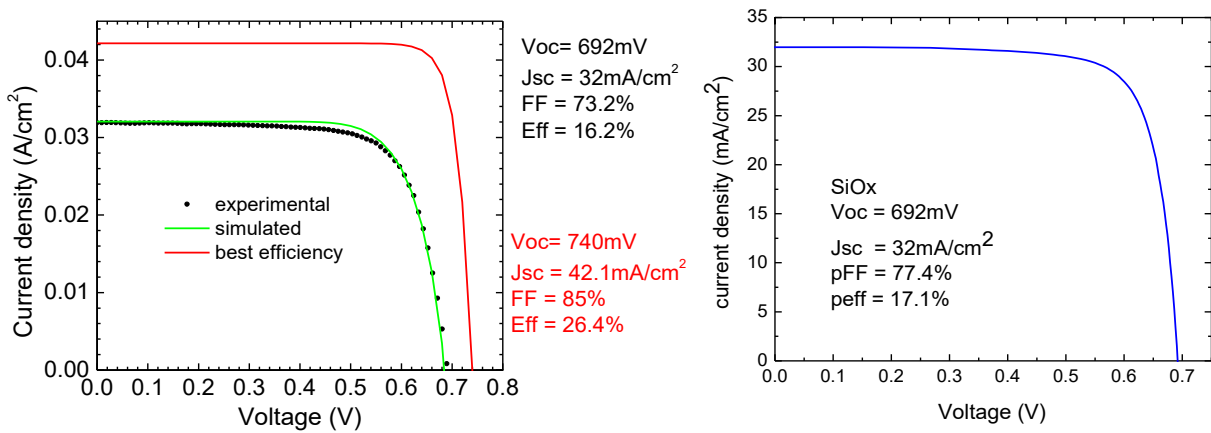


Figura 11. A sinistra: misura della caratteristica corrente-tensione della cella solare di Figura 10 (punti), insieme alla caratteristica della stessa simulata (verde) ed al record di efficienza ottenibile con la stessa struttura ottimizzando opportunamente gli strati. A destra la caratteristica misurata con Suns-V_{oc}.

In Figura 11 è riportata la caratteristica I-V sperimentale della cella di Figura 10, rappresentata con punti. Il valore della J_{sc} (32mA/cm²) è sufficientemente alto per una cella prodotta su wafer di Silicio non testurizzato, mentre i valori di V_{oc} e Fill Factor (FF) sono inferiori alle attese. La simulazione numerica, riportata in verde, in grado di riprodurre la curva sperimentale, conferma che i due parametri sono limitati da difetti di interfaccia tra il a-SiOx:H ed il c-Si, corrispondente a D_{it} = 2x10¹¹ cm² e dal livello del tempo di vita nel Silicio cristallino, dichiarato dal fornitore 1ms.

A partire dal fit dei dati sperimentali, il modello numerico può prevedere le potenzialità della cella proposta, riducendo il numero dei difetti di interfaccia ed incrementando il livello del tempo di vita dei portatori minoritari del Silicio. In questo modo è possibile prevedere il record illustrato con la linea rossa in Figura 11 (a sinistra), con una tensione di circuito aperto di 740mV ed una efficienza del 26.4%. Ad ogni modo sulla destra della Figura 11, la curva di Suns V_{oc} riportata in blu sancisce come anche la limitazione del Fill Factor sulla cella prodotta sia limitante. Infatti tolto il limite delle resistenze con un 77.4% si potrebbe raggiungere l’efficienza di 17.1% anche con l’elevato valore di D_{it} prodotto.

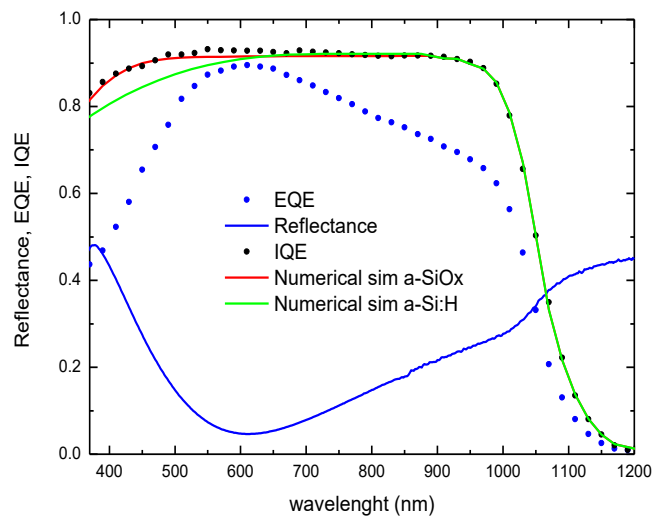


Figura 12. Riflettanza, Efficienza Quantica Esterna (EQE) ed Interna (IQE) della cella di Figura 10. In rosso è riportata la IQE simulata della cella, mentre in verde la simulazione di una IQE per una cella analoga con strato passivante di Silicio amorfo.

In Figura 12 sono riportate le misure sperimentali della Riflettanza, Efficienza Quantica Esterna (EQE) ed Interna (IQE) della cella di Figura 10. La cella è stata illuminata dal lato del contatto di base in a-SiO_x di tipo n. Nella stessa figura sono anche riportate le IQE dedotte da simulazioni numeriche della cella solare. Dal buon accordo tra le curve simulate e misurate è possibile sottolineare la trasparenza del fronte della cella costituito dalla coppia di SiO_x intrinseco e drogato. Sempre in Figura 12 è riportata la IQE simulata di una cella analoga, ma realizzata con Silicio amorfo anziché subossido. Si nota chiaramente il vantaggio nell'utilizzo del nuovo materiale rispetto all'a-Si:H sul fronte delle celle ad eterogiunzione. In conclusione al termine di questo studio sono stati ottenuti due set di parametri per la deposizione di subossido di Silicio amorfo idrogenato:

- SiO₃: con spiccata fase mista cristallina/amorfa, ad elevato contenuto di Idrogeno, in grado di produrre una stabile ed eccellente passivazione superficiale in seguito a deposizione di ITO in opportune condizioni e trattamento termico ad elevata temperatura. Tutte queste caratteristiche lo rendono un ottimo candidato per celle a eterogiunzione con emitter in SiO_x drogato di tipo n, e appetibile per l'introduzione di processi ad alta temperatura nella fabbricazione delle celle solari, quali la serigrafia a T>200°C e l'interconnessione mediante saldature convenzionali a T>300°C.
- SiO₄: con una prevalente fase amorfa, ma molto ricco in Idrogeno e capace di produrre elevati valori di tempo di vita già appena depositato, migliorabili, anche se di poco, con successivi trattamenti termici a temperatura moderata. Questo secondo materiale trova applicazione in quei processi in cui non è possibile sottoporre la struttura a stress termici, ad esempio nei dispositivi con ossidi di metalli di transizione, quali ad esempio il MoO_x, il quale si deteriora al di sopra dei 150°C [51].

2.5 Ottimizzazione del Silicio amorfo drogato di tipo n

In parallelo allo studio del SiO_x, è stata condotta una attività sugli strati sottili di Silicio amorfo idrogenato drogato di tipo n. Il Silicio amorfo drogato costituisce uno dei possibili materiali per realizzare i contatti per l'estrazione delle cariche fotogenerate in modo selettivo sul Silicio cristallino passivato. Il Silicio amorfo drogato soffre le stesse limitazioni dell'intrinseco per quanto riguarda l'assorbimento ottico e la stabilità termica. In letteratura possono essere trovati diversi studi sul a-Si:H drogato sia di tipo p (mediante inclusione di atomi di Boro, derivanti da dissociazione di Diborano, B₂H₆) che di tipo n (con inserimento di Fosforo proveniente da Fosfina, PH₃), ma sono quasi tutti relativi a spessori di materiale decisamente elevati per l'uso in eterogiunzioni [19, 20, 52]. Questo dipende dal fatto che il Silicio amorfo drogato è stato storicamente usato anzitutto per celle a film sottile tutte in materiale amorfo, basate su struttura p-i-n depositata su vetro. Negli strati ultrasottili impiegati nelle eterogiunzioni (intorno ai 10 nm) non è detto che le proprietà di drogaggio siano le stesse che su strati di centinaia di nanometri.

La funzione degli strati drogati sta nella possibilità di modificare il piegamento delle bande all'interfaccia Silicio amorfo/Silicio cristallino al fine di facilitare il passaggio dei portatori verso l'esterno.

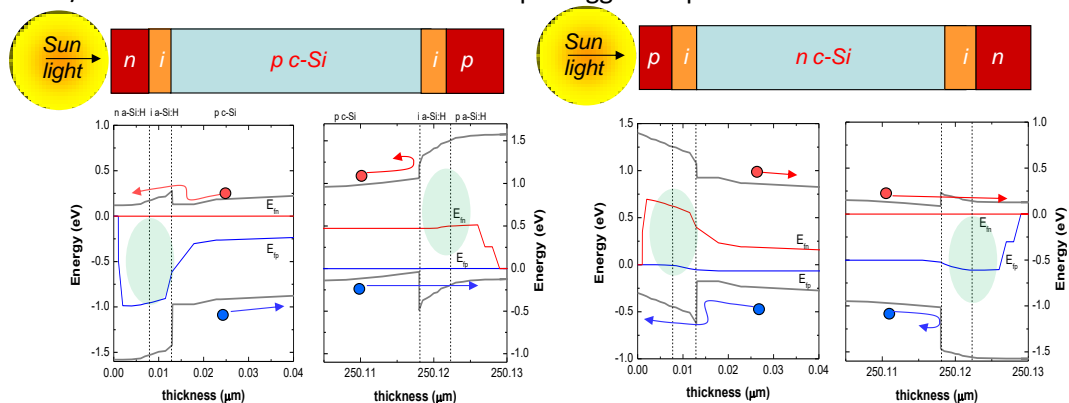


Figura 13. Schema a bande di eterogiunzioni basate su Silicio cristallino di tipo p ed n, focalizzate sulle superfici esterne, per illustrare l'estrazione di carica dall'emitter e dal contatto di base di ciascuna.

Quando lo strato drogato funge da emettitore, come nel caso di Silicio amorfo n su cristallino p, o Silicio amorfo p su cristallino n, l'estrazione di elettroni e lacune rispettivamente è dominata dal campo elettrico creato in prossimità della giunzione e dal numero di stati all'interno della banda proibita degli strati amorfi. Dunque il livello di drogaggio e la conducibilità del materiale rivestono importanza marginale.

Invece quando si tratta del contatto di base la situazione è lievemente più complessa. Nel caso di contatto su Silicio cristallino p, l'offset di banda tra esso e il Silicio amorfo è soprattutto spostato verso la banda di valenza, dove una barriera pronunciata ostacola il passaggio delle lacune verso il contatto. Tuttavia gli stati presenti all'interno del materiale amorfo possono aiutare il portatore a passare attraverso un effetto tunnel a più step. Questo è facilitato se la barriera viene stretta il più possibile, cosa che avviene quando il drogaggio del materiale amorfo è più efficace, spostando il livello di Fermi verso la banda di valenza ed ottenendo un inasprimento del "cuneo" dovuto al piegamento delle bande, che si traduce in una barriera più sottile.

Nel caso di Silicio amorfo n su cristallino di tipo n invece, il portatore da raccogliere è l'elettrone, che può facilmente superare la barriera in banda di conduzione, come visibile in Figura 13, a destra. L'offset di banda tra il Silicio cristallino e l'amorfo è comunque spostato verso la banda di valenza, ed offre una passivazione superficiale allontanando le lacune.

Tuttavia se l'energia di attivazione del Silicio amorfo n è troppo elevata, l'offset allo spigolo della banda di conduzione risulta aumentato e la barriera diventa un ostacolo per la corretta estrazione degli elettroni.

Dai valori di energia di attivazione (E_{att}) e di conducibilità (σ) riportati in letteratura [52] per strati di Silicio amorfo spessi 500 nm, si osserva una certa differenza tra gli strati drogati n, per i quali si ottengono valori di $\sigma=10^{-2}$ 1/ Ω cm con energia di attivazione pari a 0.2eV, e per quelli drogati p, nei quali la conducibilità è dell'ordine di 10^{-4} 1/ Ω cm con $E_{att}=0.35$ eV.

Come già accennato, non è però certo che i parametri di deposizione PECVD che producono queste proprietà di conduzione su film di spessore elevato possano produrre le stesse caratteristiche in film molto più sottili, intorno ai 10 nanometri. Questo è dovuto al fatto che il meccanismo di crescita dei film amorfi può modificarsi durante la deposizione [20].

Una dimostrazione di questo effetto può essere tratta dalla Figura 14, in cui è riportata la caratteristica corrente-tensione di una struttura trasversa n-c-Si/i-a-Si/n-a-Si, che dovrebbe rappresentare un contatto di base. La caratteristica non lineare sta a indicare la presenza di una barriera probabilmente localizzata vicino alla banda di conduzione, dovuta alla troppo elevata energia di attivazione del Silicio amorfo di tipo n.

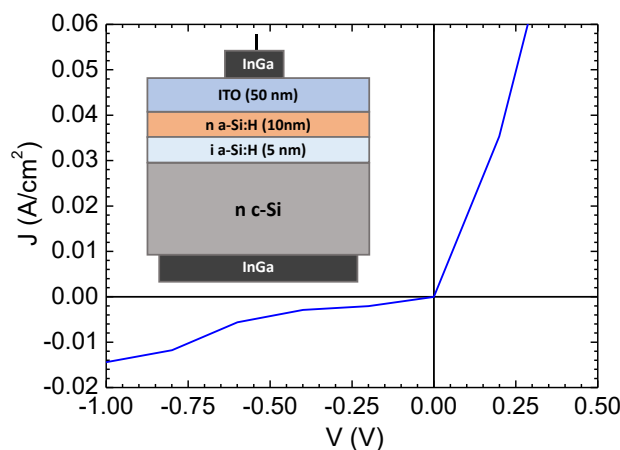


Figure 14. Caratteristica I-V della struttura riportata nel grafico, ovvero di un contatto di base tra Silicio cristallino n e Silicio amorfo di tipo n.

Per questa ragione è stata condotta una sperimentazione volta ad ottenere un contatto di base su Silicio cristallino di tipo n mediante Silicio amorfo drogato con Fosfina, eseguendo una campagna di esplorazione di alcuni parametri di deposizione: potenza di scarica, temperatura, flusso di drogante e diluzione in Idrogeno nella miscela dei gas precursori. L'Idrogeno dovrebbe infatti modificare il meccanismo di crescita

degli strati amorfi e facilitare l'inclusione degli atomi droganti nel film. È stato mostrato che l'Idrogeno negli strati di Silicio amorfo intrinseco può allargarne la gap e migliorarne la conducibilità [53], e che la concentrazione di Fosfina in determinate condizioni di deposizione può ridurne la resistività. Tuttavia a seconda del flusso di drogante utilizzato, l'Idrogeno in diluizione può portare o meno benefici [54]. La temperatura di deposizione nella camera invece influenza il drogaggio del film in quanto modifica la reattività e la formazione dei radicali nei gas droganti [55]. Per esempio la molecola di Fosfina PH_3 si dissocia in radicali P, P-H e P- H_2 , per essere incorporata nella matrice del film amorfo; tale incorporazione può avvenire con maggiore probabilità quando la velocità di crescita è bassa, condizione che a sua volta è conseguenza di una forte diluizione di Idrogeno [56]. Nei prossimi paragrafi verrà illustrato il processo di ottimizzazione dei parametri di deposizione per il Silicio amorfo drogato di tipo n, adatto per essere utilizzato come contatto di base su celle ad eterogiunzione basate su Silicio cristallino di tipo n. È stato variato un parametro alla volta, analizzando ogni volta la conducibilità degli strati sottili ottenuti per studiare separatamente l'effetto di ciascuna variabile. La deposizione degli strati è stata effettuata nella PECVD tricamera presente nei laboratori del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione Elettronica e Telecomunicazioni, su substrati di vetro Corning Eagle XG spessi 1.1mm accuratamente puliti prima delle deposizioni degli strati di Silicio amorfo.

La conducibilità dei film è stata misurata mediante misure al buio della corrente che scorre tra due elettrodi planari di Argento depositati sulla superficie del Silicio amorfo quando ai loro capi è applicata una tensione fissa di 100V. Noto lo spessore del film e le dimensioni fisiche degli elettrodi (lunghezza e distanza) è possibile calcolare la resistività del film. Le correnti misurate sono tuttavia molto basse, dell'ordine di alcuni nanoAmpere, a causa della resistività elevata degli strati misurati, pertanto è stato necessario un elettrometro di precisione Keithley 236 per effettuare le misure.

La riflettanza dei film è stata misurata in uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda950 UV/VIS/NIR, e attraverso procedura di fit con lo strumento software XOP [57] dai profili di riflettanza ottenuti è stato ricavato lo spessore dei film. Le dimensioni degli elettrodi sono state invece misurate con precisione grazie ad un microscopio con oculare graduato e tarato. In Figura 15 è illustrato lo schema di misura. Per aumentare la rappresentatività dell'esperimento sono state eseguite tre misure su tre diversi elettrodi posti in differenti punti del campione, quindi effettuata una media dei valori misurati, che è il valore riportato nel resoconto dell'esperimento qui di seguito. In alcuni casi particolarmente rilevanti è stata anche eseguita una misura per determinare il valore della energia di attivazione del materiale, misurando la corrente in modo analogo ma al variare della temperatura tra -100 e 60°C, all'interno di un sistema criogenico.

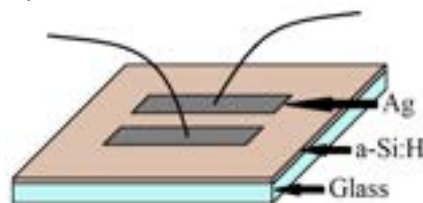


Figure 15. Configurazione di misura per la misura di resistività del film di Silicio amorfo: 100V sono applicati tra i due elettrodi, misurando la corrente corrispondente. La lunghezza degli elettrodi è di circa 1cm, mentre la loro distanza di circa 1mm.

Lo strato che ha prodotto la misura riportata in Figura 14 è stato cresciuto secondo i parametri riportati in Tabella VI. La potenza di 6.5W corrisponde ad una densità di potenza di $28\text{mW}/\text{cm}^2$, mentre la temperatura indicata si riferisce a quella impostata sul riscaldatore, la quale è di circa 2/3 sul campione. Ad esempio il setpoint di 280 °C si traduce in 185 °C sul substrato. Il flusso del drogante riportato si riferisce ad un gas composto dal 5% di Fosfina e 95% di Silano.

Tabella VI. Parametri di deposizione iniziali per gli strati di a-Si:H di tipo n.

SiH_4 (sccm)	PH_3 5% (sccm)	P (mTorr)	RF (W)	T (°C)
40	10	300	6.5	280

Dato che le conducibilità riportate in letteratura sono riferite a strati spessi di materiale, al fine di comparare il punto di partenza con lo stato dell'arte, è stato depositato uno strato più spesso di Silicio amorfo con gli stessi parametri di Tabella VI, da comparare con uno più sottile, come riportato in Tabella VII. La conducibilità di questo strato spesso, $\sigma=1.29 \cdot 10^{-2} \text{ 1}/\Omega\text{cm}$, è effettivamente comparabile con i valori di letteratura, mentre quella del film più sottile è ben 4 ordini di grandezza inferiore. Le energie di attivazione misurate sono state rispettivamente di 0.17 e 0.47eV. Questo vuol dire che il comportamento di Figura 14 è probabilmente conseguenza di una diversa crescita del film di Silicio amorfo di tipo n nei primi nanometri, che incide sia sulla conducibilità che sull'energia di attivazione del materiale prodotto nelle stesse condizioni. Di conseguenza la barriera in banda di conduzione è tale da non produrre un contatto ohmico con il Silicio cristallino di tipo n sottostante. Dunque il processo di ottimizzazione dei parametri di crescita deve essere necessariamente focalizzato su strati di spessore comparabile con quello utile nelle celle ad eterogiunzione.

Tabella VII. Parametri di deposizione e caratteristiche di strati di diverso spessore prodotti utilizzando i valori in Tabella VI.

Campioni	H ₂ (sccm)	P _{RF} (W)	Temperatura (°C)	Spessore (nm)	σ (1/ Ωcm)	Velocità di deposizione (Å/s)
N0	0	6.5	280	114	$1.29 \cdot 10^{-2}$	1.27
N1	0	6.5	280	8.9	$3.80 \cdot 10^{-6}$	1.11

2.5.1 Diluizione di Idrogeno

Il primo parametro esplorato è stato la diluizione di Idrogeno della miscela dei gas precursori. Per capire l'effetto dell'introduzione di Idrogeno sulla conducibilità e sulla velocità di deposizione sono stati inizialmente depositati tre strati spessi, fissando il tempo di deposizione come per il campione N0 e variando il flusso di Idrogeno, come illustrato in Tabella VIII. La pressione totale in camera è rimasta invariata.

Tabella VIII. Parametri di deposizione e caratteristiche di strati spessi prodotti con diverse diluizioni di Idrogeno.

Campioni	H ₂ (sccm)	RF (W)	Temperatura (°C)	Spessore (nm)	σ (1/ Ωcm)	Velocità di deposizione (Å/s)
N2	20	6.5	280	95	$1.21 \cdot 10^{-2}$	1.06
N3	50	6.5	280	75	$1.55 \cdot 10^{-2}$	0.83
N4	100	6.5	280	67	$6.29 \cdot 10^{-3}$	0.74

Il flusso di Idrogeno ha avuto relativamente poco effetto nella conducibilità degli strati spessi, almeno finché non si sale sopra i 50sccm, quando si rileva una riduzione in σ . La velocità di deposizione invece, come ci si aspettava, ha avuto una grande dipendenza dal flusso di H₂ a causa dell'effetto di rottura dei legami deboli di Silicio da parte dei protoni dell'Idrogeno durante la scarica in plasma [55]. L'energia di attivazione di questi film è nell'intervallo 0.17-0.2eV. La velocità di deposizione misurata è stata usata come base per la stima del tempo necessario ad ottenere film più sottili, sui quali eseguire l'ottimizzazione definitiva. Sono stati utilizzati flussi di Idrogeno di 20 e 50sccm, escludendo il valore di 100sccm che produceva film di conducibilità minore già su spessori elevati.

In Tabella IX sono riportati i dati relativi ai campioni sottili in diluizione di Idrogeno variabile, più il campione N1 come paragone. I valori di conducibilità diminuiscono all'aumentare dell'Idrogeno, ed i valori corrispondenti delle energie di attivazione sono tra 0.4 e 0.5eV. Nella produzione di celle ad eterogiunzione gli strati amorfi sono sottoposti dopo la loro deposizione a trattamenti in temperatura, che dovrebbero essere idealmente a temperatura decrescente, per evitare degradazioni negli strati di Silicio amorfo [4]. Per

questo motivo è stata misurata la conducibilità dei film prodotti anche dopo un trattamento termico a 180°C per 30 minuti, osservando una diminuzione nella conducibilità di ogni campione, con un corrispondente aumento dell'energia di attivazione fino a 0.5-0.7eV.

Tabella IX. Parametri di deposizione e caratteristiche di strati sottili prodotti con diverse diluzioni di Idrogeno.

Campioni	H ₂ (sccm)	P _{RF} (W)	Temperatura (°C)	Spessore (nm)	σ (1/Ωcm)	σ dopo tr. termico (1/Ωcm)	Velocità di deposizione (Å/s)
N1	0	6.5	280	8.9	3.80·10 ⁻⁶	4.49·10 ⁻⁷	1.11
N5	20	6.5	280	10.2	9.03·10 ⁻⁷	7.43·10 ⁻⁷	1.07
N6	50	6.5	280	7.3	1.98·10 ⁻⁸	5.50·10 ⁻⁹	0.61

2.5.2 Potenza RF

Considerando che la dissociazione delle molecole in radicali dipende dall'eccitazione nel plasma, è stata esplorata come seconda variabile la potenza RF, continuando ad investigare i film in diluizione di Idrogeno. A questo scopo sono stati depositati altri due campioni con flussi di Idrogeno di 20 e 50sccm, aumentando la potenza RF a 11W. Il tempo di deposizione è stato mantenuto pari agli analoghi campioni N5 e N6.

Tabella X. Parametri di deposizione e caratteristiche di strati sottili prodotti con diverse diluzioni di Idrogeno a potenza RF di 11W.

Campioni	H ₂ (sccm)	P _{RF} (W)	Temperatura (°C)	Spessore (nm)	σ (1/Ωcm)	σ dopo tr. termico (1/Ωcm)	Velocità di deposizione (Å/s)
N7	20	11	280	11.7	4.81·10 ⁻⁶	9.62·10 ⁻⁶	1.30
N8	50	11	280	15.4	1.87·10 ⁻⁵	2.01·10 ⁻⁶	1.28

L'aumento di potenza RF ha avuto l'effetto di aumentare la conducibilità di ben tre ordini di grandezza per il campione N8 e di uno per il campione N7. Nonostante la conducibilità subito dopo la deposizione del campione N8 sia maggiore di quella del campione N9, in seguito a trattamento termico per 30 minuti a 180°C la situazione è invertita, con la conducibilità del campione prodotto con 50sccm di Idrogeno diminuita di un ordine di grandezza. Per completare l'esplorazione della variazione di potenza RF, sono stati prodotti altri campioni a 20 e 30W di potenza, mantenendo la condizione di flusso di Idrogeno a 50sccm che ha generato le migliori condizioni di conducibilità.

Tabella XI. Parametri di deposizione e caratteristiche di strati sottili prodotti con diverse potenze RF.

Campioni	H ₂ (sccm)	P _{RF} (W)	Temperatura (°C)	Spessore (nm)	σ (1/Ωcm)	Velocità di deposizione (Å/s)
N9	50	20	280	10.6	4.5·10 ⁻⁷	1.92
N10	50	30	280	6.8	9.2·10 ⁻⁸	2.27

I valori illustrati in Tabella XI evidenziano che le conducibilità degli strati drogati n di a-Si:H depositati con potenza RF di 20 e 30W sono circa due ordini di grandezza inferiori a quella del campione N8, prodotto con potenza di 11W. Considerato questo dato negativo, ed il fatto che il trattamento termico ha sempre l'effetto di abbassare la conducibilità, si è ritenuto non necessario ripetere la misura dopo passaggio a 180°C.

2.5.3 Temperatura

Individuata la potenza di 11W come ottimale, è stato investigato l'effetto della temperatura di deposizione, impostando il massimo raggiungibile dal sistema di deposizione, cioè 310°C. I risultati sono esposti in Tabella XII, in cui sono riportati anche i dati relativi al campione N8 per paragone.

Tabella XII. Parametri di deposizione e caratteristiche di a-Si:H di tipo n prodotto alla temperatura di 310°C paragonato al corrispondente prodotto a 280°C.

campioni	H ₂ (sccm)	P _{RF} (W)	Temperatura (°C)	Spessore (nm)	σ (1/Ωcm)	σ dopo tr. termico (1/Ωcm)	Velocità di deposizione (Å/s)
N8	50	11	280	15.4	1.87·10 ⁻⁵	2.01·10 ⁻⁶	1.28
N11	50	11	310	13.2	6.08·10 ⁻⁵	6.57·10 ⁻⁶	1.32

È possibile notare l'effetto benefico dell'aumento della temperatura di deposizione: la conducibilità del campione prodotto a 310°C con 50sccm di diluizione di Idrogeno mostra la migliore conducibilità registrata fino a questo punto, sia subito dopo la deposizione che in seguito a trattamento termico. Per il campione N11, vista l'incrementata temperatura di deposizione, il trattamento termico è stato effettuato a 250°C per 30 minuti. Sfortunatamente non è stato possibile investigare ulteriormente l'andamento positivo con la temperatura a causa dei limiti raggiunti dal riscaldatore.

2.5.4 Concentrazione di Fosfina

Una volta ottimizzati i parametri di deposizione, sono stati investigati gli effetti di variazione nella concentrazione di Fosfina, mantenendo la potenza RF a 11W, la temperatura di deposizione a 310°C ed il flusso di Idrogeno a 50sccm. I 10sccm di Fosfina usati fino a questo punto sono stati variati utilizzandone un valore minore ed uno maggiore, come riassunto in Tabella XIII.

La migliore conducibilità è stata ottenuta con il valore di partenza di 10sccm di PH₃, nonostante anche il campione N13 abbia mostrato buoni valori di σ soprattutto dopo il trattamento termico a 250°C per 30 minuti.

Tabella XIII. Parametri di deposizione e caratteristiche di strati sottili prodotti con diverse concentrazioni di Fosfina.

Campioni	PH ₃ 5% (sccm)	H ₂ (sccm)	RF (W)	Temperatura (°C)	spessore (nm)	σ (1/Ωcm)	σ dopo tr. termico (1/Ωcm)	Velocità di deposizione (Å/s)
N12	5	50	11	310	12.3	1.54·10 ⁻⁶	3.30·10 ⁻⁷	1.23
N11	10	50	11	310	13.2	6.08·10 ⁻⁵	6.57·10 ⁻⁶	1.32
N13	20	50	11	310	11.8	1.49·10 ⁻⁵	3.74·10 ⁻⁶	1.18

2.5.5 Verifica del contatto di base

Al termine di tutti i test è stato ottenuto un nuovo set di parametri per la deposizione di strati molto sottili di a-Si:H drogato di tipo n con conducibilità incrementata, riassunti in Tabella XIV. La conducibilità ottenuta sul film sottile di 13nm è pari a 6.08·10⁻⁵ 1/Ωcm, la quale corrisponde ad una energia di attivazione di 0.37eV.

In conclusione, rispetto alle condizioni sperimentali di partenza (campione N1) è stato ottenuto un incremento dei valori di conducibilità di un ordine di grandezza e l'energia di attivazione è diminuita di

0.10eV (campione N11). L'effetto di un trattamento termico successivo alla deposizione è stato tale da ridurre la conducibilità di entrambi gli strati di un ordine di grandezza.

Tabella XIV. Parametri di deposizione ottimizzati per lo strato di a-Si:H di tipo n a conducibilità migliorata.

H ₂ (sccm)	SiH ₄ (sccm)	PH ₃ 5% (sccm)	p (mTorr)	P _{RF} (W)	T (°C)
50	40	10	300	11	310

Per testare se il nuovo strato ottimizzato di n-a-Si:H fosse in grado di produrre un contatto ohmico su Silicio di tipo n, è stata prodotta una struttura analoga a quelle di Figura 14, depositando 10nm di Silicio amorfo drogato con Fosfina secondo il set di parametri di Tabella XIV su un wafer di Silicio di tipo n, e ricoperto di ITO. La misura I-V trasversa è riportata in Figura 16a, e mostra un comportamento lineare tipico del contatto ohmico. Di contro, dopo trattamento termico, è ricomparso un andamento non lineare visibile in Figura 16b. Dunque la conducibilità del film misurata dopo il trattamento termico, $6.57 \cdot 10^{-6} \text{ 1}/\Omega\text{cm}$, è effettivamente un valore per cui il contatto ohmico non si realizza, così come già visto per il campione N1 appena depositato, che pure aveva un valore di conducibilità simile.

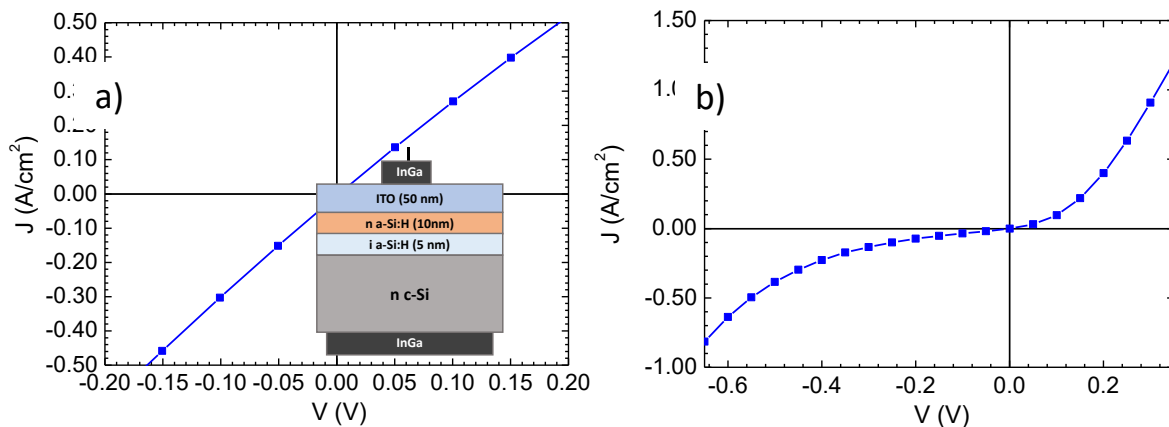


Figura 16. a) Caratteristica I-V di un contatto di base ottenuto impiegando lo strato di n-a-Si:H ottimizzato sulla struttura illustrata. b) Caratteristica della stessa struttura in seguito a trattamento termico.

In conclusione, al termine del lavoro di ottimizzazione appena descritto è stato possibile ottenere nuovamente un contatto ohmico su una struttura n-c-Si/buffer/n-a-Si:H, che può essere efficacemente impiegato per realizzare un contatto di base in dispositivi che non debbano essere sottoposti successivamente a trattamenti termici a temperature maggiori di 200°C, come nel caso di celle con contatti selettivi realizzati con ossidi di metalli di transizione, quale il MoO_x, che si deteriora al di sopra dei 150°C [51].

Una ulteriore esplorazione dei parametri di crescita potrebbe essere condotta sulla base di questo studio variando i flussi di Idrogeno e le potenze RF attorno al punto di massimo individuato.

3 Conclusioni

In questo rapporto è stato compiuto un passo avanti rispetto alla sperimentazione dello scorso anno, con una nuova ottimizzazione degli strati di SiO_x ottenuti via PECVD. In particolare l'incremento della diluizione di Idrogeno ha condotto a miglioramenti nello strato di SiO_x già messo a punto, il quale ha prodotto un valore di tempo di vita efficace massimo di 7.4ms su Silicio di tipo n ed una V_{oc} implicita di 751mV su Silicio di tipo p, in entrambi i casi in seguito a deposizione in temperatura di ITO. La passivazione offerta da questo

materiale è risultata estremamente stabile nel tempo. Inoltre è stato ottenuto un nuovo tipo di SiO_x , di natura più simile ad un Silicio amorfo, ma con una elevata trasparenza e buone capacità di passivazione.

E' stato condotto uno studio esaustivo sul ruolo dell'Ossigeno nel film di SiO_x investigando come un film di Silicio amorfo possa cambiare composizione, struttura e proprietà di passivazione. E' stato quindi definito il ruolo dell'Idrogeno nella passivazione dei wafer di Silicio cristallino, ed il motivo per cui il SiO_x può offrire risultati migliori del Silicio amorfo in determinate condizioni, quali in seguito ad una deposizione di ITO e trattamento termico ad opportuna temperatura.

La validità degli strati di SiO_x ottenuti è stata confermata realizzando una cella solare ad eterogiunzione utilizzandolo come strato di passivazione. Il valore di corrente ottenuto è sufficientemente elevato per una cella prodotta su Silicio non testurizzato, tuttavia la tensione di circuito aperto ed il Fill Factor sono ancora limitati dalla passivazione superficiale offerta a valle dei trattamenti sperimentati dalla cella durante la fabbricazione della stessa. E' stata infatti osservata una metastabilità del SiO_x utilizzato. Una efficienza quantica nettamente migliore nella regione 350-700nm caratterizza le celle prodotte con strati sottili di SiO_x intrinseco e drogato rispetto alla controparte con soli strati di Silicio amorfo.

Proprio il Silicio amorfo è stato oggetto di studio per quanto riguarda il drogaggio di tipo n con Fosfina. E' stata condotta una campagna di ottimizzazione dei parametri di deposizione per migliorare la conducibilità e l'efficacia di drogaggio in questo tipo di Silicio amorfo. Al termine dell'indagine è stato individuato un nuovo set di parametri di deposizione in grado di produrre strati molto sottili di Silicio amorfo con una conducibilità sufficiente per ottenere un contatto di base ohmico su Silicio cristallino di tipo n passivato.

4 Riferimenti bibliografici

- 1] M. Tucci, L. Serenelli, M. Izzi, E. Salza, P. Mangiapane, S. De Iulii, G. de Cesare, D. Caputo, "Heterojunctions for silicon photovoltaics Silicon Based Thin Film Solar Cells", Chapter 9, eISBN: 978-1-60805-518-0, 2013 ISBN: 978-1-60805-456-5 Editor: R. Murri BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS LTD 2013
- 2] M. Tanaka, M. Taguchi, T. Matsuyama, T. Sawada, S. Tsuda, S. Nakano, H. Hanafusa, Y. Kuwano, Development of a New a-Si/c-Si Heterojunction Solar Cells: ACJ-HIT (Artificially Constructed Junction-Heterojunction with Intrinsic Thin Layer), Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1992) 3518–3522, part 1, No. 11
- 3] M. Izzi, M. Tucci, L. Serenelli, P. Mangiapane, M. Della Noce, I. Usatii, E. Esposito, L.V. Mercaldo, P. Delli Veneri, Doped SiO_x emitter layer in amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cell, Applied Physics A 115(2) (2014) 705-712
- 4] S. De Wolf and M. Kondo, Boron doped a-Si:H/c-Si interface passivation: Degradation mechanism Appl. Phys. Lett. 91, 112109 (2007)
- 5] L. Martini, L. Serenelli, L. Imbimbo, F. Menchini, M. Izzi, R. Asquini, M. Tucci, Optimal Thermal Annealing of a-SiO_x Layer Obtained by PECVD for Heterojunction Solar Cell Application 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2016) pag. 651 – 655
- 6] F. Einsele, W. Beyer, U. Rau, Analysis of sub-stoichiometric hydrogenated silicon oxide films for surface passivation of crystalline silicon solar cells, Journal of Applied Physics 112, 054905 (2012)
- 7] A. Bacioğlu, A.O. Kodolbaş, Ö. Öktü, Deposition of highly photoconductive wide band gap a-SiO_x:H thin films at a high temperature without H₂-dilution, In Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 89, Issue 1, 2005, Pages 49-59
- 8] K. Ding, U. Aeberhard, F. Finger, U. Rau, Optimized amorphous silicon oxide buffer layers for silicon heterojunction solar cells with microcrystalline silicon oxide contact layers, J. Appl. Phys. 113, 134501 (2013)
- 9] B. Zhang, Y. Zhang, R. Cong, Y. Li, W. Yu, G. Fu, Superior silicon surface passivation in HIT solar cells by optimizing a-SiO_x:H thin films: A compact intrinsic passivation layer, Solar Energy, Volume 155, 2017, Pages 670-678
- 10] M. Mews, M. Liebhaber, B. Rech, L. Korte, Valence band alignment and hole transport in amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells, Appl. Phys. Lett. 107, 013902 (2015)

- 11] L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, G. de Cesare, M. Tucci, Studio dei processi di passivazione dei wafer di Silicio, Report RdS/PAR2015/290
- 12] D. Das, A.K. Barua, Properties of a-SiO:H films prepared by RF glow discharge, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 60 (2000) 167–179.
- 13] M. Izzi, M. Tucci, L. Serenelli, P. Mangiapane, E. Salza, R. Chierchia, M. Della Noce, I. Usatii, E. Bobeico, L. Lancellotti, L.V. Mercaldo, P. Delli Veneri, TCO Optimization in Si Heterojunction Solar Cells on p-type Wafers with n-SiO_x Emitter, *Energy Procedia* Volume 84, December 2015, Pages 134-140
- 14] L. Serenelli, M. Miliciani, M. Izzi, R. Chierchia, A. Mittiga, M. Tucci, Advances in screen printing metallization for a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells, 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), Denver, CO, (2014) 2528–2532
- 15] B. Demareux, S. De Wolf, A. Descoeurdes, Z.C. Holman, C. Ballif, Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 101, 171604 (2012)
- 16] S.J. Fonash, "Solar Cell Device Physics", Academic press, Inc (London), 1981
- 17] R.A. Street, Hydrogenated amorphous silicon, Cambridge University Press, 1991, cap 7
- 18] M. Tucci, L. Serenelli, S. De Iulii, M. Izzi, G. de Cesare, D. Caputo, Contact Formation on a-Si:H/c-Si Heterostructure Solar Cells, chap. 10 in *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*, by W. van Sark, L. Korte, F. Roca, Springer, 2012
- 19] D.E. Carlson, B.W. Smith, C.W. Magee, P.J. Zanzucchi, The Role of hydrogen in heavily doped amorphous silicon, *Philosophical Magazine B*, 1982, Vol.45, N.1, pag 51-68
- 20] D.G. Ast and M.H. Brodsky, Thickness Dependent Conductivity Of N-Type Hydrogenated Amorphous Silicon, *Journal of Non-Crystalline Solids* 35 & 36 (1980) 611-616
- 21] L. Martini, L. Serenelli, F. Menchini, M. Izzi, R. Asquini, G. de Cesare, D. Caputo, M. Tucci, Comparison between a-SiO_x:H and a-Si:H as Passivation Buffer Layer for Heterojunction Solar Cells, 33rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2017) 2AV.3.30
- 22] W. Kern, The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology, *Journal of the Electrochemical Society* 137 (6) (1990) 1887–1892
- 23] R.A. Sinton, A. Cuevas, M. Stuckings, Quasisteady-state photoconductance, a new method for solar cell characterisation Photovoltaic Specialists Conference, 1996, Conference Record of the Twenty Fifth IEEE, Washington, DC (1996) 457–460
- 24] L. Serenelli, M. Tucci, M. Izzi, R. Chierchia, E. Salza, D. Caputo, G. de Cesare, "Sviluppo di strati sottili di ossido trasparente e conduttivo per applicazione trasparente e conduttivo per alle celle Silicio amorfo / Silicio cristallino ad eterogiunzione applicazione", Report RdS/PAR2014/002 Settembre 2015.
- 25] L. Serenelli, R. Chierchia, M. Izzi, M. Tucci, L. Martini, D. Caputo, R. Asquini, G. de Cesare, Hydrogen plasma and thermal annealing treatments on a-Si:H thin film for c-Si surface passivation, (2014) *Energy Procedia*, 60 (C), pp. 102-108.
- 26] L. Serenelli, M. Izzi, A. Mittiga, M. Tucci, L. Martini, R. Asquini, D. Caputo, G. de Cesare, Evaluation of Hydrogen plasma effect in a-Si:H/c-Si interface by means of Surface Photovoltage measurement and FTIR spectroscopy, 2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), Denver, CO (2014) 1248–1252.
- 27] R.C. Jones: New calculus for the treatment of optical systems. Description and discussion of the calculus, *Journal of the Optical Society of America* 31 Nr. 7, 488-49 (1941)
- 28] K. Ding, U. Aeberhard, V. Smirnov, B. Hollander, F. Finger, U. Rau, Wide gap microcrystalline silicon oxide emitter for a-SiO_x:H/c-Si heterojunction solar cells, *Japanese Journal of Applied Physics* 52 (2013) 122304
- 29] A.H.M. Smets, W.M.M. Kessels, M.C M. van de Sanden, Vacancies and voids in hydrogenated amorphous silicon, *Appl. Phys. Lett.* 82, 1547 (2003).
- 30] L. Serenelli, L. Martini, L. Imbimbo, R. Asquini, F. Menchini, M. Izzi, M. Tucci, Metastability of a-SiO_x:H thin films for c-Si surface passivation, *Applied Surface Science*, Volume 392, 2017, Pages 430-440

- 31] A. Richter, V. Smirnov, A. Lambertz, K. Nomoto, K. Welter, K. Ding, Versatility of doped nanocrystalline silicon oxide for applications in silicon thin-film and heterojunction solar cells, In *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 174, 2018, Pages 196-201
- 32] F. Einsele, W. Beyer, U. Rau, Annealing studies of substoichiometric amorphous SiO_x layers for c-Si surface passivation, *Phys. Status Solidi C* 7, No. 3–4, 1021–1024 (2010)
- 33] M. Tucci, L. Serenelli, Metastability of SiN_x/a-Si:H crystalline silicon surface passivation for PV application, *Thin Solid Films* 516(20) (2008) 6939–6942
- 34] A. Smets, Growth Related Material Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon, Ph.D thesis, Eindhoven University of Technology (2002) chap 2
- 35] D.C. Marra, E. Edelberg, R. Naone, E. Aydil, Silicon Hydride composition of plasma-deposited hydrogenated amorphous and nanocrystalline silicon films and surfaces, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16(6) (1998) 3199–3210
- 36] M. Shinohara, T. Kuwano, Y. Akama, Y. Kimura, M. Niwano, H. Ishida, R. Hatakeyama, Interaction of hydrogen-terminated Si(100), (110), and (111) surfaces with hydrogen plasma investigated by in situ real-time infrared absorption spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21(1) (2003) 25-31
- 37] H. Fujiwara and M. Kondo, Interface structure in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells characterized by optical diagnosis technique, *Proceedings of the 4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-4)*, Waikoloa, Hawaii, USA, pp. 1443-1448 (2006)
- 38] U. Kroll, J. Meier, A. Shah, S. Mikhailov, J. Weber, Hydrogen in amorphous and microcrystalline silicon films prepared by hydrogen dilution, *J. Appl. Phys.* 80 (9), 1996
- 39] H.P. Zhou, D.Y. Wei, S. Xu, S. Q. Xiao, L.X. Xu, S.Y. Huang, Y.N. Guo, S. Khan, M. Xu, Si surface passivation by SiO_x:H films deposited by a low-frequency ICP for solar cell applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 395401
- 40] S. Gerke, H.-W. Becker, D. Rogalla, G. Hahn, R. Job, B. Terheiden, Investigation of Hydrogen Dependent Long-Time Thermal Characteristics of PECV-Deposited Intrinsic Amorphous Layers of Different Morphologies, *Proc. of 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (2014)* 9–12
- 41] S. Vignoli, A. Fontcuberta I. Morral, R. Butté, R. Meaudre, M. Meaudre, Hydrogen related bonding structure in hydrogenated polymorphous and microcrystalline silicon, In *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volumes 299–302, Part 1, 2002
- 42] A.H.M Smets, M.C.M van de Sanden, Relation of the Si-H stretching frequency to the nanostructural Si-H bulk environment, *Physical Review B* 76 (2007) 073202
- 43] E. San Andrés, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Daz, D. Bravo, F. J. López, M. Fernández, W. Bohne, J. Röhrich, B. Selle, I. Sieber, Bonding configuration and density of defects of SiO_xH_y thin films deposited by the electron cyclotron resonance plasma method, *Journal of Applied Physics* 94, 7462 (2003)
- 44] Y. Tsukidate, M. Suemitsu, Infrared Study of SiH₄-Adsorbed Si(100) Surfaces: Observation and Mode Assignment of New Peaks, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 5206 (2001)
- 45] M.Z. Burrows, U.K. Das, R L. Opila, S. De Wolf, R.W. Birkmire, Role of hydrogen bonding environment in a-Si:H films for c-Si surface passivation, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 26(4) (2008) 683–687
- 46] Y.J. Chabal, Chapter 7 in *Fundamental Aspects of Silicon Oxidation*, Springer Series in Materials Science, vol 46, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001
- 47] G.A. Ferguson, D. Aureau, Y. Chabal, K. Raghavachari, Effects of the Local Environment on Si-H Stretching Frequencies for the Mixed Coverage X/H:Si (111) Surface (X = F, Cl, Br, and I), *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 17644–17650
- 48] L.V. Mercaldo, E. Bobeico, I. Usatii, M. Della Noce, L. Lancellotti, L. Serenelli, M. Izzì, M. Tucci, P. Delli Veneri, Potentials of mixed-phase doped layers in p-type Si heterojunction solar cells with ZnO:Al, In *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 169, 2017, Pages 113-121
- 49] M.J. Kerr, A. Cuevas, R.A. Sinton, Generalized analysis of quasi-steady-state and transient decay open circuit voltage measurements, *Journal of Applied Physics*, vol. 91, p. 399, 2002

- 50] D. Caputo, U. Forghieri, and F. Palma, Low-temperature admittance measurement in thin film amorphous silicon structures, *Journal of Applied Physics* 82, 733 (1997)
- 51] Z. Zhang, Y. Xiao, H.-X. Wei, G.-F. Ma, S. Duhm, Y.-Q. Li, J.-X. Tang, Impact of oxygen vacancy on energy-level alignment at MoOx/organic interfaces, *Appl. Phys. Express* 6 (2013) 095701
- 52] D. Caputo, G. de Cesare, F. Palma, M. Tucci, C. Minarini, E. Terzini, Investigation of amorphous silicon compensated materials over a wide range of dopant concentration, *Thin Solid Films* (1997), 269-273
- 53] S. Okamoto, Y. Hishikawa, S. Tsuda, New Interpretation of the Effect of Hydrogen Dilution of Silane on Glow-Discharged Hydrogenated Amorphous Silicon for Stable Solar Cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) p.26
- 54] S.M. de Nicolas, a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells:back side assessment and improvement, Ph.D thesis, Universite Paris-Sud, 2012, available at http://www.theses.fr/2012PA112253/abes/VD2_MARTIN_-_DE_-_NICOLAS_SILVIA_22102012.pdf
- 55] R. Chen, L. Zhang, W. Liu, Z. Wu, F. Meng, Z. Liu, Optimized n-type amorphous silicon window layers via hydrogen dilution for silicon heterojunction solar cells by catalytic chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics* 122, 125110 (2017)
- 56] S. Ben Amor, W. Dimassi, M.A. Tebai and H. Ezzaouia (2012), Effect of the hydrogen flow rate on the structural and optical properties of hydrogenated amorphous silicon thin films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Phys. Status Solidi C*, 9: 2180–2183
- 57] www.esrf.eu/Instrumentation/software/data-analysis/xop2.4

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.