



Ricerca di Sistema elettrico

## Determinazione della funzione lavoro di film sottili da utilizzare in celle ad eterogiunzione a-Si/c-Si

S. Daliento, L. Lancellotti, E. Bobeico, M. Della Noce, P. Delli Veneri

DETERMINAZIONE DELLA FUNZIONE LAVORO DI FILM SOTTILI DA UTILIZZARE IN CELLE AD ETEROGIUNZIONE  
a-Si/c-Si

S. Daliento<sup>1</sup>, L. Lancellotti<sup>2</sup>, E. Bobeico<sup>2</sup>, M. Della Noce<sup>2</sup>, P. Delli Veneri<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Ingegneria Elettrica e delle Tecnologie dell'Informazione dell'Università degli Studi di Napoli  
"Federico II"

<sup>2</sup>ENEA, DTE-DSN-DIN

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico


Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016


Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: B.1.2 Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si

Responsabile del Progetto ENEA: 

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Determinazione della funzione lavoro di film sottili da utilizzare in celle ad eterogiunzione a-Si/c-Si"

Responsabile scientifico ENEA: Laura Lancellotti 

Responsabile scientifico Università Federico II di Napoli: Prof. Santolo Daliento

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLA TECNICA DI MISURA.....	5
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
3.1 AZO-REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE.....	6
3.2 ITO-REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE.....	8
3.3 MoO <sub>x</sub> -REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE.....	8
3.4 GRAFENE-REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE.....	9
4 CONCLUSIONI.....	11
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	12
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	12

## Sommario

Lo sviluppo di celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si ad alta efficienza richiede la caratterizzazione approfondita dei vari strati che compongono il dispositivo, in particolare degli elettrodi realizzati con ossidi trasparenti e conduttori (tipicamente ossido di indio e stagno, ITO, ossido di zinco drogato con alluminio, AZO, o anche film innovativi di grafene). Lo studio affrontato in questa attività ha riguardato la determinazione della funzione lavoro (workfunction, Wf) ossia della distanza tra il livello del vuoto ed il livello di Fermi di tali strati. Per l'effettuazione della misura è stata utilizzata la "Kelvin Probe" (KP), una tecnica non invasiva e non "a contatto" che può essere impiegata per un intervallo esteso di materiali. Le misure effettuate hanno consentito di evidenziare le differenze di Wf nei diversi materiali. Tale caratterizzazione è stata inoltre applicata anche all'MoO<sub>x</sub>, un ossido metallico di transizione, utilizzabile come strato trasportatore di lacune in alternativa ai film sottili di silicio di tipo p tipicamente utilizzati nelle celle.

## 1 Introduzione

In letteratura la funzione lavoro è il parametro fisico che viene definito come il “barometro” delle proprietà ottiche ed elettriche del materiale cui si riferisce. Il controllo della funzione lavoro dei diversi materiali che costituiscono una cella solare ad eterogiunzione rende possibile il corretto allineamento delle bande energetiche nel dispositivo e, di conseguenza, l’ottimizzazione delle prestazioni dello stesso dispositivo. Il lavoro svolto finora sullo sviluppo dei dispositivi ha dato evidenza sperimentale alla necessità di determinare correttamente la funzione lavoro dei singoli strati utilizzati nella cella solare. La funzione lavoro, infatti, varia non solo per i differenti materiali considerati, ma nell’ambito dello stesso materiale essa può essere influenzata anche dai processi di crescita utilizzati, dagli spessori del film, dall’invecchiamento del materiale stesso. E’ necessario, quindi, mettere a confronto le proprietà dei vari materiali, identificando la soluzione ottimale.

Una delle tecniche di misura più indicate per determinare tale parametro è la “Kelvin Probe” (KP), una caratterizzazione non invasiva applicabile ad un intervallo esteso di materiali.

L’attività di ricerca svolta nell’ambito della collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Elettrica e delle Tecnologie dell’Informazione dell’Università degli Studi di Napoli “Federico II” è stata finalizzata allo studio di strati di TCO (Transparent Conductive Oxides) e specificatamente di AZO (Ossido di Zinco drogato Alluminio) e ITO (ossido di indio e stagno) in celle fotovoltaiche ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si. Lo studio è stato effettuato mediante la determinazione della funzione lavoro (Work Function, Wf) di tali strati ottenuta mediante tecnica KP (Kelvin probe). La tecnica KP è stata impiegata anche per la caratterizzazione dell’MoO<sub>x</sub>, un ossido metallico di transizione, in vista della sua possibile applicazione nelle celle ad eterogiunzione come alternativa ai film sottili di silicio di tipo p nel trasporto di lacune. E’ stato inoltre realizzato e caratterizzato, in termini di funzione lavoro, grafene cresciuto con tecnica CVD (deposizione chimica da fase vapore) in riferimento alla possibilità di utilizzare film di grafene ad elevata conducibilità in sostituzione degli strati di TCO.

## 2 Descrizione della tecnica di misura

La tecnica KP misura la Wf di un materiale indirettamente, ossia attraverso il raggiungimento di una condizione di equilibrio e non attraverso l’estrazione degli elettroni.

Nella strumentazione una punta di riferimento, A, e un materiale campione, B, la cui funzione lavoro è incognita, costituiscono le due armature di un condensatore tra le quali è presente un dielettrico (aria). Se tra tali materiali viene realizzato un contatto elettrico esterno i loro livelli di Fermi si allineano e si viene a creare un flusso di elettroni dal materiale a Wf minore a quello a Wf maggiore. Le due superfici si caricano in maniera uguale ed opposta e tra esse si forma un gradiente di potenziale chiamato potenziale di contatto che corrisponde alla differenza tra le funzioni lavoro dei due materiali. Se la punta viene fatta vibrare la capacità varia nel tempo per cui si genera una corrente che dipende dal potenziale di contatto. Applicando una tensione regolabile esterna è possibile annullare tale corrente. Il valore del potenziale esterno per cui la corrente risulta nulla è pari al potenziale di contatto. In questo modo è possibile determinare la differenza di funzione lavoro tra la punta ed il campione. Lo strumento misura, infatti, il potenziale di contatto (contact potential difference, CPD) tra la punta e la superficie del campione. La workfunction del campione  $Wf_{sample}$  si calcola determinando la funzione lavoro della punta,  $Wf_{tip}$ , calibrata utilizzando un campione di riferimento con Wf nota

$$Wf_{tip} = Wf_{sample} - CPD$$
$$Wf_{sample} = Wf_{tip} + CPD$$

Lo strumento utilizzato è il modello SKP5050 della Kelvin Probe Technology. Tale strumento consente sia una determinazione puntuale della Wf superficiale dei materiali che scansioni bidimensionali dei campioni con costruzione di mappe tridimensionali per la valutazione dell’omogeneità della Wf sulle aree di

interesse. Le mappature si possono infatti effettuare su aree fino a  $50 \times 50 \text{ mm}^2$ . Il miglior substrato su cui depositare i film per la misura di  $\phi$  è risultato essere il silicio. La deposizione su vetro ha infatti dato luogo a misure eccessivamente rumorose ed inaffidabili, probabilmente per la minore omogeneità di spessore e di struttura relativamente ai film depositati su tale substrato. Le misure presentate in questo lavoro si riferiranno, quindi, sempre a film depositati su wafer di silicio.



Figura 1. Foto dello strumento SKP5050 per la misura della workfunction dei materiali.

### 3 Descrizione delle attività svolte e risultati

#### 3.1 AZO-realizzazione e caratterizzazione

La deposizione di un film di AZO con spessore pari a 100 nm è stata fatta su wafer di silicio mediante un sistema MRC643 a temperatura ambiente. Il target usato nel processo di RF-sputtering (a frequenza 13.56 MHz) è di ZnO drogato Allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) al 2% del peso.

Il plasma è in argon con pressione di circa 5 mTorr e con potenza del segnale RF di 1000W che corrisponde ad una densità di potenza al target di circa  $2.2 \text{ W/cm}^2$ . Il tasso di crescita del film risulta di circa  $0.8 \text{ nm/s}$ .

Di seguito riportiamo una misura puntuale ripetuta (1000 misure) effettuata al centro della zona del campione ricoperta da AZO.

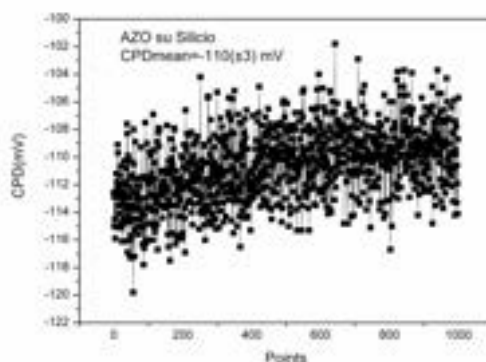


Figura 2. Misura puntuale della CPD di un film di AZO su silicio.

In Figura 3 è presentata, invece, una mappatura della CPD dell'AZO su silicio. Tale mappatura è stata effettuata in modo che la scansione della punta potesse comprendere la zona coperta da AZO e quella non ricoperta. La scansione è stata fatta su un'area pari a  $(1.4 \times 5.4) \text{ cm}^2$  con un passo pari a  $0.286 \text{ mm}$ .

Tra la zona relativa al silicio e quella relativa all'AZO si nota un gradino intermedio dovuto all'ombreggiatura della maschera utilizzata per creare il gradino tra la parte di silicio ricoperta da AZO e quella non ricoperta. Il valore medio della CPD relativo alla zona ricoperta da AZO è pari a  $-80 \pm 10 \text{ mV}$ . La workfunction stimata per questo materiale è quindi pari a  $(4.65-0.08) \text{ eV} = 4.57 \text{ eV}$ .

E' stato riportato che la WF dei film di AZO, è compresa nel range  $3.7-4.9 \text{ eV}$ . In Figura 4 sono rappresentati i valori di Wf riportati in alcuni lavori presenti in letteratura confrontati con il valore ottenuto per i nostri campioni mediante tecnica SKP.

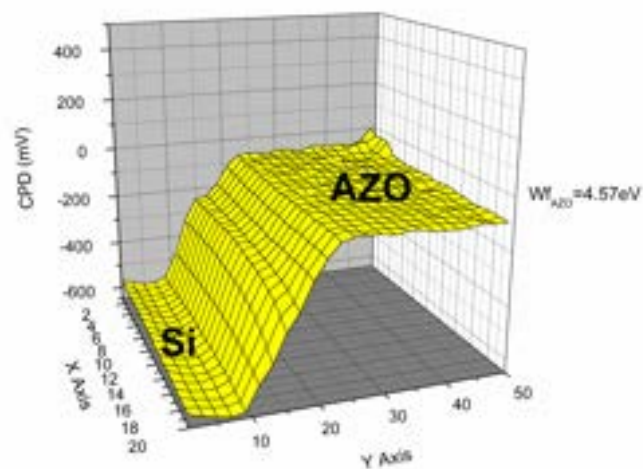


Figura 3. Mappatura di un film di AZO su silicio relativamente ad una zona di dimensioni pari a  $1.4 \times 5.4 \text{ cm}^2$  (passo di scansione pari a  $0.286 \text{ mm}$ ).

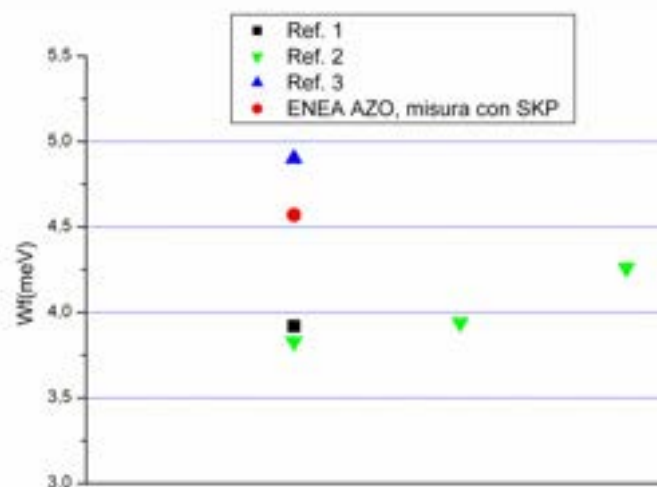
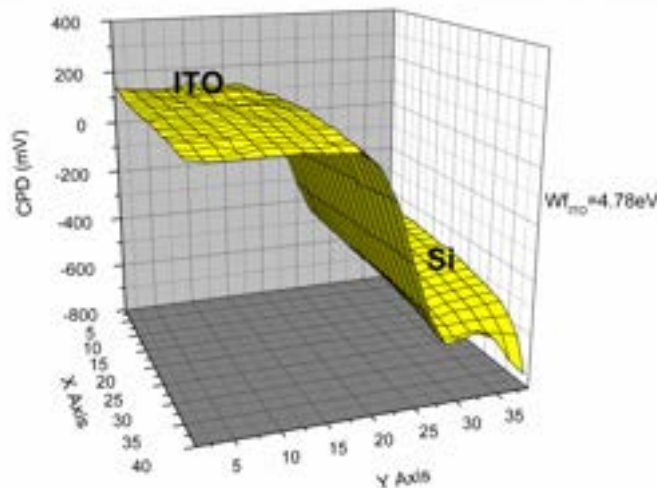


Figura 4. Confronto tra risultati sperimentali riportati in alcuni lavori presenti in letteratura e misura effettuata con lo strumento SKP5050 nel presente lavoro, relativamente a film di AZO.

### 3.2 ITO-realizzazione e caratterizzazione



**Figura 5. Mappatura di un film di ITO su silicio relativamente ad una zona di dimensioni pari a  $1.1 \times 1.1 \text{ cm}^2$  (passo di scansione pari a 0.286 mm).**

La deposizione su wafer di silicio di un film di ITO con spessore di circa 100 nm viene realizzata con sistema MRC643 a temperatura ambiente, per RF-sputtering (a frequenza 13.56 MHz) con target di ITO.

La temperatura sale un po' durante la deposizione (processo esotermico) mantenendosi comunque al di sotto dei 50 °C. Il plasma è in argon con pressione di circa 2.5 mTorr e con potenza del segnale RF di 500W che corrisponde ad una densità di potenza al target di circa  $1.1 \text{ W/cm}^2$ .

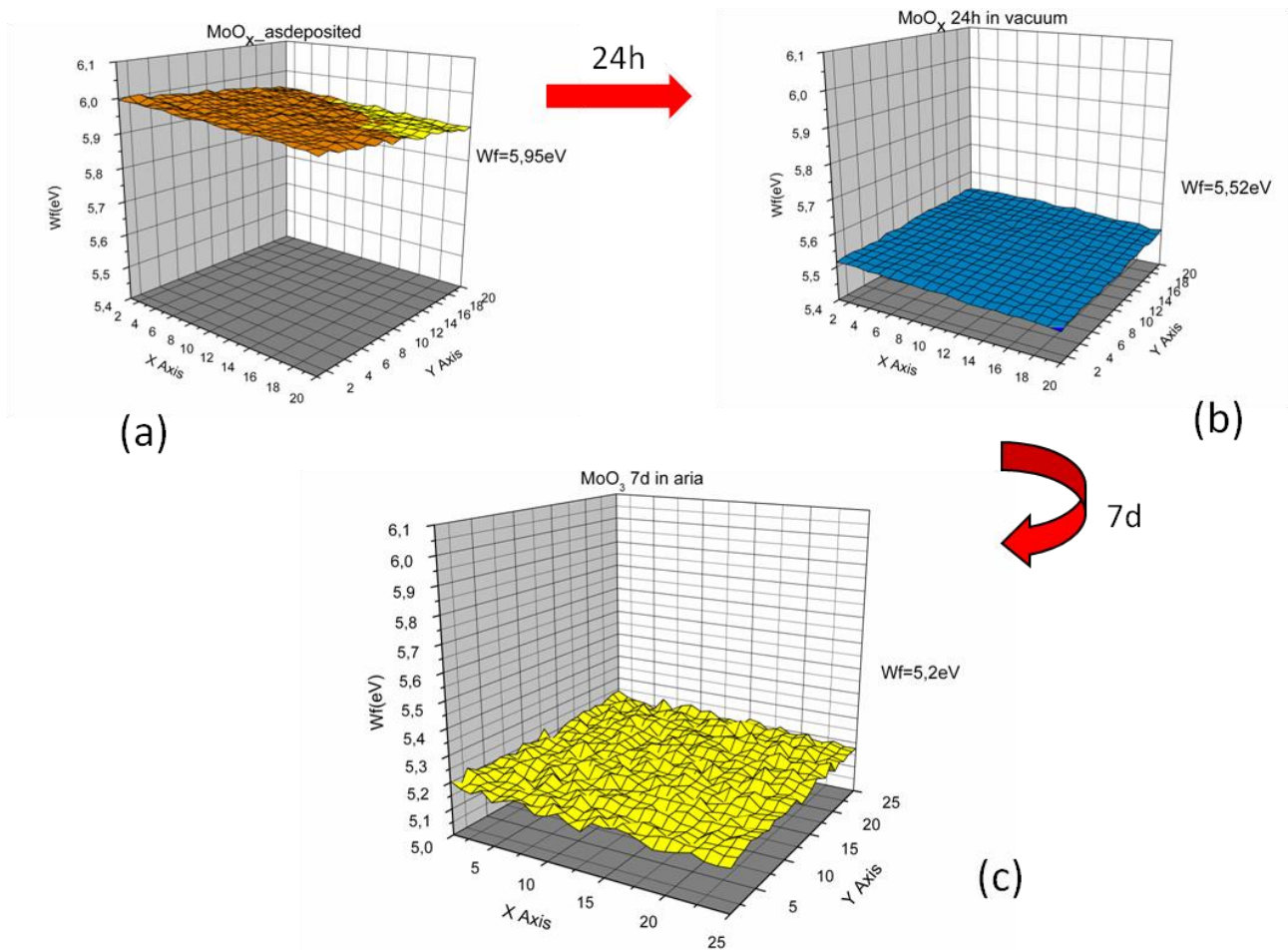
Il tasso di crescita del film risulta di circa 0.5 nm/s.

La mappatura rappresentata in Figura 5 è stata effettuata in modo che la scansione della punta potesse comprendere la zona coperta da ITO e quella non ricoperta. La scansione è stata fatta su un'area pari a  $(1.1 \times 1.1) \text{ cm}^2$  con un passo pari a 0.286 mm. Il valore medio della CPD relativo alla zona ricoperta da ITO è pari a  $128 \pm 9 \text{ mV}$ . La workfunction stimata per questo materiale è quindi pari a  $(4.65 + 0.128) \text{ eV} = 4.78 \text{ eV}$ . Tale risultato è in linea con i valori riportati in letteratura che sono tra 4.72 e 4.81 eV [4].

### 3.3 $\text{MoO}_x$ -realizzazione e caratterizzazione

Nell'ambito di uno studio circa la possibilità di utilizzare ossidi metallici di transizione come strati trasportatori di lacune (in alternativa ai film sottili di silicio di tipo p tipicamente impiegati nelle celle), sono stati realizzati campioni di  $\text{MoO}_x$  su silicio. A tale scopo sono stati depositati film di 250 nm mediante evaporazione termica (effetto Joule) con un rate pari a  $0.5 - 1 \text{ \AA/s}$  utilizzando dischetti di  $\text{MoO}_3$  con un vuoto in camera durante la deposizione pari a  $10^{-7} \text{ mbar}$ .

Il valore della Wf di questo materiale cambia nel tempo fino a stabilizzarsi. Le mappe mostrate in figura presentano sull'asse delle z i valori di Wf ricavati dalle CPD allo scopo di rendere più facile il confronto tra misure effettuate in tempi diversi rispetto alla deposizione. Il passo della scansione è sempre pari a 0.286 mm.



**Figura 6. Mappatura di un film di MoO<sub>x</sub> su silicio (passo di scansione pari a 0.286 mm) effettuata subito dopo la deposizione (a), dopo aver tenuto il campione 24 h sotto vuoto (b) e dopo una settimana di storage all'aria (c).**

La misura effettuata dopo un mese sul campione indica un valore di Wf stabile a 5.2 eV.

Come riportato in letteratura [5,6] i valori di Wf dipendono dallo stato di ossidazione del metallo di transizione. Per MoO<sub>3</sub> è stato riportato un valore pari a 6.2eV, mentre valori più bassi vengono riportati a seconda della stechiometria del materiale.

### 3.4 Grafene-realizzazione e caratterizzazione

Nelle celle ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si l'utilizzo di grafene quale alternativa agli ossidi conduttori trasparenti (TCO) è condizionato dalla possibilità di ottenere grafene con proprietà ottiche (trasparenza ottica nel visibile) e di trasporto (sheet resistance) confrontabili con quelle dei TCO. Il grafene è stato cresciuto su rame con tecnica CVD; il trasferimento del grafene sui substrati e sulle eterostrutture fotovoltaiche è stato effettuato con il metodo dry "thermal tape" dopo aver solubilizzato il rame con ammonio persolfato. Per maggiori dettagli sulla realizzazione dei film di grafene si rimanda al report RdS/PAR2016/050

Le caratterizzazioni in termini di workfunction riportate nel presente lavoro si riferiscono ad un film di grafene costituito da 4 strati. Il valore della CPD mediato sulla zona ricoperta da grafene è pari a  $0 \pm 10$  meV.

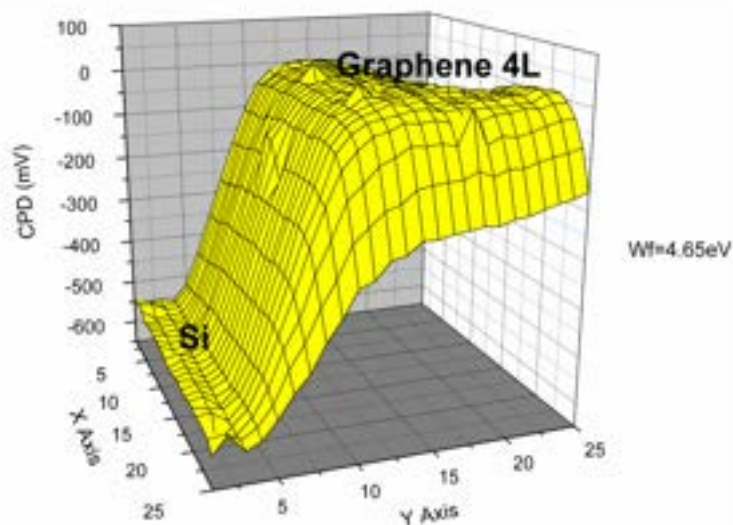


Figura 7. Mappatura di un film di grafene costituito da 4 strati trasferiti su silicio.

Il valore di  $W_f$  per il grafene a quattro strati risulta quindi pari a  $4.65\text{eV}$  in accordo con la ref [7]. Tale valore risulta più elevato rispetto a calcoli teorici effettuati di recente relativamente ad un materiale a 4 strati [8] in quanto il procedimento di etching del rame ha un effetto di doping di tipo p. Lo strumento SKP5050 fornisce anche la possibilità di misurare la “Surface Photovoltage” (SPV). Tale misura consente di analizzare la risposta di un materiale alla variazione di intensità luminosa di una sorgente che fornisce luce bianca. In figura 8 viene mostrata una misura di SPV ottenuta tenendo la punta dello strumento sul grafene. In questo caso il valore massimo di SPV ottenuto, pari a  $600\text{ mV}$ , dà indicazioni circa la  $V_{oc}$  ottenibile in un dispositivo basato sulla giunzione grafene silicio.

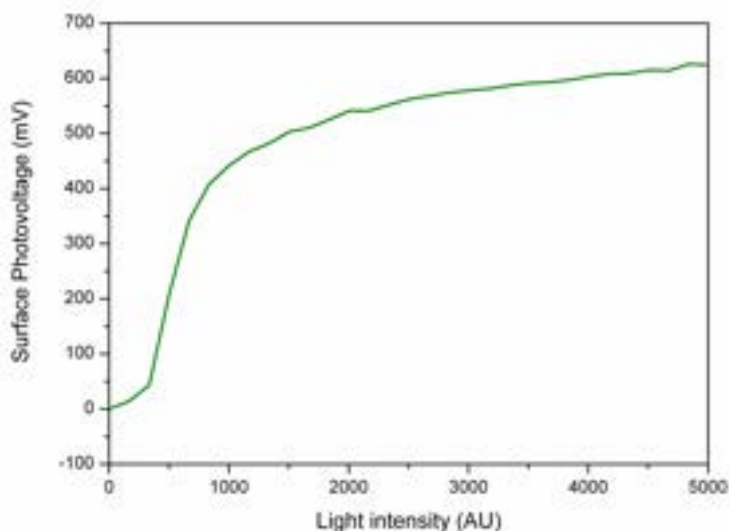


Figura 8. Misura di Surface Photovoltage ottenuta per il campione di grafene a 4 strati su silicio analizzato in Figura 7. La punta della KP è stata, in questo caso, posizionata sul grafene.

**Tabella riassuntiva dei valori di Wf ottenuti per i materiali analizzati nel presente lavoro**

Campione analizzato	CPD (mV)	Wf punta (eV)	Wf campione (eV)
AZO (100 nm)	-80±10	4.65	4.57
ITO(100 nm)	128±9	4.65	4.78
MoO <sub>x</sub> (250 nm) as dep	1298±23	4.65	5.95
MoO <sub>x</sub> (250nm) 24h in vac	870±10	4.65	5.52
MoO <sub>x</sub> (250 nm) 7d in aria	550±10	4.65	5.2
Grafene (4 strati)	0±10	4.65	4.65

## 4 Conclusioni

La tecnica di misura Kelvin Probe ha consentito una valutazione della funzione di lavoro di film di ossidi trasparenti e conduttori come ITO e AZO utilizzati come elettrodi nelle celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si ad alta efficienza e di grafene a quattro strati che viene studiato e testato come alternativa ai TCO classici. Sono stati caratterizzati in tal senso anche strati di MoO<sub>x</sub>, un ossido metallico di transizione utilizzato come alternativa ai film sottili di silicio di tipo p nel trasporto di lacune nelle celle ad eterogiunzione. Per tale materiale è stata evidenziata la dipendenza della funzione lavoro dall'ageing rispetto al tempo della deposizione.

Il lavoro svolto in quest'anno di attività ha consentito principalmente di prendere confidenza con la tecnica di misura e testare ripetibilità e affidabilità dello strumento rispetto alla valutazione della Wf di materiali diversi. Verranno, in seguito, effettuate misure mirate a stabilire la dipendenza della Wf dalle condizioni di deposizione dei materiali allo scopo di avere un controllo maggiore su tale parametro e poter realizzare elettrodi ottimizzati rispetto alle proprietà degli strati di a-Si:H impiegati nelle celle ad eterogiunzione.

## 5 Riferimenti bibliografici

- [1] Hong S J et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7, 4077 (2007).
- [2] Wang W et al., *Appl. Surf. Sci.*, 257, 3884 (2011).
- [3] Park J H et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43, 115101 (2010).
- [4] S.D. Nehate et al., *ECS Transactions*, 77, 1905 (2017).
- [5] L. G. Gerling et al., *Appl. Sci.*, 5, 695 (2015).
- [6] M. Vasilopoulou et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 16178 (2012).
- [7] Ochedowski et al., *Nanotechnology*, 23 (2012).
- [8] O. Leenaerts et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, 29, 035003 (2017).

## 6 Abbreviazioni ed acronimi

a-Si:H silicio amorfo idrogenato

c-Si silicio cristallino

AZO ossido di zinco drogato alluminio, ZnO:Al

ITO ossido di indio e stagno

## APPENDICE

**Curriculum scientifico del gruppo di lavoro:** *Università di Napoli Federico II, Dipartimento di Ingegneria Elettrica e delle Tecnologie dell'Informazione*

Il gruppo di ricerca sui dispositivi e sistemi fotovoltaici, operante presso il Dipartimento di Ingegneria Elettrica e delle tecnologie dell'Informazione e coordinato dal Prof. Santolo Daliento, possiede una consolidata e documentata esperienza sulla modellistica e caratterizzazione dei dispositivi, dei materiali e dei processi per applicazioni fotovoltaiche. Negli anni recenti le attività di ricerca sono state incentrate soprattutto sulla estrazione dei parametri parassiti delle celle solari (con particolare riferimento ai dispositivi a film sottile e multigiunzione), sulla caratterizzazione delle interfacce e sulla modellistica elettrotermica dei dispositivi, nonché sui sistemi di monitoraggio remoto per caratterizzazione outdoor. In tale contesto sono stati sviluppati modelli analitici e numerici che, unitamente a tecniche di caratterizzazione avanzate, hanno consentito di comprendere alcuni dei principali meccanismi di degrado delle prestazioni nei dispositivi fotovoltaici.

Le attività del gruppo sono supportate dalle apparecchiature disponibili in vari laboratori di ricerca, tra cui il laboratorio di optoelettronica (laser, spettrofotometro, termografia lock-in), il laboratorio di caratterizzazione elettrica (probing station, impedance analyzer, criostato ad elio) ed il laboratorio di elettronica di potenza (ambiente di sviluppo hardware D-space). E' inoltre disponibile un campo fotovoltaico di test e diverse facilities tecnologiche, quali forni per trattamenti termici fino a 1000°C (ATV PEO), camera bianca per fotolitografia, macchine per deposizione sputtering e da evaporazione. Il gruppo è inoltre in grado di sviluppare ed autocostruire hardware dedicati all'acquisizione di misure sia sui dispositivi che sui grandi sistemi fotovoltaici. Infine il gruppo dispone di tutti i più avanzati ambienti di sviluppo per la progettazione dei dispositivi elettronici (Sentaurus TCAD, Medici, ATLAS).