



Ricerca di Sistema elettrico

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

*L. Serenelli, M. Tucci, M. Izzi, G. Stracci, P. Mangiapane  
D. Caputo, G. de Cesare*

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

L. Serenelli, D. Caputo, G. de Cesare (Università "Sapienza" di Roma, Dipartimento di Ingegneria Elettrica e delle Tecnologie dell'Informazione)

M. Tucci, M. Izzi, P. Mangiapane, G. Stracci (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di Energia Elettrica e Protezione dell'Ambiente

Progetto B.1.3: Energia elettrica da fonte solare - Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

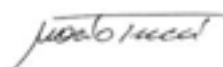
Obiettivo B: Celle a eterogiunzione a-Si/c-Si

Responsabile del Progetto: Dr. Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di strati sottili di ossido trasparente e conduttivo per applicazione alle celle ad eterogiunzione silicio amorfo/ silicio cristallino"

Responsabile scientifico ENEA: Mario Tucci



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

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 OTTIMIZZAZIONE DELLO STRATO DI ITO .....	5
2.2 VERIFICA DI CONSISTENZA DELLA STRUTTURA TCO/EMITTER/BASE.....	7
2.3 ANALISI DEL COMPORTAMENTO DELL'INTERFACCIA TCO/EMITTER .....	9
2.4 VERIFICA DI STABILITÀ DEL CONTATTO TCO/AG SERIGRAFICO.....	10
3 CONCLUSIONI.....	16
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	16
5 APPENDICE .....	18

## Sommario

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

Il lavoro di sperimentazione descritto nel presente rapporto tecnico è stato rivolto alla ricerca delle cause che finora non hanno consentito di ottenere efficienze elevate sui dispositivi ad eterogiunzione. Sono, infatti, stati analizzati in dettaglio alcuni dei possibili punti critici del dispositivo e in alcuni casi sono state eseguite anche delle ottimizzazioni opportune.

## 1 Introduzione

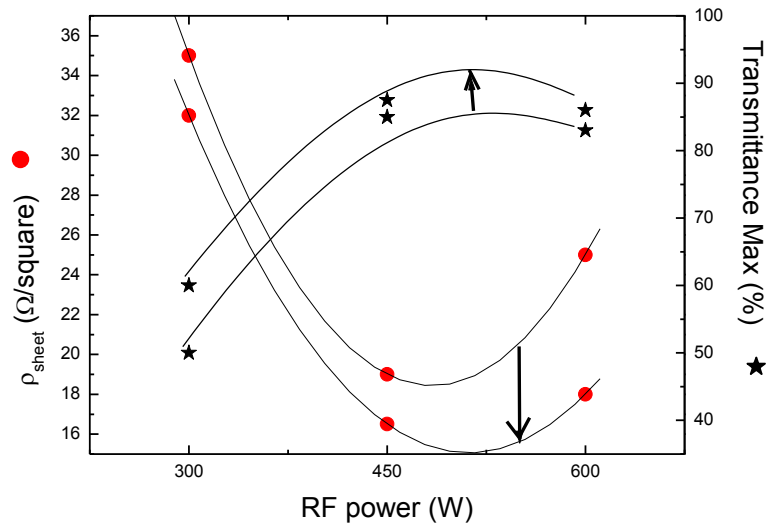
Il lavoro di sperimentazione eseguito in quest'anno è stato rivolto alla ricerca delle cause che finora non hanno consentito di ottenere efficienze elevate sui dispositivi ad eterogiunzione. Sono, infatti, stati analizzati in dettaglio alcuni dei possibili punti critici del dispositivo e in alcuni casi sono state eseguite anche delle successive ottimizzazioni rispetto a quanto proposto nello scorso anno di attività. L'analisi è stata divisa nelle seguenti quattro fasi:

- 1) Ottimizzazione dello strato di ITO con la nuova macchina di deposizione su larga area;
- 2) Verifica di consistenza della struttura TCO/emitter/base;
- 3) Analisi del comportamento dell'interfaccia TCO/emitter;
- 4) Verifica di stabilità del contatto TCO/Ag serigrafico.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

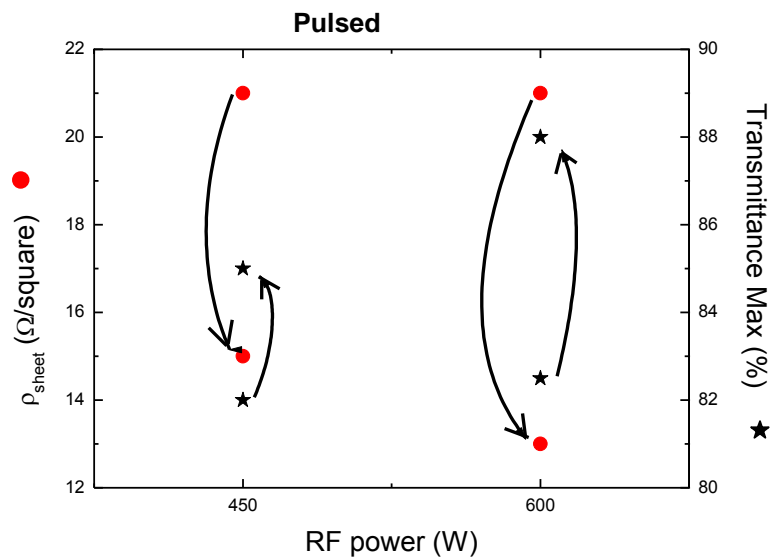
### 2.1 Ottimizzazione dello strato di ITO

In questa fase l'attenzione è stata focalizzata alla realizzazione di film sottili di ITO realizzati mediante un nuovo sistema di sputtering in grado di garantire una maggiore uniformità di spessore di film su larga area. Per ottimizzare le condizioni di processo sono state condotte svariate prove preliminari per fissare le condizioni di deposizione dei film sottili di ITO da utilizzare nelle celle solari ad eterogiunzione. In particolare sono state valutate le proprietà di conducibilità e trasmittanza dei film al variare della potenza applicata al plasma di Ar durante il processo di deposizione via sputtering. I film sottili di ITO sono stati depositati su vetro Corning preventivamente lavato. Tenendo fermi gli altri parametri di deposizione, come: pressione di lavoro:  $8 \times 10^{-4}$  mbar e temperatura nominale del substrato: 250°C (la temperatura a cui realmente si porta il campione è di 2/3 rispetto al valore nominale, in quanto il riscaldamento dello stesso avviene mediante irraggiamento) si è notato che le proprietà di conducibilità e trasmittanza dei campioni sono piuttosto simili per le potenze di 450W e 600W come si evince dal grafico riportato in Figura 2.1 in cui sull'asse delle ordinate di destra sono riportati i valori di trasmittanza percentuale massima ( $T_{max}$ ) mentre sull'asse delle ordinate di sinistra sono riportati i valori di resistività superficiale ( $\rho_{sheet}$ ) misurata mediante metodo delle 4 punte. La differenza fra i valori di  $\rho_{sheet}$  e  $T_{max}$  misurate sui campioni si apprezza maggiormente fra 300 e 450W, mentre si riduce fra 450 e 600W. Viceversa, a seguito di un trattamento termico (*annealing*) a 200°C per 20 minuti i valori sia di  $\rho_{sheet}$  che di  $T_{max}$  diventano sensibilmente diversi ed i campioni depositati a 600W sembrano essere preferibili rispetto a quelli depositati a 450W. Per avere maggiori informazioni a proposito delle proprietà elettriche dei campioni a 600W sono quindi state effettuate delle misure di Hall Mobility per ricavare la concentrazione dei portatori maggioritari (N) e la loro mobilità ( $\mu$ ). Da queste misure si deduce che, a seguito del trattamento termico, mentre N rimane inalterata intorno ad un valore di  $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu$  cresce da 20.7 cm/s a 28 cm/s in modo rilevante da giustificare l'abbassamento della  $\rho_{sheet}$  precedentemente osservato. Inoltre, sempre dopo il trattamento termico, non sono state apprezzate variazioni di spessore del film di ITO. Va ricordato che il trattamento termico è necessario per valutare la stabilità dei film di ITO in quanto, una volta depositato lo strato di ITO sul dispositivo ad eterogiunzione, esso dovrà ancora essere sottoposto a dei cicli termici necessari alla deposizione dei contatti metallici successivi. Quindi, il trattamento termico scelto simula l'insieme dei cicli termici cui il film di ITO sarà necessariamente sottoposto. Un metodo alternativo per trasferire la potenza del segnale RF da applicare al sistema di sputtering in fase di deposizione consiste nell'applicare una modulazione di ampiezza al segnale di potenza RF, al fine di ridurre l'eventuale danneggiamento del substrato durante la fase di sputtering dovuto al bombardamento degli ioni Ar. Questa modulazione consiste in un'onda quadra che per un tempo fissato garantisce la massima potenza applicata e per una parte di tempo inverte leggermente la polarità della scarica.



**Figura 2.1** Valori di  $\rho_{sheet}$  (asse ordinata di sinistra) e  $T_{max}$  (asse ordinata di destra) in funzione della potenza del segnale RF applicato al sistema di sputtering durante la deposizione dei film sottili di ITO. Le frecce in nero rilevano la variazione dei valori a seguito del trattamento termico a 200°C per 20 minuti.

In particolare è stata scelta una frequenza di modulazione di 20Hz con un periodo d'inversione di 8 $\mu$ s, in base alla proficua sperimentazione in precedenza eseguita sui film sottili di AZO. Questa volta quindi si parlerà di regime di potenza impulsato (*Pulsed*). Sono quindi state eseguite delle prove di deposizione al variare della potenza del segnale RF monitorando per ogni campione gli stessi parametri caratteristici ( $\rho_{sheet}$  e  $T_{max}$ ) già osservati in Figura 2.1. Nella Figura 2.2 sono riportati i valori di  $\rho_{sheet}$  (asse ordinata di sinistra) ed i valori di  $T_{max}$  (asse ordinate di destra), al variare della potenza RF applicata. I valori misurati dopo un trattamento termico per 20 min a 200°C, analogamente a quanto visto in precedenza, sono indicati dalle frecce in nero. La potenza RF è stata variata fra 450 e 600W tenendo fissi gli altri parametri di deposizione, come: pressione di lavoro: 8x10<sup>-4</sup>mbar e temperatura nominale del substrato: 250°C. In caso di Pulsed RF la potenza di 450W risulta la più efficace per ottenere bassi valori di ( $\rho_{sheet}$ ) ed elevati valori di trasmittanza massima ( $T_{max}$ ), anche successivamente al trattamento termico. Va notato però che fra queste ultime due condizioni il parametro che varia in modo consistente è il tasso di deposizione del film di ITO. Infatti, a parità di spessore fra i due, il campione realizzato a 450W necessita di un tempo 4/3 maggiore rispetto a quello depositato a 600W. In seguito al trattamento termico il campione realizzato a 600W risulta più conduttivo e trasparente rispetto a quello depositato a 450W. Come ultimo parametro di deposizione è stato variato la pressione di lavoro, aumentandola fino a 5x10<sup>-3</sup> mbar al fine di omogeneizzare meglio la distribuzione di spessore su larga area, ma non si sono ottenuti risultati migliori rispetto alla precedente scelta, quindi si è deciso di mantenere le condizioni di pressione di lavoro già evidenziate. Infine per terminare la sperimentazione volta a caratterizzare lo strato di ITO, esso è stato depositato su un wafer di silicio cristallino di tipo p e resistività 0.3  $\Omega$ cm, al fine di stimarne la funzione lavoro (Workfunction,  $\Phi$ ) mediante misure di capacità eseguite sulla struttura Silicio/ITO che forma una barriera di potenziale ( $V_{bi}$ ) che si oppone al trasporto dei portatori. In tal modo, usando il modello semplificato di Anderson, si può risalire alla  $\Phi$  dello strato di ITO:  $\Phi = \chi_{Si} + E_{gSi} - (V_{bi} + E_a)$ , dove  $\chi$  è l'affinità elettronica del Si (4.05 eV),  $E_a$  l'energia di attivazione di Si tipo p (0.158 eV) ed  $E_{gSi}$  è la gap del silicio (1.124 eV). Il valore della  $\Phi$  misurato subito dopo la deposizione dello strato di ITO è di 4.3 eV, che scende a 4.2 eV in seguito all'annealing descritto. I valori che si ottengono sono quindi più bassi, e quindi più efficaci a formare un'eterogiunzione TCO/n-SiOx/p-c-Si, di quanto ottenuto nella sperimentazione condotta nell'anno precedente ( $\Phi_{ITO} = 4.6$ eV).



**Figura 2.2. Valori di  $\rho_{sheet}$  (asse ordinata di sinistra) e  $T_{max}$  (asse ordinata di destra) in funzione della potenza del segnale RF applicato al sistema di sputtering durante la deposizione dei film sottili di ITO in regime impulsato. Le frecce in nero rilevano la variazione dei valori a seguito del trattamento termico a 200°C per 20 minuti.**

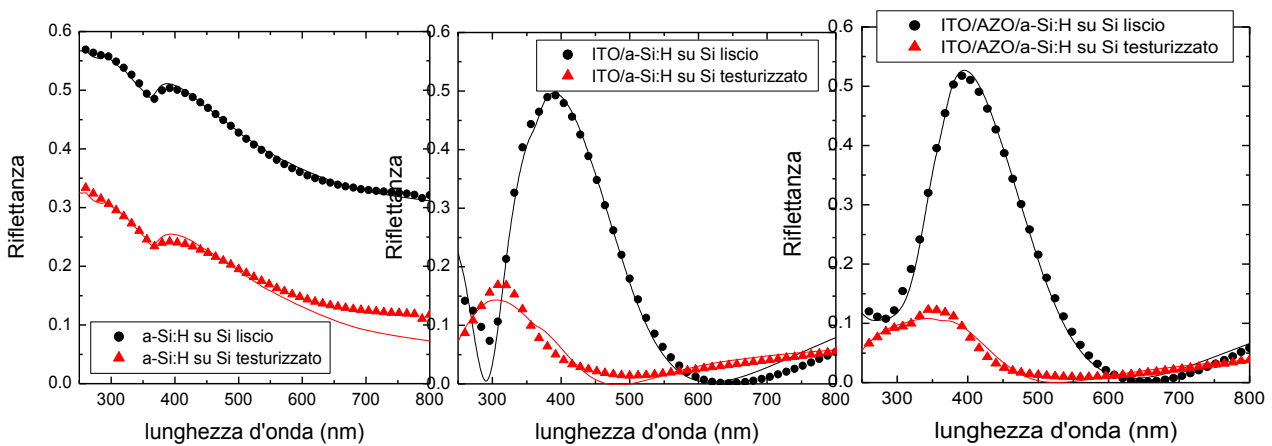
In conclusione, considerando che il regime in continua produce film più trasparenti con conducibilità equiparabile alla deposizione in impulsata, per la deposizione di strati sottili di ITO sono state fissate come segue: Potenza RF 450 W, Pressione di lavoro  $8 \times 10^{-4}$  mbar, Temperatura nominale del substrato 250 °C, il tempo di processo commisurato in base allo spessore desiderato, perché il tasso di deposizione in queste condizioni è di 4 nm/s.

Sebbene le proprietà appena viste dello strato di ITO siano state ottimizzate rispetto a quanto ottenuto negli anni precedenti, lo strato di AZO rimane comunque preferibile per le eterogiunzioni TCO/n-SiO<sub>x</sub>/p-c-Si poiché maggiormente trasparente e con una workfunction ancora inferiore rispetto allo strato di ITO, nonostante la conducibilità non raggiunga ancora i valori ottenibili dallo strato di ITO. Vedremo quindi che la combinazione dei due strati AZO/ITO potrebbe rappresentare una valida scelta per mettere insieme le buone proprietà dei due materiali.

## 2.2 Verifica di consistenza della struttura TCO/emitter/base

In questa fase si vuole verificare che la deposizione di TCO mediante sputtering non influisca negativamente sugli strati di silicio amorfo che ricoprono il silicio cristallino adatti a formare l'eterogiunzione della cella solare in esame. Ovvero si vuole esaminare se la deposizione del film di TCO via sputtering provochi un'indesiderata erosione del film amorfo. Se ciò avvenisse ed in particolare in prossimità delle asperità della superficie del silicio cristallino testurizzato, potrebbe verificarsi una formazione di microshunt fra TCO e substrato di silicio, tali da ridurre fortemente l'efficienza delle celle solari realizzate con la tecnologia delle eterogiunzioni. Questo perché la testurizzazione del silicio cristallino in forme piramidali, sebbene migliori l'assorbimento della radiazione solare incidente sulla cella, può diventare un problema quando le tecniche di deposizione dei film sottili avvengono in plasma attivato da campi elettrici. L'effetto delle punte dei vertici delle piramidi crea una distorsione delle linee di campo elettrico e corrispondentemente una non uniformità della deposizione. Il silicio amorfo e il TCO si depositano per PECVD e per sputtering RF rispettivamente, e quindi i parametri di deposizione ottimizzati su silicio testurizzato possono essere differenti rispetto alle deposizioni su substrati lisci. In particolare in celle solari a eterogiunzione gli spessori dello strato amorfo estremamente sottili possono indurre ulteriori problemi al contatto c-Si/TCO, con formazioni di micro-shunt, fra lo strato di TCO ed il substrato di silicio

crystallino, dovuti alle condizioni di deposizione degli strati amorfi e di TCO. Questi microshunt possono aumentare drasticamente la ricombinazione superficiale in quanto mettono in corto circuito l'eterogiunzione fra silicio amorfo e silicio cristallino, cuore della cella fotovoltaica. A tal fine sono state condotte deposizioni via Sputtering di film sottili di TCO su silicio cristallino ricoperto da strati di silicio amorfo. In particolare sono stati depositati strati di silicio amorfo intrinseco in diluizione di idrogeno dello spessore di circa 15 nm su entrambe le facce di due wafer di silicio, di cui uno testurizzato e uno con superfici lisce. La deposizione è avvenuta in un sistema di deposizione PECVD ad elettrodi piatti paralleli, secondo i seguenti parametri, ottimizzati sulla base di numerosi lavori [1]: SiH<sub>4</sub> (5% in Ar): 120 sccm, H<sub>2</sub>: 12 sccm, RF 13.56MHz: 15 W, P: 750 mTorr, T:250 °C. In seguito alla deposizione di ogni singolo strato è stato applicato un trattamento in plasma d'idrogeno, i cui effetti sono stati rilevati positivi per l'incremento del tempo di vita efficace dei portatori minoritari del wafer [2]: H<sub>2</sub>: 77 sccm, RF 13.56MHz: 25 W, P: 100 mTorr, T:180 °C per 2 minuti. Gli spessori di amorfo ottenuti su silicio sia liscio che testurizzato sono stati valutati per via ottica da misure di riflettanze confrontate con un modello numerico fornito dal software XOP. Essi sono di 14 e 16 nm rispettivamente su silicio liscio e su silicio testurizzato e sono del tutto compatibili con gli spessori in gioco nel dispositivo cella solare ad eterogiunzione. Inoltre le deposizioni di film amorfo sono state effettuate da ambo i lati del wafer di silicio per passarlo completamente in modo simmetrico e consentire una corretta la misura di tempo di vita efficace dei portatori minoritari (*bulk lifetime*) mediante QSSPD (Quasi Steady State Photoconductive Decay). Il tempo di vita efficace dei due campioni è risultato di 170 e 100 μs rispettivamente per il campione liscio e per quello testurizzato. In modo da avere un riscontro preciso e riferirsi sempre allo stesso spessore di amorfo appena misurato, i due wafer di silicio (liscio e testurizzato) ricoperti di amorfo sono stati suddivisi in due parti in modo da avere due parti di uno stesso campione su cui rispettivamente depositare ITO ed AZO/ITO secondo quanto visto in precedenza. In Figura 2.3 sono riportate le riflettanze dei due campioni di eterogiunzione a-Si:H/c-Si testurizzato e liscio prima e dopo la deposizione dei TCO. Per valutare l'eventuale erosione dello strato amorfo a seguito del bombardamento di Ar durante la deposizione di TCO nel sistema di sputtering, si è utilizzato ancora il modello numerico XOP. In particolare le misure di riflettanza delle eterogiunzioni con TCO sono state confrontate con il modello numerico della stessa struttura. Facendo riferimento alla Figura 2.3 si può notare che i punti rappresentano le misure sperimentali, le curve continue si riferiscono alle simulazioni ottenute mediante XOP relativa agli spessori dei singoli strati riportati in Tabella 2.1.



**Figura 2.3. Riflettanze degli strati amorfi su silicio liscio e testurizzato misurate (punti) prima e dopo le deposizioni di TCO. Le curve continue rappresentano le simulazione delle riflettanze ottenute mediante un modello ottico numerico dell'equivalente struttura TCO/a-Si:H/c-Si.**

**Tabella 2.1. Spessori valutati per via ottica dalle misure di riflettanza mediante modello numerico XOP.**

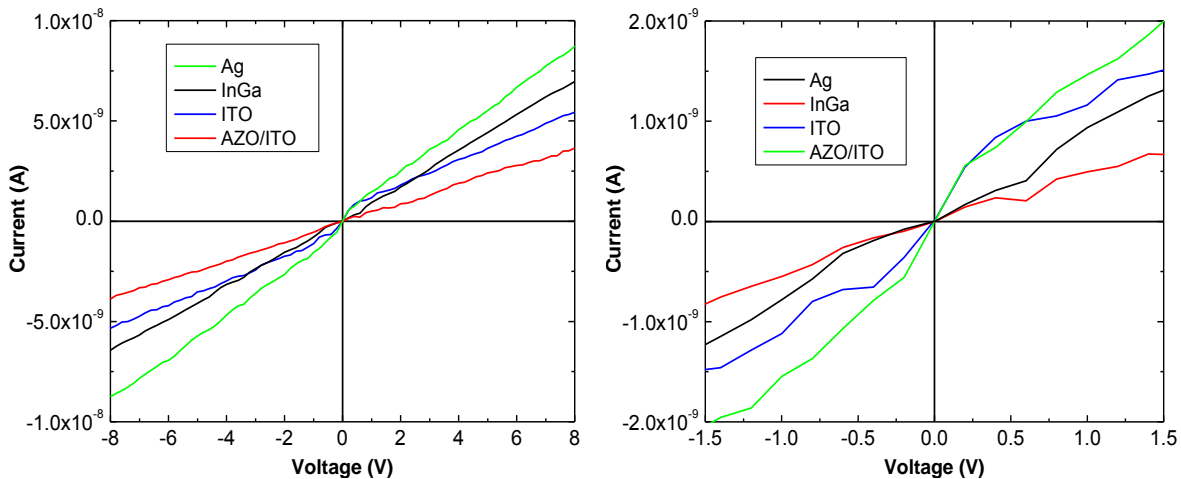
Campione	Substrato c-Si	Spessori (nm)
a-Si:H	liscio	14
	testurizzato	16
ITO/a-Si:H	liscio	86/14
	testurizzato	60/16
ITO/AZO/a-Si:H	liscio	40/47/14
	testurizzato	33/34/16

Dal confronto fra modello numerico e dati sperimentali si ottiene che gli spessori di amorfo non risultano essere stati erosi dalla deposizione di TCO, sia esso ITO oppure AZO/ITO, nemmeno nel caso di substrato testurizzato. Inoltre, per assicurarsi che la deposizione di TCO non abbia rovinato la passivazione della superficie del silicio, ovvero che l'eventuale indesiderato bombardamento ionico non sia giunto fino all'interfaccia a-Si:H/c-Si sfruttando un eventuale percorso di channeling, sono state ripetute le misure di tempo di vita del wafer. Anche i valori di tempo di vita non hanno subito alcuna riduzione, anzi, nel caso di AZO/ITO si è visto che un ulteriore trattamento termico del campione migliora ulteriormente la passivazione della superficie del silicio, restituendo un valore di tempo di vita anche maggiore rispetto al valore misurato prima della deposizione del TCO. Infine sono stati completamente rimossi gli strati di TCO (ITO o AZO/ITO) dai campioni mediante wet etching chimico selettivo in grado di non erodere lo strato amorfo. Sono quindi stati rimisurati gli spessori di amorfo per via ottica in modo da verificare un'eventuale erosione dalla deposizione di TCO. Ebbene gli spessori di amorfo sono risultati del tutto identici a quanto misurato dopo averli depositati su silicio.

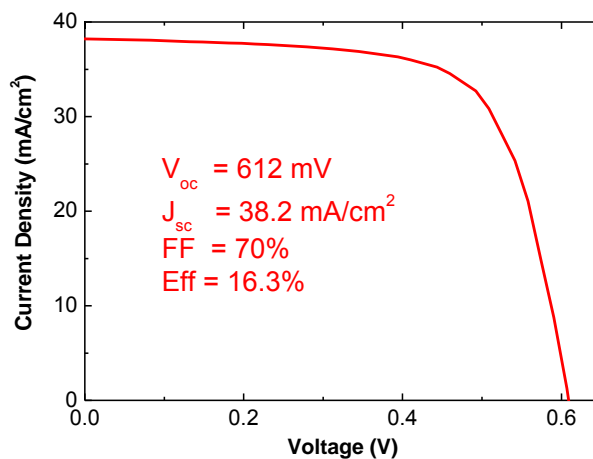
### 2.3 Analisi del comportamento dell'interfaccia TCO/emitter

In questa fase è stato inizialmente condotto uno studio riguardo al contatto formato dai due tipi di TCO visti in precedenza su un emitter amorfo di tipo n, al fine di valutare eventuali formazioni di barriera indesiderata. Per questo motivo è stato depositato uno strato sottile di silicio amorfo di tipo n su vetro, secondo i seguenti parametri:  $\text{SiH}_4 = 40\text{sccm}$ ,  $\text{PH}_3 = 10\text{sccm}$ ,  $P = 300\text{mTorr}$ ,  $P = 5\text{W}$ ,  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $t = 2'$ . Lo strato è stato realizzato dello spessore tipico di un emitter per cella solare ad eterogiunzione, ovvero 15nm in modo da simulare le condizioni reali della cella stessa. L'energia di attivazione di questo materiale è stata misurata mediante misure di corrente-tensione (I-V) in un criostato ad azoto liquido al variare della temperatura tra 200 e 300 K, ed è di 0.25eV. Come ci si aspettava essa è un po' maggiore di quanto misurato su film di n-a-Si:H di spessore superiore a 100nm (0.14eV). Su questo film di n-a-Si sono stati depositati i due TCO, formando due elettrodi di separati da 1.5 mm, che hanno consentito di misurare la caratteristica I-V coplanare del sistema TCO/n-a-Si/TCO per verificare la bontà del contatto ohmico formato, sia appena deposto, sia in seguito all'annealing che il TCO sperimenta durante la metallizzazione per serigrafia in un dryer a nastro alla temperatura di 170 °C per 30 minuti in presenza di aria secca. Per confronto sono stati utilizzati al posto del TCO due diversi metalli: Ag ed InGa. In Figure 3.1 sono riportate le caratteristiche I-V del contatto coplanare per i due TCO e per i metalli. Come ci si aspettava, i due metalli formano un contatto meno resistivo di quanto non avvenga con i TCO, ma in questo caso servono solo per dare un riferimento per vedere di quanto i due TCO in esame si discostino da un buon contatto elettrico. In realtà i contatti elettrici sugli strati amorfi nella struttura della cella finale non possono essere formati direttamente da metalli. Infatti, ad esempio, nel caso del contatto di Ag, dopo un breve trattamento termico si ottiene un peggioramento del contatto elettrico dovuto a diffusione del metallo nel film amorfo. Il contatto fra AZO/ITO ed ITO è invece interessante perché evidenzia che fra ITO ed n-a-Si:H si forma una barriera, piuttosto piccola, ma ben evidente osservando la Figura 2.4 di destra in cui è riportato uno zoom della caratteristica I-V dei contatti elettrici. L'andamento della caratteristica I-V somiglia a quello del

contatto di Ag. Sia Ag che ITO hanno workfunction che non si allineano perfettamente con il livello di Fermi nel n-a-Si:H e quindi tendono a svuotarlo con conseguente formazione di barriera. Quindi soprattutto per basse tensioni, purtroppo quelle di funzionamento della cella solare, il comportamento della giunzione ITO/n-a-Si:H non è perfettamente lineare. Viceversa il contatto ITO/AZO/n-a-Si:H è lineare sempre, ma con un valore di resistenza inferiore rispetto ai metalli visti in precedenza, sebbene si avvicini molto a quanto avviene per il contatto InGa/n-a-Si:H. In questo caso, infatti, InGa e AZO hanno workfunction molto simili: (4-4.1eV). Il trattamento termico successivo, per i campioni di TCO/n-a-Si:H non altera le I-V appena osservate, conferendo un buon grado di stabilità al contatto elettrico. Utilizzando il contatto fra AZO ed n-a-Si:H è stata realizzata una cella ad eterogiunzione di test ed i risultati sono riportati in Figura 2.5.



**Figura 2.4** Confronto fra le caratteristiche I-V misurate fra contatti coplanari su un film di n-a-Si:H rispettivamente di: Ag, InGa, ITO, AZO/ITO. A destra lo zoom delle caratteristiche I-V per tensioni basse.



**Figura 2.5** Caratteristica I-V di una cella con AZO/n-a-Si:H.

## 2.4 Verifica di stabilità del contatto TCO/Ag serigrafico

Le proprietà elettriche ed ottiche dei film di TCO sono state valutate a valle di trattamenti termici (chiamati anche *curing* o *annealing*) di temperatura e durata variabile, per simulare quanto avviene durante il processo di serigrafia che completa la metallizzazione delle celle ad eterogiunzione. Poiché uno dei parametri principali che influenza il fill factor della cella è la resistività specifica di contatto dell'argento

serigrafato sul TCO, sono stati condotti anche degli studi per osservare come si modifica tale parametro in funzione del tipo di pasta utilizzata e del trattamento termico. A tal proposito è stata presa in considerazione la pasta Ag512EI fornita dalla Chimet SpA su specifica richiesta, di cui è stata anche valutata la conducibilità. Inizialmente sono stati condotti degli esperimenti su substrati di ITO con  $\rho_{\text{sheet}}$  di 48  $\Omega/\text{sq}$ . In particolare sono state investigate diverse condizioni di curing della pasta in termini di tempo e temperatura (18-30 minuti, 150-250 °C), in quanto è stato precedentemente osservato che il trattamento termico può influenzare le proprietà di trasporto del TCO al termine del trattamento termico. In particolare i precedenti studi avevano mostrato che l'uso di solo azoto o aria secca (quindi in presenza di ossigeno) nel forno di curing non danno contributi alle proprietà finali dei conduttori di argento, ma possono influire sul TCO: per l'AZO infatti si nota una diminuzione della conducibilità dopo l'annealing, tanto maggiore quanto meno ossigeno è presente, mentre per l'ITO la conducibilità migliora dopo l'annealing, indipendentemente dal gas presente nel forno. Di conseguenza tutti i processi termici sono stati effettuati in presenza di aria secca. La Tabella 2.2 mostra i risultati della caratterizzazione della pasta Ag512EI e dell'ITO da 48  $\Omega/\text{sq}$ . Come già anticipato la resistività di strato dello strato di ITO diminuisce in seguito all'annealing. Si nota in generale che l'aumento di temperatura da 150 a 200 °C produce un valore di resistenza di contatto migliore, meno di  $0.5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Un valore simile è ottenibile applicando una temperatura intermedia, ma per un tempo quasi doppio. La resistività di bulk dell'argento in questa condizione raggiunge un valore minimo di quasi 10  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ . Questo indica che il meccanismo con cui si forma il contatto sullo strato di ITO non è identico a quello che produce la sinterizzazione della polvere di argento nella pasta.

**Tabella 2.2. Misure di TLM per la pasta AG512I su ITO da 48 $\Omega/\text{sq}$ . a diverse condizioni di curing.**

Condizioni di Curing		Misure			
Temp (°C)	Tempo (min)	Inizio	Fine	$\rho_c$ ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\rho$ ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )
		$\rho_{\text{sheet}}$ ( $\Omega/\text{square}$ )	$\rho_{\text{sheet}}$ ( $\Omega/\text{square}$ )		
150	18	48	38	0.55	23.8
200	18	48	38	0.42	19.5
170	30	48	30	0.50	13.8

Nonostante i risultati migliori si ottengano a temperatura di 200°C, è importante notare come temperature quanto più basse possibili siano da preferire nell'ottica delle eterogiunzioni, in quanto spesso gli emitter sono formati a temperature al di sotto di 200°C. Lo studio viene esteso anche su campioni di doppio strato AZO/ITO depositati su eterogiunzioni con emitter di  $\text{SiO}_x$  amorfo, depositando 40 nm di AZO seguiti da 20 nm di ITO, ottenendo una  $\rho_{\text{sheet}}$  finale di 120 $\Omega/\text{sq}$ ; la riflettanza efficace di questo doppio strato su superficie a specchio è del 14.8%, che indica uno strato di ITO troppo spesso, che può essere quindi ulteriormente ridotto per l'applicazione su dispositivi. Al fine di capire meglio l'influenza del tempo di annealing sul contatto è stata scelta la temperatura di 170°, quindi il campione è stato sottoposto ad processi termici successivi della durata di 18 minuti ciascuno, i cui risultati sono riassunti in Tabella 2.3. Si nota un progressivo aumento della resistenza di strato del doppio layer di TCO, ma una contemporanea riduzione della resistenza di contatto, fino al valore finale di 1.67  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , sorprendente nonostante l'elevato valore di  $\rho_{\text{sheet}}$  raggiunto di 230  $\Omega/\text{square}$ . Successivamente è stato investigato un unico trattamento da 58 minuti e quindi un altro da 100. Si nota che effettuare un singolo curing prolungato porta a valori sensibilmente inferiori di  $\rho_c$  (0.66 e 0.21  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) rispetto ad annealing multipli. Il valore di resistività dell'argento invece non si modifica di molto passando da 36 minuti a 100, quindi già 30 minuti a 170°C sono sufficienti per il completo sintering della pasta, mentre la formazione del contatto necessita di più tempo per arrivare a buoni valori. Il principale svantaggio nel sottoporre i campioni a questi annealing prolungati

consiste nella possibilità di modificare lo strato sottile di amorfo che costituisce l'emitter, danneggiandolo a dispetto dei benefici per la resistenza di contatto. Dunque considerando che con 30 minuti si ottiene il completo sintering della polvere contenuta inizialmente nella pasta di Ag, il lavoro di ottimizzazione del contatto Argento/TCO è stato deviato sulle proprietà della pasta per ottenere una stampabilità migliore ed un buon contatto fissando le condizioni per il processo termico a 170°C per 30 minuti, che comunque produce sull'ITO di riferimento del primo test una buona  $\rho_c$ .

**Tabella 2.3. Applicazione della AG512EI al doppio strato AZO/ITO**

Condizione di Curing		Misure			
Temp. (°C)	Tempo (min)	Inizio	Fine	$\rho_c$ (m $\Omega$ ·cm <sup>2</sup> )	$\rho$ (μ $\Omega$ ·cm)
		$\rho_{sheet}$ (Ω/square)	$\rho_{sheet}$ (Ω/square)		
170	18	120	180	4.26	16.5
170	18	180	200	2.35	13.8
170	18	200	230	1.67	
170	58	120	210	0.66	13.2
170	100	120	255	0.21	12.2

Da quanto osservato in questo test si evincono due problematiche fondamentali:

- a) La resistività del TCO, sia AZO, ITO o doppio strato, è alta, cosa che influirebbe negativamente sul Fill Factor delle celle.
- b) La resistenza di contatto della pasta AG512EI è buona, ma necessita di un annealing prolungato per ottenere i risultati migliori; inoltre i finger ottenuti non sono sufficienti come rapporto di aspetto.

Di conseguenza sono state apportate delle modifiche al processo di deposizione dei TCO così da raggiungere resistività più basse, che possano rimanere stabili dopo il processo di annealing. In particolare è stata introdotta la scarica ad impulsi con il magnetron sputtering per l'AZO, evitando così la formazione di micro-archi all'interno della camera di deposizione che possono creare del particellato sui target, peggiorando la qualità dei film depositati [3]. La deposizione in impulsata ha migliorato la qualità strutturale degli strati depositati, così come le proprietà elettriche [4] con una resistività dell'AZO migliorata fino a  $6.7 \cdot 10^{-4}$  Ωcm. Il processo di ottimizzazione della scarica in impulsata ha avuto effetto anche sulla workfunction del materiale, la quale dovrebbe essere uguale o inferiore a 4.1 eV per produrre il miglior contatto possibile con l'emitter n-type di SiO<sub>x</sub>. La workfunction di film di AZO depositati con gas aventi un rapporto di flusso H<sub>2</sub>/[Ar+H<sub>2</sub>] del 4% in DC magnetron sputtering risulta essere 4.36 eV, mentre l'introduzione dell'impulsata porta il valore a 4.15 eV. Dato che in seguito al processo di serigrafia il film di TCO subisce un annealing a 170°C per 30 minuti circa, i film sono stati caratterizzati anche in seguito ad un simile processo termico, come riportato in Tabella 2.4. La resistività non aumenta, come visto in precedenza, mentre la workfunction tende ad abbassarsi lievemente. I nuovi strati ottimizzati di AZO e ITO prodotti con la scarica in impulsata saranno chiamati di seguito AZOb and ITOb. Contemporaneamente sono state apportate delle modifiche alla pasta Ag512EI sulle basi di un lavoro precedentemente svolto [5], introducendo un secondo componente organico che favorisca la stampabilità e l'adesione della pasta al substrato.

**Tabella 2.4. Caratteristiche di strati di AZO depositati con diversi spessori prima e dopo il trattamento termico**

	Film appena depositato			Film dopo trattamento di 30 min a 170°C		
	80	250	520	80	250	520
Spessore (nm)	80	250	520	80	250	520
$\Phi$ (eV)	4.14	4.15	4.13	4.05	4.02	4.06
$\rho_{\text{sheet}}$ ( $\Omega/\text{square}$ )	150	60	25	130	61	25
$\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$

Le due paste sono state confrontate in parallelo sugli stessi substrati (ITO48, ITOB, AZOb e ITOB/AZOb su Siox) stampate con gli stessi parametri e sinterizzate con un annealing da 170 °C per 30 minuti. I valori misurati sono riportati in Tabella 2.5. La nuova pasta mostra valori di  $\rho_c$  più alti rispetto alla Ag512EI su tutti i campioni di TCO, con valori sensibilmente più elevati quando entrambe le paste sono applicate ai nuovi AZOb e ITOB. Si vede in particolare come i nuovi TCO, con maggiore conduttività, la quale anziché aumentare diminuisce dopo l'annealing, non siano evidentemente ben interfacciati con entrambe le paste, con un risultato nettamente peggiore in termini di resistenza di contatto. Anche nel caso di doppio strato il risultato è insoddisfacente. Quello che si nota è che in particolare il nuovo ITO si interfaccia male con l'argento, dato che elevate  $\rho_c$  sono osservabili sia sul corning con ITOB che sul doppio strato, in cui il top è ITOB. Invece sull'AZO si hanno risultati migliori, ma sempre troppo alti. Questo aspetto è interessante nell'ottica di eliminare completamente l'uso dell'ITO dalle celle: se si migliora la conducibilità dell'AZO e contemporaneamente si ottiene una buona  $\rho_c$  ( $< 0.5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ) il lavoro di ottimizzazione sarà arrivato vicino alla meta.

**Tabella 2.5. Misure TLM per le paste serigrafiche Ag512EI e Ag512/1EI su diversi TCO in seguito di trattamenti termici a 170 °C per 30 minuti.**

Substrato	Misure		
	Inizio	Fine	$\rho_c$ ( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )
	$\rho_{\text{sheet}}$ ( $\Omega/\text{square}$ )	$\rho_{\text{sheet}}$ ( $\Omega/\text{square}$ )	
<b>Pasta serigrafica Ag512EI</b>			
ITO 48/corning	48	30	0.50
ITOb 30/corning	30	25	7.62
AZOb 45/corning	45	45	1.85
ITOb/AZOb/SiOx	120	80	12.78
<b>Pasta serigrafica Ag512/1EI</b>			
ITO 48/corning	48	30	0.86
ITOb 30/corning	30	25	13.40
AZOb 45/corning	45	45	2.59
ITOb/AZOb/SiOx	120	80	13.49

**Tabella 2.6. Misure di larghezza ed altezza dei finger, e relativa resistività dopo un trattamento termico a 170°C per 30 minuti.**

pasta	Misure		
	larghezza ( $\mu\text{m}$ )	Altezza ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_c$ ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )
Ag512EI	415	8	13.8
Ag512/EI1	430	16	12.9

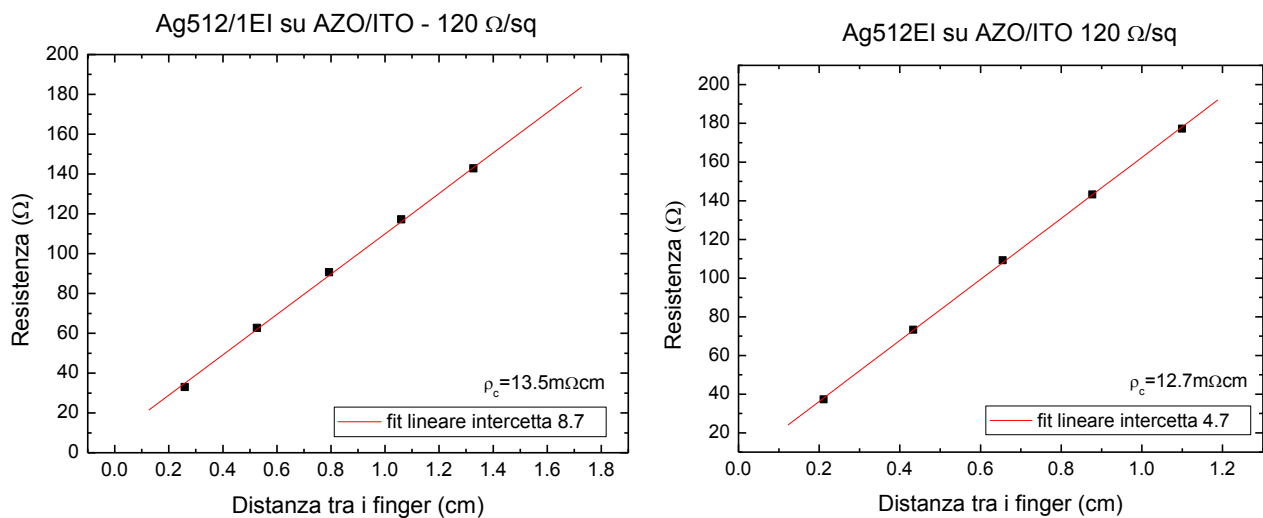
D'altra parte la stampabilità e la conducibilità della nuova pasta sono decisamente migliori, a causa delle migliorie apportate alla parte metallica della pasta, con una nuova granulometria: con la Ag512/1EI si ottengono finger più alti e una resistività più bassa rispetto alla Ag512EI, come riportato nella Tabella 2.6. Tuttavia il fatto che la versione modificata abbia  $\rho_c$  sempre peggiore per tutti i campioni può essere attribuito alla presenza della resina introdotta per modificare la reologia e l'adesione al TCO, la quale può creare una sorta di barriera tra il TCO stesso e l'argento. Quando le due paste sono state applicate alle celle ad etero giunzione con emitter in SiOx e TCO a doppio strato AZO/ITO sono stati ottenuti i risultati riportati in Tabella 2.7.

**Tabella 2.7. Valori di resistività di contatto a confronto tra la AG512EI e la sua versione modificata AG512/1EI.**

pasta	Voc (mV)	Jsc ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF %	Eff %	Rs ( $\Omega\text{cm}^2$ )	Rsh ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	note
Ag512EI	611	29.3	74.2	13.3	2.3	8	AZO/ITO (40+40 nm)
Ag512EI	609	28.6	73.8	12.8	2.8	0.8	AZO/ITO (40+20 nm)
Ag512/1EI	609	27.4	73.6	12.3	3.3	8.3	AZO/ITO (40+20 nm)

Si osserva che il Fill Factor e la resistenza serie sono migliori nel caso di doppio strato con ITO spesso, di resistività  $48 \Omega/\text{sq}$ . Scendendo a 20 nm di ITO la  $\rho_{\text{sheet}}$  sale a  $120 \Omega/\text{sq}$ , con conseguente peggioramento di FF e Rs. A conferma di quanto osservato con le misure TLM i parametri lettrici sono peggiori quando è stata impiegata la pasta Ag512/1EI.

Per una comprensione più accurata delle prestazioni ottenute è stata eseguita la misura di resistenza di contatto mediante TLM direttamente sulla cella, isolandone una striscia della cella di larghezza 6 mm. In questo caso per la misura TLM sono stati rilevati i valori di resistenza tra un finger ed i finger successivi, così da avere dati di resistenza a distanze crescenti, così come illustrato nei grafici di Figura 4.1.



**Figura 2.6. Grafici dei valori di resistenza misurati sui finger di due delle celle ad eterogiunzione con AZO/ITO.**

A conferma di quanto osservato si vede che in seguito all'applicazione delle due paste sul doppio strato di AZO/ITO la resistività specifica di contatto è dell'ordine delle decine di  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , ben al di sopra del limite del  $\text{m}\Omega$ , necessario per il raggiungimento di Fill Factor elevati [6].

Sulla base di questi risultati sono state apportate ulteriori modifiche alla pasta Ag512EI, andando a ridurre la quantità di resina responsabile del peggioramento della  $\rho_c$ , contemporaneamente aumentando e differenziando il contenuto di argento in termini di tipo e granulometria. I risultati sono stati incoraggianti ed hanno aiutato a comprendere ulteriormente i meccanismi con cui ogni modifica influisce sul risultato finale in termini di stampabilità, conducibilità e  $\rho_c$ . L'ultima versione della pasta, AG512/10EI ha una resistività, valutata su molteplici finger stampati per la misura di TLM, molto vicina, seppure superiore alla pasta originale (21.9 vs 17.3  $\mu\Omega\text{cm}$ ). La resistenza di contatto è stata valutata su molteplici substrati. I risultati migliori sono riassunti in Tabella 2.8. Si nota come la versione 10 della pasta abbia migliorato la resistenza di contatto dell'argento con il nuovo strato di ITO fino ad ottenere un valore di resistenza di contatto di 0.15  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Considerata la differente composizione della pasta, che ha al suo interno più solventi e resine, è stato ritenuto opportuno aumentare il tempo del trattamento termico, introducendone un tempo aggiuntivo di 15 minuti, anche per verificare ulteriormente la stabilità dei TCO. La resistività dell'argento, valutata sugli stessi finger, è lievemente migliorata con la 512/10 a 20.9  $\mu\Omega\text{cm}$  rispetto alla 512 che arriva 17  $\mu\Omega\text{cm}$ . Questo conferma quanto osservato nelle prove preliminari, ovvero che trattamenti termici prolungati non hanno un particolare effetto sulla conducibilità, che dopo 30 minuti è già vicina al suo miglior valore. A differenza di quanto osservato nella prova preliminare, ove trattamenti termici prolungati producono un miglioramento nella resistenza di contatto, in questo caso avere un trattamento termico di 45 minuti o di 30 non varia di molto la  $\rho_c$  sull'ITO, mentre sull'AZO può migliorare il contatto del 15%. Successivi trattamenti termici potrebbero ulteriormente migliorare questo aspetto, anche se va di nuovo considerato l'effetto della temperatura sul dispositivo finale.

**Tabella 2.8. Valori di resistività di contatto a confronto tra la Ag51EI2 e la sua versione modificata /10.**

	Valori dopo 30' a 170°C			Valori dopo ulteriori 15' a 170°C		
	Inizio	Fine	$\rho_c$ ( $m\Omega \cdot cm^2$ )	Inizio	Fine	$\rho_c$ ( $m\Omega \cdot cm^2$ )
	$\rho_{sheet}$ ( $\Omega/ square$ )	$\rho_{sheet}$ ( $\Omega/ square$ )		$\rho_{sheet}$ ( $\Omega/ square$ )	$\rho_{sheet}$ ( $\Omega/ square$ )	
<b>Pasta AG512EI</b>						
ITOb38/corning	38	24	0.46	24	23	0.45
ITOb 43/Si	43	43	1.34	43	42	1.39
AZO 150/HJ	150	178	7.62	178	175	6.40
<b>Pasta AG512/10EI</b>						
ITOb38/corning	38	26	0.15	26	24	0.23
ITOb 43/Si	43	42	1.55	42	41	1.39
AZO 150/HJ	150	206	6.81	206	196	5.74

### 3 Conclusioni

In conclusione la sperimentazione effettuata sugli strati di TCO ha conseguito l'ottimizzazione degli strati di ITO ed ITO AZO da applicare nelle celle ad eterogiunzione silicio cristallino / silicio amorfo. In particolare sono state ottimizzate le condizioni di deposizione dello strato di ITO con la nuova macchina di deposizione su larga area ed è stata effettuata una verifica di consistenza della struttura TCO/emitter/base. Inoltre è stata eseguita una dettagliata analisi del comportamento dell'interfaccia TCO/emitter per valutare gli eventuali danneggiamenti prodotti dalla deposizione via sputtering di TCO sugli strati sottili di amorfo sottostanti. Da queste analisi è risultato che il TCO non rovina e non erode il substrato sottostante nemmeno in caso di superfici testurizzate. Infine è stata eseguita Verifica di stabilità del contatto TCO/Ag serigrafico che ha portato alla realizzazione di paste serigrafiche a bassa temperatura di sintering per l'applicazione alle celle solari ad eterogiunzione. In questo ambito si è notato come il contatto fra TCO e pasta serigrafica di Argento sia un punto critico che necessita di ulteriori sviluppi al fine di ridurre la resistenza di contatto che viene a formarsi fra i due materiali in esame. Essa infatti, influisce negativamente sull'efficienza delle celle solari ad eterogiunzione.

### 4 Riferimenti bibliografici

1. L. Martini ; L. Serenelli ; R. Asquini ; D. Caputo ; G. de Cesare ; M. Izzi ; M. Tucci, "Surface photovoltage as a tool to monitor the effect of hydrogen treatment on a-Si:H/c-Si heterojunction", Proc. SPIE 8823, Thin Film Solar Technology V, 88230U (September 11, 2013)
2. L. Serenelli, M. Izzi, M. Tucci, L. Martini, R. Asquini, D. Caputo, G. de Cesare, A. Mittiga, "Evaluation of Hydrogen plasma effect in a-Si:H/c-Si interface by means of Surface Photovoltage measurement and FTIR spectroscopy", work number #368 at IEEE-PVSEC40, in press
3. A Belkind, A Freilich, J Lopez, Z Zhao, W Zhu and K Becker New Journal of Physics 7 (2005) 90
4. R. Chierchia, E. Salza , A. Mittiga, "Improvement of DC sputtered Al:ZnO in Ar/H2 atmosphere" EMRS 2014, in press on Energy Procedia.

5. M. Miliciani, L. Serenelli, M. Izzi, M. Tucci, “Thermosetting/Thermosettable One Component Tandem Designed for Photovoltaic Applications”, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris 2013, pp. 1894 – 1898
6. Marko Marinkovic, “Contact resistance effects in thin film solar cells and thin film transistors”, ph.d thesis ,Jacob University, 2013

## 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.