



Ricerca di Sistema elettrico

Film di MoO_x e WO_x come trasportatori di lacune in celle in silicio e processi di testurizzazione dei wafer di Si

M. L. Addonizio, E. Bobeico, M. Della Noce, L. Fusco, L. Lancellotti,
L. Martino, F. Menchini, L. V. Mercaldo, I. Usatii, L. Verdoliva,
M. Tucci, P. Delli Veneri

FILM DI MoO_x E WO_x COME TRASPORTATORI DI LACUNE IN CELLE IN SILICIO E PROCESSI DI TESTURIZZAZIONE DEI WAFER DI Si

M. L. Addonizio, E. Bobeico, M. Della Noce, L. Fusco, L. Lancellotti, L. Martino, F. Menchini, L. V. Mercaldo, I. Usatii, L. Verdoliva, M. Tucci, P. Delli Veneri
ENEA

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package: Fotovoltaico Piano

Linea di attività: LA2.1 Celle solari ad alta efficienza: Film di MoO_x e WO_x come trasportatori di lacune in celle in silicio e processi di testurizzazione dei wafer di Si

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 STUDIO DI FILM DI WO _x COME STRATI TRASPORTATORI DI LACUNE PER CELLE SOLARI A ETEROGIUNZIONE DI SILICIO.....	6
2.2 SVILUPPO DI CELLE AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO CON EMITTER A BASE DI MoO _x SUL BACK DELLA CELLA A ETEROGIUNZIONE DI SILICIO	11
2.3 SVILUPPO DI PROCESSI DI DRY TEXTURING DI WAFER DI SILICIO DI TIPO N	15
3 CONCLUSIONI.....	23
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	24

Sommario

In questo report sono descritte le attività sullo sviluppo di strati trasportatori di lacune alternativi ai film sottili a base di silicio generalmente utilizzati in celle solari a eterogiunzione di silicio e sullo sviluppo di tecniche dry per la testurizzazione dei wafer di silicio cristallino di tipo n.

Sono stati testati film di ossido di tungsteno e ossido di molibdeno in celle solari, ottenendo risultati promettenti con quest'ultimo materiale che è stato inserito in celle a eterogiunzione di silicio nella configurazione cosiddetta *rear-emitter*, cioè con emitter posizionato sulla parte non illuminata del dispositivo.

Per quanto riguarda lo sviluppo della tecnica Reactive Ion Etch (RIE) per la testurizzazione di wafer di c-Si di tipo n, sono stati ottimizzati i parametri del processo con l'obiettivo di realizzare morfologie superficiali con caratteristiche idonee all'ottenimento di una forte riduzione della riflessione ottica del wafer di silicio ed allo stesso tempo esenti da danneggiamento indotto dai processi RIE.

1 Introduzione

Le celle solari ad eterogiunzione di silicio (Silicon Hetero Junction –SHJ) sono ritenute particolarmente interessanti per lo sviluppo di una tecnologia fotovoltaica (FV) ad alta efficienza con costi contenuti di realizzazione. Al momento con questa architettura di dispositivo è stato ottenuto il record di efficienza in laboratorio per quanto riguarda le celle solari a base di silicio dalla Kaneka (Giappone) che ha misurato un'efficienza del 26,7% su una cella ad eterogiunzione di silicio da 79 cm² con entrambi i contatti realizzati sulla superficie non illuminata del dispositivo [1].

Il processo di fabbricazione di un dispositivo SHJ richiede la realizzazione di uno stack di materiali a film sottile che vengono depositati secondo una determinata sequenza sulle superfici del wafer di silicio cristallino (c-Si). La realizzazione del multistrato avviene mediante: i) deposizione di uno strato molto sottile (circa 5 nm) di film a base di silicio su entrambe le facce del substrato allo scopo di saturare i difetti superficiali, passivando così il wafer, ii) deposizione degli strati trasportatori delle cariche fotogenerate, iii) deposizione su entrambe le superfici del wafer di uno strato trasparente e conduttore ed infine iv) realizzazione dei contatti metallici. Per incrementare la corrente ottenibile dal dispositivo i wafer di silicio vengono sottoposti prima della deposizione dei vari strati ad un preliminare processo di testurizzazione che riduce le perdite per riflessione della luce sulla superficie del wafer e migliora l'intrappolamento della componente della radiazione alle lunghezze d'onda che sono assorbite debolmente dal Si.

In questo rapporto viene descritto il lavoro svolto sullo sviluppo di ossidi di metalli di transizione da utilizzare come possibili contatti selettivi per le lacune e di processi dry per la testurizzazione dei wafer di silicio di tipo n.

Il contatto selettivo per le lacune viene tipicamente realizzato nelle celle ad eterogiunzione di silicio con film sottili a base di silicio drogato di tipo p, depositati mediante tecnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). A seconda dei parametri definiti per il processo di deposizione (miscele di gas, pressione in camera, temperatura, etc.) tali film di silicio possono essere depositati con struttura amorfa o nanocristallina o possono essere ottenute delle leghe, come ad esempio film di ossido di silicio. Vari lavori presenti in letteratura [2-5] riportano i risultati di studi sullo sviluppo di film a base di silicio eseguiti con l'obiettivo di ottenere materiali caratterizzati da alti valori di conducibilità e da alta trasparenza così da contribuire a migliorare i valori rispettivamente di fill factor e corrente di corto circuito dei dispositivi. D'altro canto la ricerca è impegnata sullo studio di alternative agli strati di silicio drogati p con l'obiettivo di migliorare ulteriormente le prestazioni dei dispositivi, valutando anche materiali che non richiedano, per la loro deposizione, l'utilizzo di gas pericolosi, come ad esempio il diborano o il trimetilboro utilizzati per il drogaggio di tipo p dei film di silicio. Vi è in tal senso un crescente interesse verso ossidi metallici come ad esempio l'ossido di molibdeno (MoO_x) e di tungsteno (WO_x) per la realizzazione di contatti selettivi per lacune [6-8]. Tali materiali sono caratterizzati da elevati valori della funzione lavoro e della band gap, potenzialmente utili, quindi, nel concorrere ad una maggior barriera energetica e ad una miglior trasparenza nella regione a lunghezze d'onda corte dello spettro solare. In questo rapporto viene descritto il lavoro sperimentale eseguito per valutare le potenzialità dell'MoO_x e del WO_x quando utilizzati come contatti selettivi di celle SHJ realizzate con wafer di c-Si con drogaggio di tipo n.

Per quanto concerne lo studio del processo di testurizzazione, lo sviluppo di tecniche di testurizzazione di tipo dry [9] ha numerosi vantaggi rispetto alle più consolidate tecniche wet, quali la rimozione di quantità controllate di materiale, attacco su un solo lato del wafer, basso impatto ambientale. L'obiettivo della testurizzazione è di ottenere delle superfici che riducano al minimo la riflettanza ottica e la cui morfologia sia al contempo appropriata per i successivi processi di crescita dei film sottili passivanti [10]. Processi di testurizzazione di wafer di silicio di tipo p sono stati sviluppati nel precedente triennio e alla luce dei risultati ottenuti le attività sono continuate spostandosi dal silicio di tipo p a quello di tipo n per le potenzialità di tale tipologia di wafer di determinare migliori prestazioni sui dispositivi grazie alla migliore qualità cristallina del silicio n dovuta all'assenza di difetti correlati ai legami tra ossigeno e boro dei wafer p e per una maggiore tolleranza del silicio di tipo n alle impurezze metalliche [11-13]. Pertanto l'attività sperimentale ha riguardato lo sviluppo di processi in un sistema Reactive Ion Etching, utilizzando miscele gassose a base di SF₆/O₂, su wafer di silicio di tipo n. Obiettivo della ricerca è stato sia quello di ottenere,

attraverso l'ottimizzazione delle condizioni di processo, morfologie superficiali di tipo random che riducessero al minimo la riflettanza ottica e fossero al contempo appropriate per i successivi processi di passivazione, che valutare l'eventuale danneggiamento, come riportato frequentemente in letteratura[6], delle proprietà elettroniche superficiali del wafer di silicio, indotte dai processi RIE.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Studio di film di WO_x come strati trasportatori di lacune per celle solari a eterogiunzione di silicio

Nel corso dell'ultima annualità dello scorso triennio della ricerca è stato studiato l'ossido di tungsteno non stechiometrico (WO_x) come strato trasportatore di lacune (Hole Transporting Layer - HTL) per celle solari SHJ. I film di WO_x sono stati depositati per sputtering, e le loro caratteristiche sono state messe in relazione ai parametri di crescita. Infine strati di WO_x sono stati inseriti in eterostrutture a base di silicio per valutarne le potenzialità come HTL [14]. Sebbene i film di WO_x così ottenuti presentassero alti valori di trasparenza, le prestazioni delle eterostrutture sono risultate piuttosto deludenti, soprattutto in termini di V_{OC} . L'ipotesi più plausibile per tali scarsi risultati è stata trovata nel danneggiamento dello strato di passivazione di a-SiO_x:H provocato dal processo di sputtering del WO_x . Un ulteriore problema potrebbe essere stato introdotto dal basso valore di work function misurato mediante UPS per il materiale, pari a 4.4 eV. Si è deciso, allora, di studiare film di WO_x cresciuti per evaporazione termica, con l'intento di evitare i danneggiamenti introdotti durante il processo di sputtering.

Prima della realizzazione delle celle solari, ci si è occupati di caratterizzare singoli film di WO_x depositati su vetro. I film di WO_x sono stati cresciuti per evaporazione termica a partire da pellet di WO_3 , ad una pressione base di 10^{-7} mbar e senza riscaldamento intenzionale del substrato.

I film di WO_x realizzati sono stati caratterizzati otticamente con uno spettrofotometro UV-Vis-NIR misurandone riflettanza (R) e trasmittanza (T), mostrate in Fig. 1. L'inserito in Fig. 1 mostra il Tauc plot ricavato con le stesse misure, che permette di valutare un'ampiezza del band gap ottico del materiale pari a circa 3.6 eV. Da misure ellissometriche eseguite sullo stesso campione è stato possibile ricavare l'indice di rifrazione complesso del materiale, le cui componenti n e k sono riportate in Fig. 2. Confrontando il coefficiente di assorbimento del WO_x con quello di un film di silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) (insetto in Fig. 2) si può dedurre che il WO_x è molto meno assorbente del corrispondente film di silicio amorfo, il che lo rende adatto a costituire un HTL molto trasparente.

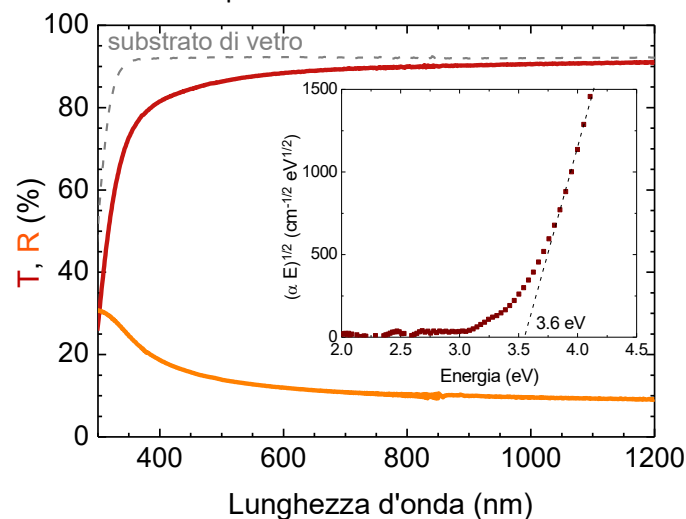


Figura 1. Trasmittanza e riflettanza (T ed R) di un film di WO_x spesso 15 nm cresciuto per evaporazione termica. L'inserito mostra il Tauc plot ricavato dalle stesse misure, da cui si ricava un valore di 3.6 eV per il band gap ottico.

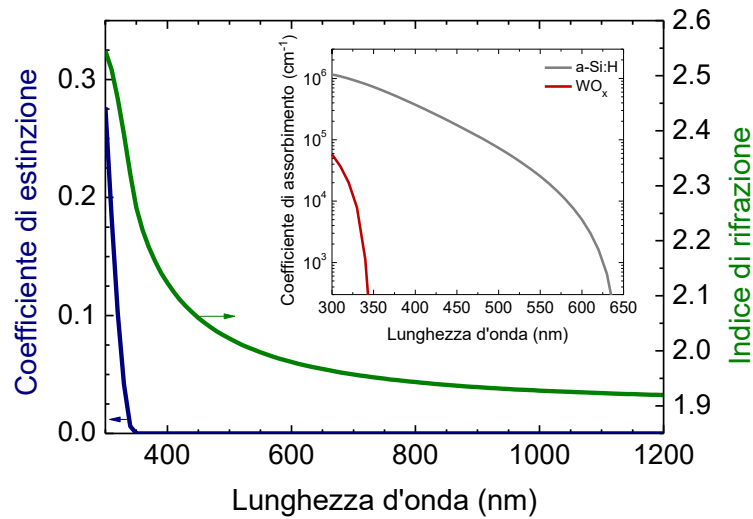


Figura 2. Indice di rifrazione complesso di un film di WO_x cresciuto per evaporazione termica. L'inserto mostra il confronto tra i coefficienti di assorbimento del film di WO_x e di un film di a-Si:H, da cui si deduce che il WO_x è molto più trasparente della controparte in silicio amorfo.

E' stata anche testata la qualità del contatto tra WO_x e ITO su campioni dalla struttura ITO/ WO_x /ITO, misurando la corrente fra i due contatti di ITO al variare della tensione applicata. La Fig. 3 mostra l'andamento lineare delle misure, confermando che il contatto WO_x /ITO è ohmico. Si può valutare una resistività trasversa del WO_x di $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$.

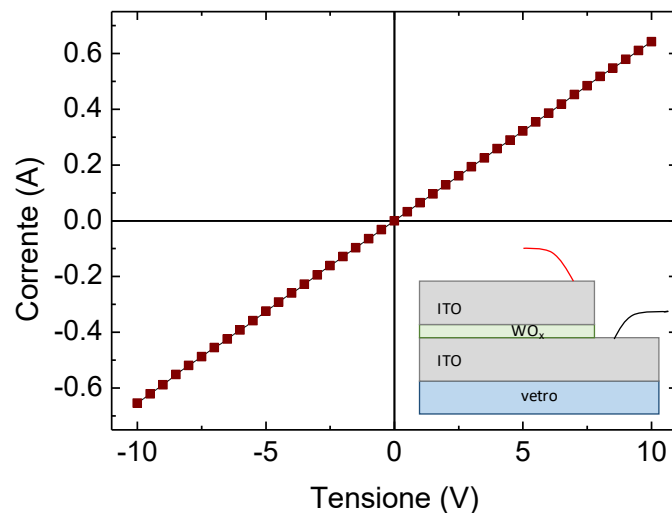


Figura 3. Misure di conducibilità trasversa (si veda l'inserto) di un film di WO_x spesso 15 nm contattato con ITO.

Sono state quindi realizzate e caratterizzate diverse eterostrutture contenenti film di WO_x , il cui window layer è schematizzato in Fig. 4a. Sono stati usati substrati di silicio testurizzato di tipo n e passivati su entrambi i lati con un film di a-SiO_x:H spesso 5.5 nm depositato per PECVD [15]. Il lato frontale della cella è stato completato con il film di WO_x spesso 15 nm coperto da uno strato di ITO spesso 80 nm depositato per sputtering. Il contatto sul retro è stato realizzato con un film di n-a-Si:H spesso 15 nm, cresciuto sullo strato passivante, seguito da uno strato di ITO analogo a quello depositato sul front. Infine una griglia di pasta d'argento è stata depositata sul front della cella per serigrafia e sinterizzata a temperatura molto bassa (80°C).

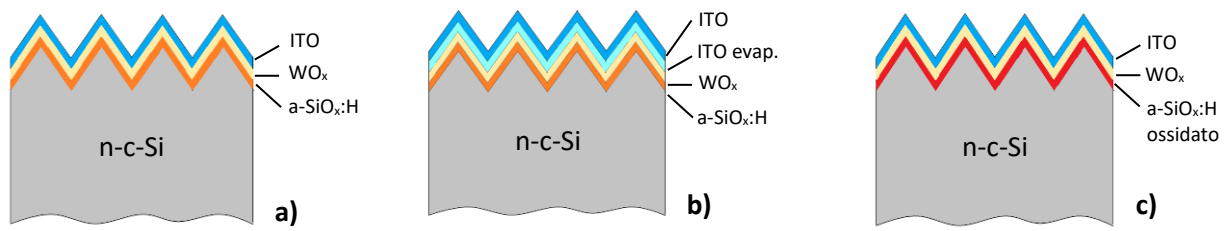


Figura 4. Schemi degli emitter delle strutture realizzate e misurate: (a) struttura “base”, passivata con a-SiO_x:H e completata con un film di WO_x e un film di ITO; (b) struttura “ITO evap.”, in cui rispetto alla precedente si è cresciuto un sottile film di ITO evaporato subito sopra il WO_x; (c) struttura “a-SiO_x:H ossidato”, che differisce dalla “base” per lo strato di passivazione, che è costituito da un film di a-SiO_x:H ossidato. Si legga il testo per maggiori dettagli.

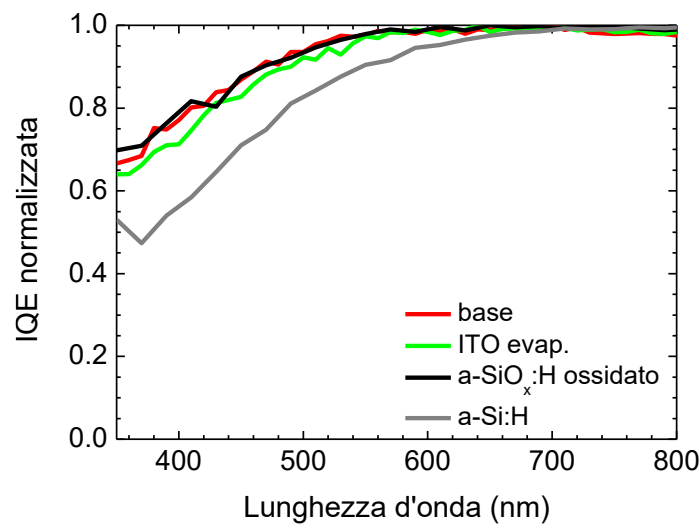


Figura 5. Efficienze quantiche interne delle eterostrutture schematizzate in Fig. 4, insieme a quella di una eterostruttura di riferimento con il window layer in silicio amorfo. È evidente come ognuna delle strutture realizzate con il WO_x sia caratterizzata da una trasparenza maggiore del riferimento.

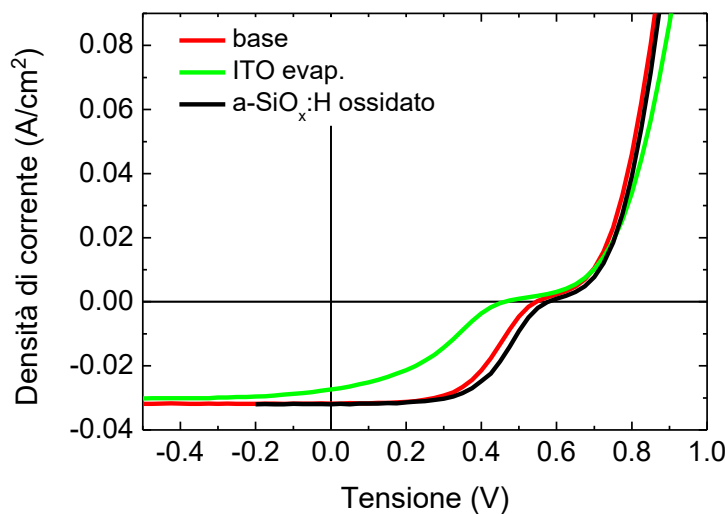


Figura 6. Caratteristiche J-V in luce delle eterostrutture schematizzate in Fig. 4.

In Fig. 5 è riportata l'efficienza quantica interna della struttura “base” schematizzata in Fig. 4a (curva rossa), che ne evidenzia la maggior trasparenza degli strati frontali se paragonata a una struttura simile (curva grigia in Fig. 5) in cui l'emitter sia costituito da un doppio strato di silicio amorfo (a-Si:H/p-a-Si:H) anziché

dal doppio strato a-SiO_x:H/WO_x. Una caratteristica densità di corrente - tensione (J-V) in luce rappresentativa della struttura “base” è riportata in Fig. 6 (curva rossa). Sono stati misurati una V_{OC} di 547 mV, una J_{sc} di 31.7 mA e un fill factor (FF) di 53.9%, per una efficienza del 9.4%, e si osserva la presenza di una evidente s-shape. Questi risultati mostrano, comunque, la fattibilità dell'utilizzo del WO_x come HTL in congiunzione con a-SiO_x:H in una eterostruttura basata su n-c-Si testurizzato.

La evidente s-shape che si osserva nella curva J-V della cella “base” è segno della presenza di un fattore che limita le prestazioni della cella. In letteratura si possono trovare molte ipotesi per spiegare l'origine di tale s-shape nelle caratteristiche J-V di eterogiunzioni su silicio, in particolare anche in eterostrutture contenenti HTL alternativi al silicio amorfo (ossidi di metalli di transizione, TMO). Tra tali ipotesi ci sono:

- a) presenza di difetti alle interfacce dovute alla non ottimale passivazione del substrato di silicio,
- b) problemi di allineamento non ottimale delle bande di energia dovuto a un abbassamento della work function del TMO dopo l'esposizione all'atmosfera [16],
- c) dipendenza dallo spessore dei film che costituiscono il contatto [17],
- d) presenza di una barriera che si oppone al trasporto dei portatori.

Determinare quale o quali tra questi effetti siano effettivamente responsabili del comportamento osservato non è sempre semplice, ma in questo anno di attività si è cercato di esaminare singolarmente alcuni di questi aspetti realizzando diverse celle secondo le strutture illustrate in Fig.4. Si può affermare con sicurezza è che all'interfaccia ITO/WO_x non si ha alcun ostacolo al trasporto dei portatori, visto l'andamento lineare della corrente al contatto mostrato in Fig. 3.

Da esperienze pregresse [18,19] è stato evidenziato come la presenza di un sottile strato di ossido nativo sulla superficie del a-SiO_x:H possa essere causa di s-shape nelle caratteristiche J-V di una cella, e per questo motivo in tutti i campioni realizzati e descritti nel seguito il substrato di c-Si passivato è stato immerso in HF diluito all'1% per rimuovere tale ossido prima della deposizione del WO_x.

Per analizzare l'ipotesi a), legata alla presenza di difetti superficiali, sono stati misurati i lifetime dei substrati passivati usati per realizzare le celle, per determinare la qualità della loro passivazione di partenza. Per il substrato passivato su cui è stata cresciuta la struttura “base” è stato misurato un lifetime di 450 μs, sceso a 220 μs dopo le deposizioni di ITO. Questo effetto dannoso sulla passivazione da strati amorfi è ben noto, ed è causato dal processo di sputtering con cui viene depositato l'ITO. Il livello di passivazione iniziale può essere recuperato parzialmente a seguito di trattamenti termici alla temperatura di 180°C, come usualmente avviene durante il processo di metallizzazione per serigrafia. Tuttavia per le celle in WO_x è stata impiegata una pasta serigrafica a bassissima temperatura di sintering (80°C) per evitare un riscaldamento non intenzionale degli strati di WO_x, e in questo modo non è stato possibile recuperare il livello di passivazione iniziale. Ciò nonostante, il lifetime finale delle celle non è così basso da giustificare da solo la s-shape osservata.

Per capire se l'esposizione all'aria subito dopo la deposizione del WO_x potesse causare un abbassamento della sua workfunction, secondo l'ipotesi b), sono state prodotte celle in cui si è depositato per evaporazione termica un sottile film di ITO subito dopo il film di WO_x (schema in Fig. 4b), senza interrompere il vuoto, in modo da evitare anche la minima esposizione all'atmosfera della superficie libera del film di WO_x. Una caratteristica J-V tipica di questi campioni è riportata in Fig. 6 (curva verde), e da essa si nota che la s-shape non è scomparsa, mentre è stata introdotta una resistenza serie che ha peggiorato le prestazioni globali della cella specialmente in termini di fill factor (V_{OC}=461 eV, J_{sc}=27.3 mA/cm², FF=36.7%). Probabilmente il sottile strato di ITO evaporato è caratterizzato da una resistività molto alta che ha introdotto ulteriori perdite nella struttura. Sebbene da questi risultati non si possa comunque escludere che la barriera sia dovuta ad una bassa workfunction del WO_x, si può tuttavia concludere che l'esposizione del WO_x all'atmosfera non costituisca il problema principale, per cui la protezione dello strato di WO_x mediante un sottile strato di ITO evaporato non è efficace.

Per testare l'ipotesi c) sono stati variati gli spessori degli strati del bilayer a-SiO_x:H/WO_x, poiché è noto che questo parametro influenza le prestazioni del dispositivo [18,19]. Lo spessore del WO_x è stato ridotto a 9 nm con l'intento di assicurare una maggiore raccolta di cariche sull'emitter. Le caratteristiche J-V dei nuovi campioni, non riportate qui, non hanno tuttavia mostrato differenze significative in termini di s-shape, portando alla conclusione che anche l'uso di un film di WO_x più sottile non risolve il problema.

Infine, è stata investigata più in dettaglio l'interfaccia $a\text{-SiO}_x\text{:H}/\text{WO}_x$, dove potrebbe originarsi la barriera indesiderata che porta alla s-shape secondo l'ipotesi d). Per questo scopo sono state realizzate delle immagini TEM della struttura $c\text{-Si}/a\text{-SiO}_x\text{:H}/\text{WO}_x/\text{ITO}$, una delle quali è riportata in Fig. 7, in cui sono bene osservabili le strutture dei materiali e le loro interfacce. L'immagine mostra la struttura cristallina del substrato di $c\text{-Si}$, la natura amorfa del film di $a\text{-SiO}_x\text{:H}$, il film di WO_x caratterizzato da fasi cristalline isolate immerse in una matrice amorfa e il film di ITO sputterato con una struttura cristallina ben ordinata. La caratteristica più interessante visibile nella foto è la regione molto scura in corrispondenza dei primi strati del film di WO_x all'interfaccia con l' $a\text{-SiO}_x\text{:H}$. Una regione scura è associata ad una abbondanza di atomi ad alto numero atomico, ad esempio metalli. La stessa regione, nelle mappe ottenute dall'analisi spettroscopica EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) e non mostrate qui, corrisponde a un impoverimento di ossigeno. Entrambi i dati sembrano suggerire una ossidazione minore dei primi strati di WO_x durante la crescita per evaporazione. Questi primi strati, dal carattere maggiormente metallico, potrebbero avere una work function più vicina a quella del tungsteno metallico (4.5 eV) che a quella del WO_3 (6 eV). Questo strato con basso valore di work function, potrebbe limitare il funzionamento della cella. La presenza di questo strato poco ossidato, e presumibilmente più assorbente del WO_x , potrebbe anche spiegare perché le curve di efficienze quantiche interne mostrate in Fig. 5 non sono così alte come quelle misurate in celle contenenti materiali simili al WO_x come l' MoO_x [18].

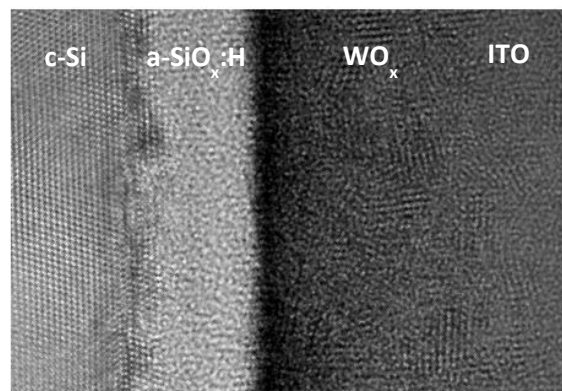


Figura 7. Micrografie TEM di una cella contenente WO_x . La zona scura all'interfaccia $a\text{-SiO}_x\text{:H}/\text{WO}_x$ corrisponde a una zona ricca di metallo, ossia a una carenza di ossigeno, nei primi strati del WO_x .

In letteratura è stato suggerito che la degradazione dello strato di TMO responsabile delle scarse prestazioni della cella potrebbe essere provocata dalla effusione di idrogeno dallo strato passivante di $a\text{-Si:H}$ [6]. Per investigare questa ipotesi sono state realizzate celle in cui la superficie esposta dello strato passivante di $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ fosse molto ossigenata, in modo da evitare presenza di idrogeno all'interfaccia $a\text{-SiO}_x\text{:H}/\text{WO}_x$. La struttura di tali celle è quella schematizzata in Fig. 4c, e la sua tipica caratteristica J-V è riportata in Fig. 6 (curva nera). Non si osserva alcuna riduzione della s-shape, anche se si misura un leggero aumento della V_{OC} , probabilmente legato alla migliore qualità della passivazione. Anche l'efficienza quantica interna della cella (Fig. 5, curva nera) non mostra particolari miglioramenti rispetto alle celle precedentemente studiate. Dalle analisi TEM (non mostrate) delle ultime celle descritte si osserva di nuovo la presenza di una netta zona più scura all'interfaccia $a\text{-SiO}_x\text{:H}/\text{WO}_x$, segno di una scarsità di ossigeno anche nei primi strati del film di WO_x cresciuto su un film di $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ad alta ossidazione superficiale. Ciò non esclude che tale fenomeno potrebbe essere legato a una diffusione di idrogeno dagli strati più profondi del film di $a\text{-SiO}_x\text{:H}$. Sembra, quindi, che la presenza di un primo strato ricco di metallo nel WO_x cresciuto per evaporazione non possa essere evitata diminuendo l'idrogeno sulla superficie del film sottostante, ma sarebbero necessarie ulteriori indagini per verificare se esistano specifiche condizioni di deposizione per cui esso non sia presente.

In conclusione, tutte le eterostrutture realizzate con strati di $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ per la passivazione e film di WO_x come HTL hanno mostrato prestazioni ancora deludenti in termini di efficienza, anche a causa di evidenti s-shape nelle caratteristiche J-V. Anche se sono stati effettuati diversi esperimenti per cercare di

comprendere la causa di tale s-shape, i risultati non hanno portato a conclusioni certe. La presenza di uno strato di WO_x poco ossidato all'interfaccia con l'a-SiO_x:H evidenziato dalle foto TEM sembra essere una delle probabili spiegazioni per le scarse prestazioni delle celle realizzate, ma tuttora non si è trovato il modo di evitare la sua formazione.

2.2 Sviluppo di celle ad eterogiunzione di silicio con emitter a base di MoO_x posto sulla parte posteriore della cella a eterogiunzione di silicio

2.2.1 Confronto tra differenti configurazioni posteriori della cella SHJ

La sperimentazione ha riguardato lo studio dell'architettura di cella SHJ nella quale l'emitter è posto sulla parte posteriore della cella, mentre la parte frontale della cella è stata realizzata con un film di ossido di silicio nanocristallino drogato n con il ruolo di front surface field. Tale architettura può risultare vantaggiosa anche ai fini del suo utilizzo in celle tandem sia per la possibilità di migliorare l'utilizzo della parte IR della radiazione solare, grazie allo spostamento della giunzione n/p sul back del dispositivo che consente l'adozione di un TCO frontale meno conduttivo e quindi con minore assorbimento parassita da elettroni liberi, sia per la maggiore trasparenza della finestra frontale del dispositivo grazie all'utilizzo di film di silicio nanocristallino di tipo n, caratterizzati tipicamente da una fase di nucleazione della componente cristallina molto rapida che consente di ottenere film con buone conducibilità e al contempo caratterizzati da alta trasparenza. Inoltre posizionare l'emitter p sulla parte posteriore del dispositivo può determinare minori costrizioni in termini di proprietà optoelettroniche per tale strato, rendendone meno critica la messa a punto del processo di deposizione e può consentire una maggiore libertà nella scelta del TCO frontale, essendo meno critica l'interfaccia n/TCO rispetto a quella p/TCO. Quindi sono stati programmati degli esperimenti in cui le celle sono state preparate con emitter sulla parte posteriore del dispositivo secondo lo schema di figura 8.

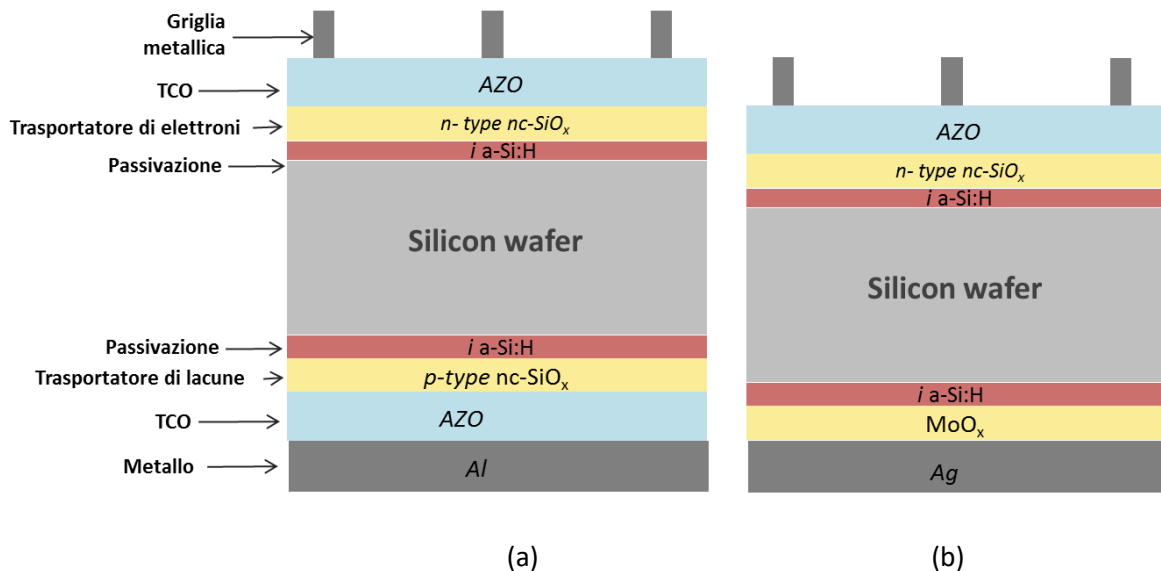


Figura 8. Schema delle celle con differenti emitter sul back: emitter realizzato con un film nanocristallino di SiO_x drogato di tipo p (a) e con un film di ossido di molibdeno (b).

Le celle sono state realizzate a partire da wafer flat di c-Si di tipo n, le cui superfici sono state passivate con uno strato di 5 nm di silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) depositato mediante PECVD con i processi di deposizione già individuati nel precedente triennio. Il contatto selettivo per le lacune (HTL), configurato in modo da stare nella parte posteriore del dispositivo, è stato realizzato utilizzando le due tipologie di materiale messe a punto nel precedente triennio [20,21]: un film di ossido di molibdeno (MoO_x) di spessore

pari a 10 nm depositato mediante un processo di evaporazione termica e un film di ossido di silicio nanocristallino drogato p (p-type nc-SiO_x) di spessore pari a 20 nm depositato per PECVD. Nel caso di utilizzo dell'ossido di molibdeno (Fig. 8b) non è stato utilizzato un film di AZO tra l'MoO_x ed il contatto metallico, uno strato di 500 nm di Ag evaporato termicamente, con l'obiettivo di evitare che il film di MoO_x nella fase di trasferimento al sistema di sputtering, dove avviene la deposizione del film di AZO, entri in contatto con l'aria. E' noto, infatti, che l'esposizione dell'MoO_x all'aria determina una modifica delle proprietà del materiale che può inficiare le prestazioni finali del dispositivo. Inoltre in una prospettiva industriale l'eliminazione dello strato di TCO sul back della cella potrebbe comportare una semplificazione del processo di realizzazione del dispositivo. Per quanto riguarda lo strato drogato n utilizzato sulla parte frontale della cella (front surface field), nei primi esperimenti è stato utilizzato uno strato di ossido di silicio nanocristallino di spessore pari a 20 nm messo a punto per l'architettura di cella con emitter sul front dove, essendo lo strato drogato n posto sul back della cella, è meno stringente la richiesta in termini di trasparenza del materiale. I film di AZO realizzati sia sulla parte posteriore che frontale del dispositivo sono stati depositati per sputtering con uno spessore pari a circa 80 nm.

Dall'analisi dei parametri fotovoltaici delle celle con le due differenti configurazioni posteriori di figura 8 si vede che esse sono caratterizzate da valori molto simili della corrente di corto circuito e della tensione di circuito aperto, mentre un più alto fill factor è stato valutato per la cella con l'MoO_x. Complessivamente, quindi, l'utilizzo dell'MoO_x come strato selettivo per le lacune utilizzato nel dispositivo con una configurazione semplificata (nessun TCO è applicato prima del contatto metallico) ha consentito di ottenere una migliore efficienza di conversione (17.2%) rispetto a quanto valutato per la cella con la configurazione posteriore p-nc-SiO_x/AZO/metallo (efficienza pari al 16.6%). Inoltre dal confronto tra le efficienze quantiche interne misurate sulle due celle e riportato in figura 9 è evidente una risposta migliore nella regione IR dello spettro per la cella con MoO_x che dà evidenza di un miglior management ottico nella cella con la configurazione posteriore MoO_x/Ag.

Tabella 1. Confronto tra i parametri fotovoltaici di celle solari SHJ realizzate secondo le architetture di figura 8 con differenti strati collettori per le lacune (emitter posteriore).

Collettore di lacune	Rear AZO	FF (%)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	Efficienza (%)
p-nc-SiO _x	Yes	71.1	34.5	678	16.6
MoO _x	No	73.5	34.4	681	17.2

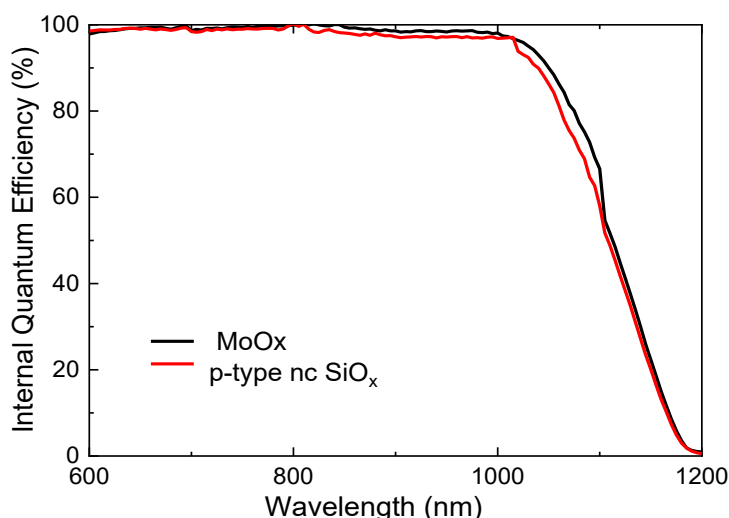


Figura 9. Confronto tra le misure di efficienza quantica interna (IQE) di celle solari SHJ realizzate secondo le architetture di figura 8 con differenti strati collettori per le lacune (emitter posteriore).

2.2.2 Studio del contatto frontale della cella SHJ con emitter posteriore in MoO_x

Sulla base dei risultati della precedente sezione si è deciso di fissare come configurazione posteriore del dispositivo quella di figura 8b ed è stato variato il contatto frontale della cella. Il lavoro ha avuto lo scopo di ottimizzare lo strato raccogliatore di elettroni, costituito da n-type nc-SiO_x, in termini di spessore, conducibilità e proprietà ottiche, tenendo conto che le varie proprietà del materiale non sono tra loro indipendenti, in vista di un possibile guadagno di tipo ottico e quindi di corrente fotogenerata. Abbiamo soprattutto indagato la possibilità, nella configurazione adottata di cella tipo rear-emitter, di ridurre la conducibilità del collettore di elettroni o ridurre il suo spessore, a fronte di un guadagno ottico. Innanzitutto è stato depositato uno strato meno conduttivo di quello utilizzato nell'esperimento precedente, riducendo il valore della pressione in camera durante il processo di deposizione da 3.5 Torr (campione denominato N1) a 3 Torr (campione N2), mentre gli altri parametri di processo sono rimasti invariati ($\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 0.02$, $\text{CO}_2/\text{SiH}_4 = 1$, $\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 0.005$, $T = 150^\circ\text{C}$). La riduzione della pressione può comportare, a parità di CO_2 utilizzata nella miscela di gas nonché di tutti gli altri parametri di processo, la crescita di materiale caratterizzato da una differente composizione strutturale, intesa come rapporto tra fase cristallina e tessuto amorfo, ed in particolare a più bassa pressione, il materiale può avere una maggiore percentuale di fase amorfa e può essere caratterizzato da un maggiore contenuto di atomi di ossigeno come riportato in [22]. Questi effetti possono determinare la riduzione della conducibilità del materiale, causata da un meno efficiente drogaggio della fase amorfa rispetto a quella cristallina, e l'innalzamento della gap ottica del materiale grazie alla maggiore inclusione di atomi di ossigeno. Tale ipotesi è stata confermata dalle caratterizzazioni optoelettroniche eseguite sui film N1 e N2 depositati su vetro con spessore pari a circa 30 nm (tabella 2). Depositando il materiale alla pressione di 3 Torr, si osserva una riduzione della conducibilità σ di circa due ordini di grandezza, mentre l'energia di gap ottica estratta da misure ellissometriche aumenta da 1.86 eV a 2.22 eV.

Tabella 2. Valori della conducibilità e della energia di gap misurata sui due strati drogati n di silicio nanocristallino depositati a differente pressione.

<i>n-type nc-SiO_x:H</i>	Pressione (Torr)	σ (S/cm ⁻¹)	Eg (eV)
N1	3.5	2×10^{-1}	1.86
N2	3	2.2×10^{-3}	2.22

In figura 10 sono mostrate le costanti ottiche, indice di rifrazione n e coefficiente di estinzione k , ricavati da misure ellissometriche per i campioni N1 e N2 e per confronto sono anche riportate le curve di n e k di un tipico film sottile di silicio microcristallino. Per entrambi i campioni si nota una riduzione sia di n che di k determinata dall'introduzione di atomi di ossigeno nel tessuto del materiale. Il campione N2, cresciuto a più bassa pressione (3 Torr), risulta avere valori più bassi sia di k che di n ed è quindi caratterizzato da una maggiore trasparenza.

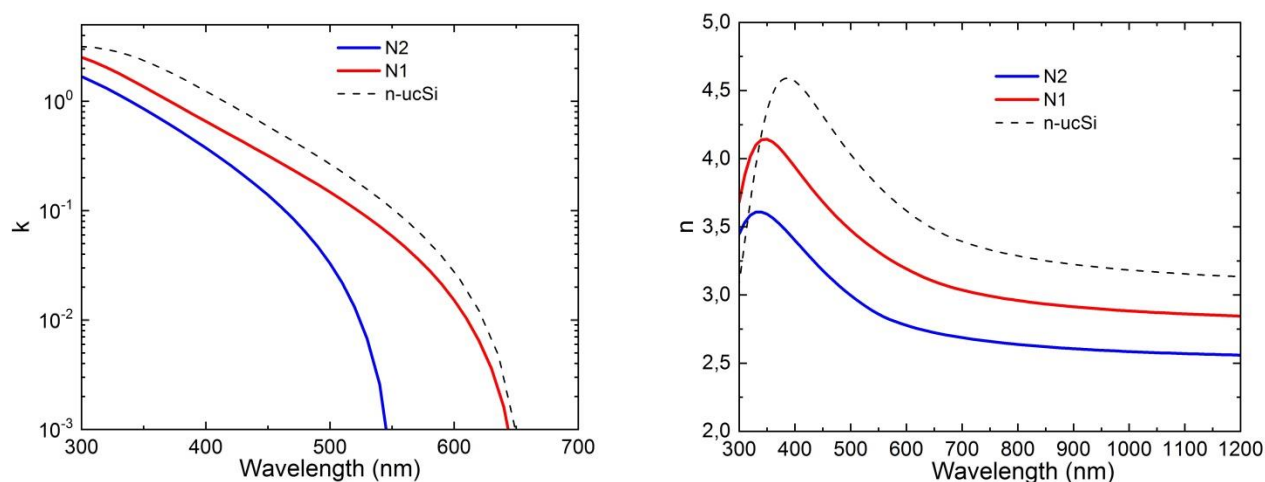


Figura 10. Spettro del coefficiente di estinzione (a) e dell'indice di rifrazione (b) per i campioni N1, N2. Per confronto sono riportate anche le curve valutate su un film sottile di silicio microcristallino.

Sono stati, quindi, preparati differenti dispositivi con la configurazione posteriore MoO_x/Ag , considerando differenti strati n per il contatto frontale. In particolare è stato ridotto lo spessore del film N1 da 20 nm, valore tipicamente utilizzato per i nostri esperimenti, a 10 nm ed è stata realizzata una cella con 20 nm del film N2, film più trasparente e meno conduttivo.

La tabella 3 riporta i parametri fotovoltaici delle celle solari realizzate con i differenti contatti frontali. Utilizzando uno strato drogato di tipo n meno conduttivo (N2-20 vs N1-20) o più sottile (N1-10 vs. N1-20), si osserva una riduzione del FF, mentre l'effetto benefico della migliore trasparenza di questi strati "finestra" non è evidente dalla J_{sc} . Questo è probabilmente dovuto allo spessore dello strato antiriflesso di AZO, fissato a 80 nm, che dovrebbe essere, invece, diversamente ottimizzato per i differenti strati n-doped sottostanti. La significativa riduzione delle perdite per assorbimento ottenibili con uno strato n-nc- $\text{SiO}_x\text{:H}$ meno conduttivo (N2-20) o più sottile (N1-10) per lunghezze d'onda minori di 600 nm è invece evidente dagli spettri di IQE mostrati in figura 10. La IQE, infatti, escludendo le perdite legate alla luce riflessa dalla cella, permette di evidenziare le perdite dovute all'assorbimento o a deficienze nella raccolta di cariche nelle varie regioni dello spettro solare. Dalla figura 10 si notano, per $\lambda < 600$ nm, valori di IQE maggiori per le celle solari con strato drogato n più sottile o meno conduttivo dovuti alla maggiore trasparenza di tali strati in entrambi i casi. I valori di IQE leggermente più bassi rilevati per le stesse celle nella regione spettrale 600 - 1000 nm sono probabilmente legati ad una raccolta delle cariche fotogenerate meno buona rispetto alla cella N1-20, come d'altronde testimoniato anche dai valori di FF dei dispositivi (tabella 3). Comunque in tutti i casi si ottengono delle prestazioni accettabili per i dispositivi e, inoltre, vale la pena sottolineare che il guadagno in termini ottici ottenibili sui dispositivi applicando strati drogati n più trasparenti potrebbe risultare molto interessante per le celle tandem dove le correnti in gioco sono più basse e quindi possono risultare meno critici gli effetti di resistenza serie introdotta da strati meno conduttivi. Saranno, comunque, esplorate possibili strade per migliorare interamente le prestazioni delle celle SHJ realizzate con contatto frontale più trasparente, promuovendo la crescita della fase nanocristallina nei film di ossido di silicio anche in condizioni meno favorevoli mediante opportuni trattamenti della superficie prima della crescita dello strato n oppure considerando uno strato n composto da almeno due strati dei quali il primo agisca come *seed-layer* per la crescita del secondo strato.

Tabella 3: Confronto tra i parametri fotovoltaici di celle solari SHJ realizzate con differente contatto frontale.

<i>n-type nc-SiO_x:H</i>	<i>Layer properties</i>			<i>Solar cell parameters</i>		
	Thickness (nm)	σ (S/cm)	E_g (eV)	FF (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)
N1-20	20	2.0×10^{-1}	1.86	73.5	34.4	681
N2-20	20	2.2×10^{-3}	2.22	62.6	34.5	672
N1-10	10	2.0×10^{-1}	1.86	66.5	34.3	681

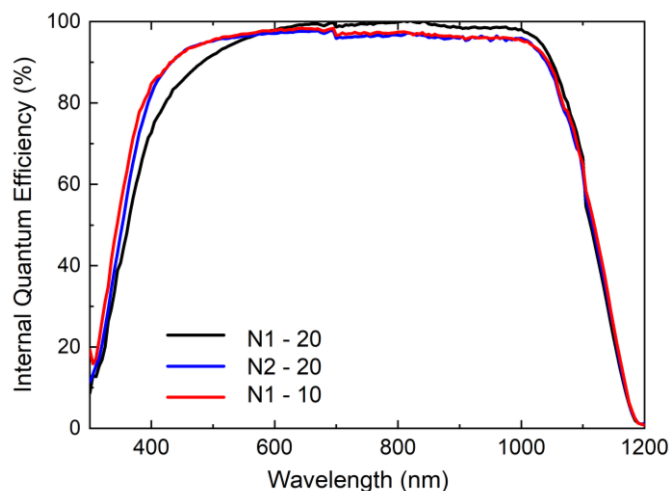


Figura 10. Confronto tra le misure di efficienza quantica interna di celle solari SHJ con differente contatto frontale.

2.3 Sviluppo di processi di dry texturing di wafer di silicio di tipo n

La testurizzazione della superficie di un wafer di silicio è una delle tecniche più efficaci per migliorare l'intrappolamento della luce all'interno di una cella fotovoltaica. L'impiego di wafer testurizzati consente di ridurre le perdite per riflessione della luce alla superficie del wafer e di intrappolare la componente della radiazione alle lunghezze d'onda che sono assorbite debolmente dal Si.

La testurizzazione può essere realizzata in due modi:

- i) mediante rimozione di materiale per via umida (wet etching), che utilizza soluzioni chimiche liquide per attaccare il substrato;
- ii) mediante rimozione di materiale a secco (dry etching), che si avvale invece di gas reattivi o plasma.

La tecnica di dry etching, rispetto alle procedure wet, presenta numerosi vantaggi: rimozione di quantità controllate di materiale, attacco su un solo lato del wafer, basso impatto ambientale ed infine caratteristiche di semplicità realizzativa e, al contempo, di economicità del processo complessivo, fattori che la rendono interessante per applicazioni industriali.

Oggetto dell'attività di ricerca è la testurizzazione di wafer di silicio monocristallino mediante Reactive Ion Etching (RIE) utilizzando miscele a base di gas fluorurati.

Nel precedente triennio del progetto wafer di silicio monocristallino di tipo p sono stati testurizzati mediante processi dry in un sistema RIE [23, 24], utilizzando plasmi di due differenti gas fluorurati a base di miscele di CF_4/O_2 e di SF_6/O_2 . In entrambi i casi sono state ottenute efficaci morfologie superficiali, costituite da piccole asperità di forma quasi piramidale con plasmi a base di CF_4 [25] e cavità uniformi e di profondità moderata con plasmi a base di SF_6 , ai fini dell'abbattimento della riflessione superficiale, ottenendo una riduzione dei valori di riflettanza media dal 39 %, nel wafer flat, fino al 4 %. Entrambe le strutture sono risultate fortemente promettenti per un efficace impiego in celle SHJ ad alta efficienza. L'utilizzo di SF_6 come gas reattivo si è rivelato positivo sia in termini di velocità di rimozione del Si, sia per la profonda modifica della morfologia e dello scattering ottico delle superfici testurizzate ed infine per una ridotta presenza di contaminanti con limitata possibilità di processi diffusivi di tali specie nel reticolo del silicio.

Alla luce di questi risultati nella fase di studio successiva è continuato lo sviluppo di tecniche di testurizzazione di tipo dry che è stato esteso anche a wafer di tipo (n) utilizzando plasmi a base di SF_6 .

L'ottimizzazione delle condizioni di processo ha avuto l'obiettivo di ottenere morfologie superficiali che riducano al minimo la riflettanza ottica e siano al contempo appropriate per i successivi processi di crescita dei film sottili passivanti. Infine sono stati condotti studi per valutare l'eventuale danneggiamento delle proprietà elettroniche superficiali del wafer di silicio indotto dal processo RIE.

2.3.1 Testurizzazione mediante RIE di wafer di silicio con SF_6/O_2

La sperimentazione è stata condotta utilizzando wafer di silicio monocristallino di tipo n con orientazione (100), bilappati, aventi spessore 270 μm e resistività compresa tra 1-5 $\Omega \cdot cm$.

Prima di ogni trattamento di etching i campioni sono stati sottoposti ad una procedura di pulizia mediante RCA cleaning. E' stata utilizzata anche una soluzione di acido fluoridrico al 5% per la rimozione dell'ossido superficiale. I campioni, prima di ogni trattamento RIE, sono stati pesati, con lo scopo di valutarne la perdita di peso dopo l'etching e quindi la velocità di rimozione del materiale.

L'apparecchiatura utilizzata per il processo RIE, è costituita da una camera in alluminio all'interno della quale sono alloggiati gli elettrodi alimentati in radiofrequenza. L'elettrodo inferiore, su cui è posizionato il campione da sottoporre al trattamento, è dotato di un sistema di raffreddamento ad acqua mediante un chiller che consente di regolare la temperatura nel range 10-80°C. Tutti i processi sono stati condotti posizionando il campione sull'elettrodo inferiore ed alimentando con il generatore RF l'elettrodo superiore. Elettrodo inferiore e campione si trovano quindi alla tensione di terra. Prima di effettuare il processo, nella camera RIE si raggiunge un vuoto base a pressioni dell'ordine di 10^{-7} mbar, allo scopo di favorire il desorbimento di specie indesiderate ed eventualmente adsorbite sul wafer e nella camera.

I processi RIE, sulla base della sperimentazione effettuata nelle precedenti annualità [26], sono stati condotti utilizzando una modalità operativa modificata rispetto ad un RIE convenzionale con elettrodo alimentato in RF in posizione opposta al piattello porta-substrati. Questa scelta ha consentito di riprodurre quasi perfettamente le caratteristiche di funzionamento di un impianto Inductively Coupled Plasma RIE (ICP-RIE), con il vantaggio di poter fornire grandi potenze RF all'elettrodo, producendo plasmi molto densi, senza produrre bombardamenti ionici eccessivamente energetici sul substrato di Si in modo da operare quasi esclusivamente in regime diffusivo, con il vantaggio di ottenere un black silicon non costituito da strutture ad aghi ma da cavità arrotondate e di moderata profondità più idonee ai successivi processi di passivazione.

Alla luce dei buoni risultati ottenuti in passato e poiché nel processo di texturing del silicio l'anisotropia è indotta dalla differente reattività dei piani cristallini del Si nei confronti del fluoro e contemporaneamente dalla passivazione risultante dal plasma di gas fluorurati, si è mantenuto lo stesso schema di processo a step consecutivi. Pertanto, il processo di rimozione è stato condotto attraverso tre step consecutivi, di cui i primi due processi di "ricondizionamento" della superficie del Si, allo scopo di uniformare e quindi migliorare l'efficacia del processo di etching vero e proprio condotto successivamente utilizzando miscele SF_6/O_2 .

Nel primo step di processo è condotto un trattamento in plasma riducente con una miscela Ar/H_2 per attivare la superficie e renderla più sensibile al successivo attacco in gas fluorurato.

Nel secondo step è condotto un trattamento in plasma ossidante con ossigeno, utilizzato per realizzare l'ossidazione della superficie del silicio, in modo da ripristinare il suo ossido nativo. Inoltre, la presenza iniziale di uno strato sottile di SiO_2 sulla superficie a causa della differente velocità di rimozione rispetto al Si, nei primi istanti del processo, può agire da strato auto-mascherante o favorire la formazione della pellicola SiO_xF_y . Tutti i campioni sono stati sottoposti allo stesso pretrattamento RIE prima con Ar/H_2 e successivamente con O_2 . I due pretrattamenti non determinano asportazione di materiale. L'efficacia del texturing, con tecniche di plasma reattivo e della relativa morfologia ottenuta, è fortemente influenzato dal drogaggio del substrato di Si di tipo n o p. La differenza è sia nella opposta polarità della carica spaziale presente nello strato di svuotamento del silicio di tipo n o di tipo p [27, 28] che influenza la reattività dei radicali F^* nei confronti del Si durante il processo di etching che nella differente velocità di ossidazione del Si, essendo lo spessore di SiO_2 più alto per il silicio di tipo n rispetto a quello di tipo p [29]. Questi due pretrattamenti in plasma dovrebbero produrre superfici di silicio sempre uguali (in termini di tipologia chimica e spessore dell'ossido di silicio) a prescindere dal wafer di volta in volta utilizzato per il trattamento di etching e dalla sua storia di precedenti trattamenti wet di pulizia. Poiché lo stato chimico-fisico di partenza della superficie del silicio influenza fortemente sia la cinetica di formazione della pellicola protettiva SiO_xF_y sia la reattività nei confronti della specie attivata F^* , questo "ricondizionamento" della superficie del wafer (doppio step riducente/ossidante) inciderà molto sia sull'efficienza e l'uniformità del successivo processo testurizzante prodotto da plasma etching con gas fluorurati che sulla sua ripetibilità.

Nel terzo step tutti i processi sono stati condotti in condizioni non assistite da elevato bombardamento ionico, operando ad alte pressioni di processo (40 Pa) in modo da garantire un'elevata quantità di specie radicaliche attive con alti tempi di residenza in camera di processo. Queste condizioni sono state associate alla temperatura di 15 °C da noi utilizzata per termostatare il substrato, temperatura a cui la persistenza della specie auto mascherante SiO_xF_y generalmente non è molto elevata. In conclusione, il raffreddamento a bassa temperatura riduce o previene le reazioni dei radicali sulle pareti della camera a temperatura più alta, mentre favorisce le reazioni dei radicali sul substrato freddo migliorando l'etching anisotropo. L'opportuna combinazione di tutti questi parametri ha avuto un effetto positivo sulla qualità delle testurizzazioni ottenute.

I parametri del processo RIE, come la composizione della miscela gassosa, il flusso totale dei gas ed il tempo di processo, a parità di pressione di processo e di potenza RF, sono stati variati ed ottimizzati.

La caratterizzazione ottica delle superfici è stata effettuata con spettrofotometro UV-VIS-NIR nel range 200-2500 nm. E' stata misurata la riflettanza totale e diffusa delle superfici, dal rapporto tra la riflettanza diffusa e quella totale pesato sull'intervallo di lunghezze d'onda 300-1000 nm, è stato calcolato il fattore di Haze, parametro che rappresenta la percentuale della luce riflessa sulla superficie del materiale che subisce scattering. Il parametro Haze può essere considerato come una misura indiretta della rugosità della superficie trattata. La morfologia superficiale è stata valutata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM).

Le caratteristiche del texturing sono risultate fortemente dipendenti dalle condizioni di processo utilizzate, in particolare dal flusso di ossigeno nella miscela gassosa e dalla durata del processo, a tale scopo, gli effetti indotti dalla variazione di tali parametri sulla morfologia superficiale del wafer sono stati sistematicamente analizzati al fine di ottimizzarne le proprietà di scattering.

E' noto che l'aggiunta di quantità controllate di O_2 in un plasma formato da SF_6 , aumenta la concentrazione di radicali F^* e, conseguentemente, accelera il processo di etching. L'ossigeno inoltre favorisce l'anisotropia del processo inducendo un meccanismo chimico di ossidazione della superficie e successiva rimozione dell'ossido da parte dei radicali fluorurati. I radicali fluoro F^* insieme ai radicali ossigeno passivano la superficie del silicio producendo specie ossidate del tipo $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$ che producono un effetto di mascheratura, promuovendo selettivamente l'attacco del Si. All' SF_6 , il cui flusso è stato mantenuto costante a 12 sccm, sono state aggiunte quantità crescenti di ossigeno nella miscela gassosa, a partire da 2.5 sccm fino a 6 sccm al fine di determinarne il contenuto ottimale, mantenendo costanti tutti gli altri parametri di processo quali pressione, potenza rf e durata del processo.

La velocità di etching come mostrato in Fig. 11 aumenta all'aumentare del flusso di ossigeno nell'alimentazione gassosa con andamento pressoché lineare variando da circa 490 nm/min a bassi valori di O_2 fino a circa 820 nm/min per alti flussi di O_2 , confermando che una maggiore produzione di radicali F^* nel plasma accelera il processo di rimozione. Conseguentemente anche lo spessore di materiale rimosso dalla superficie del wafer aumenta all'aumentare del flusso di O_2 come evidente dalla tabella 4.

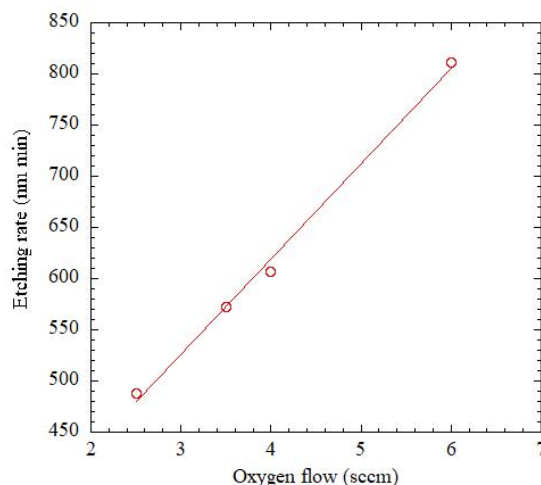


Figura 11: Andamento della velocità di etching in funzione del flusso di ossigeno nella miscela gassosa.

Tabella 4: Velocità di etching, spessore di wafer rimosso e caratteristiche ottiche (riflessione e fattore di Haze) di wafer di c-Si trattati in plasma di SF_6/O_2 al variare del flusso di O_2 nella miscela gassosa (2.5 , 3.5 , 4 e 6 sccm) per processi RIE della durata di 5 minuti.

Flusso di O_2 (sccm)	Velocità di Etching (nm/min)	Spessore rimosso (μm)	Riflettanza media (%)	Haze (%)
2.5	488	2.44	10	99.3
3.5	572	2.85	3.37	99.9
4	607	3	7.6	99.4
6	811	4	14.3	75.7

Nella figura 12a sono riportate a confronto le riflettanze spettrali dei campioni trattati in plasma con differente contenuto di ossigeno nella miscela gassosa. Nello stesso grafico è riportata la riflettanza del Si non sottoposto a trattamento in plasma per il quale si misura una riflettanza media del 40.3% nell'intervallo di lunghezza d'onda 300-1000 nm. In tutti i campioni sottoposti ad attacco RIE le curve di riflettanza sono sensibilmente più basse rispetto al campione senza trattamento in plasma. Si può osservare che l'aggiunta di 2.5 sccm di O_2 abbassa la curva di riflettanza, rispetto al silicio non trattato fino ad un valore medio di circa il 10%, ulteriori aggiunte di O_2 abbassano la riflettanza totale al di sotto del 4%. A contenuti di O_2 più elevati di 3.5 sccm si osserva un peggioramento della riflettanza.

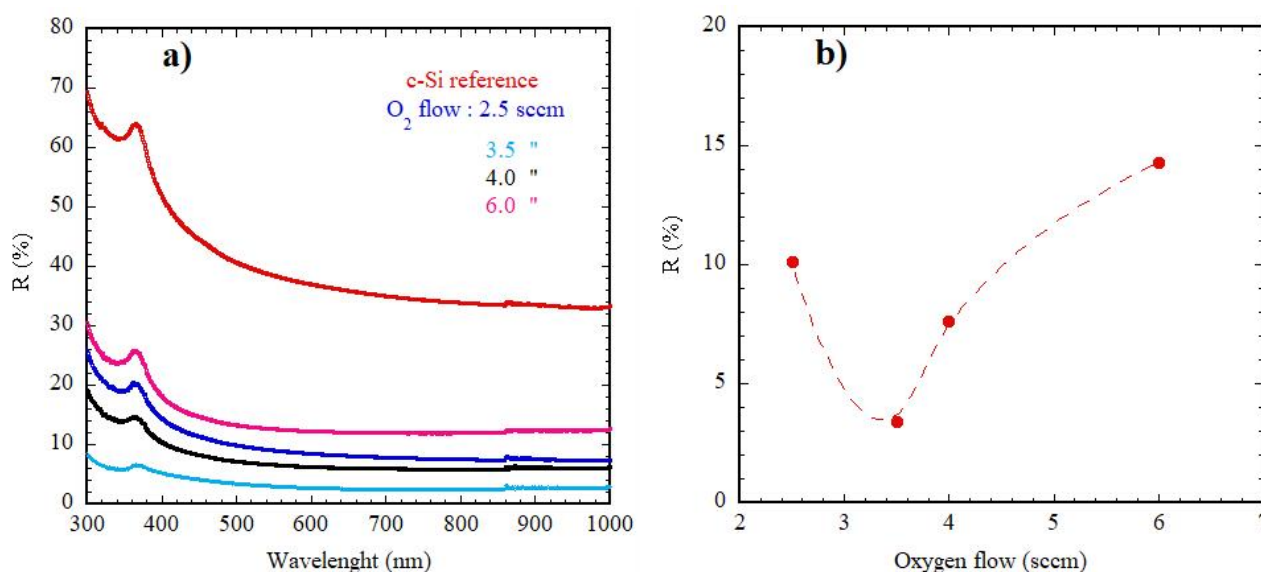


Figura 12: a) Riflettanza spettrale ottenuta a differenti flussi di ossigeno, tra 2.5 e 6 sccm, nella miscela gassosa a parità di tempo di trattamento. Nella stessa figura è riportata per confronto la riflettanza di un wafer di silicio flat. b) Andamento della riflettanza totale media in funzione del flusso di ossigeno nella miscela gassosa.

L'andamento della riflettanza totale media al variare del contenuto di ossigeno nel plasma non segue, quindi, un andamento monotono come evidente dalla figura 12b, da cui si evince che esiste un minimo di riflettanza (3.4 %) che viene raggiunto con flusso di ossigeno di 3.5 sccm. Tale comportamento indica che esiste un valore ottimale di flusso di O_2 che determina il miglior abbattimento della riflettanza totale ed è legato ad un equilibrio tra velocità di formazione e velocità di rimozione dell' ossido auto-mascherante SiO_xF_y . Per alti contenuti di ossigeno si forma uno strato di SiO_xF_y troppo spesso di difficile rimozione che maschera la superficie impedendo il progredire dello scavo.

In Fig. 13 è mostrata la morfologia superficiale di wafer trattati in plasma SF_6/O_2 , utilizzando differenti contenuti di O_2 da 2.5 a 6 sccm. Si osserva che a bassi contenuti di O_2 la superficie è costituita da un'alta densità di strutture concave poco profonde, aventi un'ampiezza compresa nel range 0.5-2 μm . All'aumentare del contenuto di O_2 si osserva un cambiamento della morfologia superficiale, con la formazione di un elevato numero di pori di dimensioni più regolari e di più elevata profondità. All'aumentare del contenuto di O_2 fino a 6 sccm dall'immagine è visibile uno spesso strato di pellicola inorganica. Questo andamento concorda con i risultati derivati dall'analisi ottica delle superfici in precedenza riportati.

Va ricordato che l'etching verticale dipende principalmente dalla densità di atomi di fluoro e dal bombardamento ionico (per es. dalla potenza) mentre l'etching orizzontale dipende dallo spessore dello strato auto-mascherante di $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$. Sulla base di queste osservazioni, analizzando l'evoluzione morfologica delle superfici di wafer testurizzate al variare del contenuto di O_2 nella miscela SF_6/O_2 si osserva che per bassi contenuti di O_2 (1 sccm) il processo di etching ha un forte carattere isotropo legato alla scarsa formazione dello strato auto-mascherante. All'aumentare del contenuto di ossigeno (3.5 e 4 sccm) nel plasma, aumenta lo spessore dello strato $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$ che viene adsorbito sulla superficie e sulle pareti degli scavi proteggendoli dai radicali F^* , questo determina un etching anisotropo e produce scavi più stretti e profondi. In definitiva le valli risultano rimosse con velocità più alte rispetto alle sommità dei particolari morfologici, inducendo un processo di etching caratterizzato da maggiore anisotropia. L'eccesso di O_2 invece, produce un effetto di diluizione riducendo la quantità di radicali F^* e di conseguenza l'anisotropia del processo di attacco.

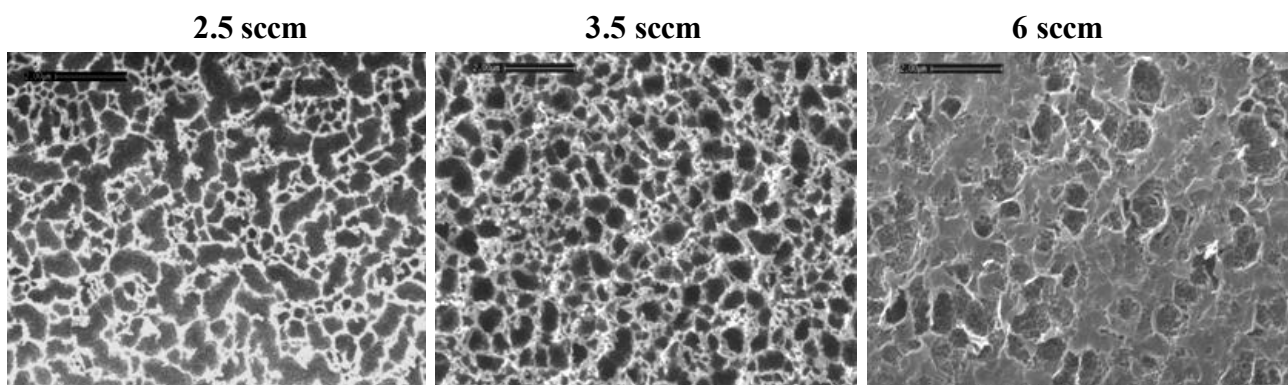


Figura 13. Immagini SEM della morfologia superficiale di wafer di silicio dopo etching in plasma di SF_6/O_2 per differenti flussi di ossigeno nella miscela gassosa (2.5, 3.5 e 6 sccm rispettivamente).

Allo scopo di meglio ottimizzare la morfologia ed i conseguenti parametri di scattering è stata verificata l'entità degli effetti del pretrattamento in Ar/H_2 sulla morfologia finale delle superfici.

Sebbene il processo di pretrattamento con Argon/Idrogeno non produce cambiamenti di morfologia delle superfici trattate, né rimozione di materiale dovuto ad etching, si è constatato che tale pretrattamento è necessario per ottenere una uniformità di attacco. E' stata, quindi, variata la durata del processo da 3 fino a 6 minuti. Le immagini SEM riportate in Fig. 14 mostrano che la morfologia superficiale del wafer dopo etching in plasma di SF_6/O_2 è molto diversa a seconda della durata del pretrattamento con Ar/H_2 . Per tempi bassi si osserva una difficoltà di scavo, mentre a tempi più lunghi le cavità sono irregolari sia nella forma che nelle dimensioni. La morfologia migliore è quella che si ottiene per un pretrattamento di 5 minuti con cavità uniformemente distribuite, dimensioni medie di circa 1 μm e assenza di residui.

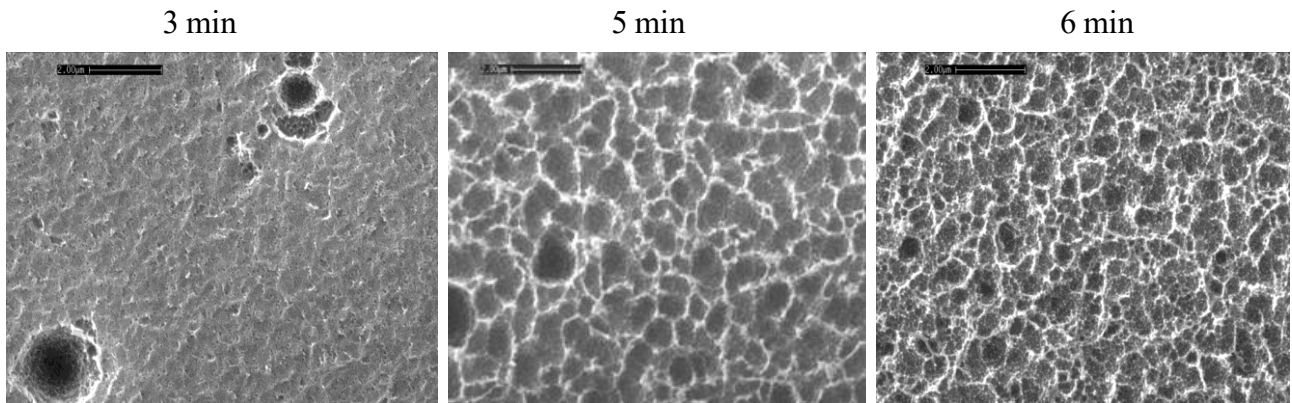


Figura 14. Immagini SEM della morfologia superficiale di wafer di silicio dopo etching in plasma di SF_6/O_2 per differente durata del pretrattamento con Ar/H_2 (3, 5 e 6 min).

Il processo di pretrattamento in Ar/H_2 presumibilmente va a modificare la qualità cristallina dei layer superficiali del wafer, il cui spessore dipende dalla durata dell'attacco, e li rende più facilmente asportabili nelle fasi iniziali della rimozione. Inoltre, sebbene i campioni di silicio drogati n rispetto a quelli drogati p mostrino una maggiore reattività con i radicali del fluoro nelle reazioni di etching anisotropo [30], il trattamento si rivela necessario per ottenere risultati apprezzabili di rimozione.

Campioni sottoposti a trattamento di etching in plasma di SF_6/O_2 per differente durata mostrano un aspetto macroscopico diverso: per brevi tempi di attacco la superficie è scura tendente al grigio/nero e diventa lattescente all'aumentare della durata del processo indicando una diversa tipologia di rugosità ed un differente meccanismo di scattering.

In Fig. 15 sono riportate a confronto le riflettanze spettrali di superfici di Si ottenute con differenti tempi di trattamento (da 5 fino a 25 min) in plasma di SF_6/O_2 . In tutti i campioni sottoposti ad attacco RIE le curve di riflettanza sono più basse rispetto al campione senza trattamento in plasma (curva rossa in figura). L'abbattimento maggiore di riflettanza si ha per tempi di attacco molto brevi (5 min) ed aumenta all'aumentare del tempo di etching, come riportato anche in tabella 5.

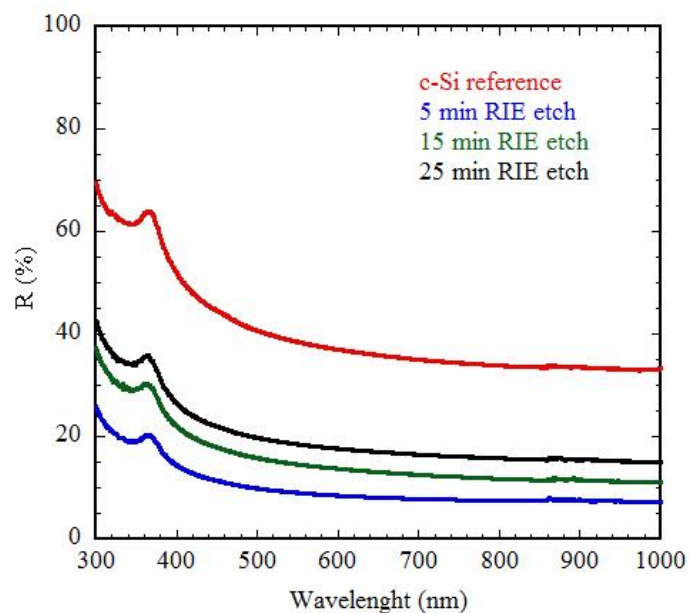


Figura 15. Confronto delle riflettanze spettrali di superfici di Si ottenute mediante processi di differente durata. La riflettanza del wafer di Si non esposto a plasma (cSi-flat) è riportata come riferimento.

All'aumentare della durata del processo la quantità di materiale rimosso aumenta e al contempo si riduce la velocità di attacco. Tutti i campioni presentano un fattore di Haze molto alto, superiore al 99% indicando un'elevata rugosità delle superfici, ma probabilmente i particolari morfometrici (quali forma, dimensione, profondità e uniformità) delle differenti superfici all'aumentare del tempo di attacco producono uno scattering meno efficace.

Tabella 5: Confronto delle caratteristiche ottiche e corrispondente velocità di rimozione di campioni trattati con processi RIE in plasma di SF_6/O_2 di differente durata (5, 15 e 25 minuti) .

Tempo di attacco (min)	Velocità di Etching (nm/min)	Spessore rimosso (μm)	Riflettanza media (%)	Haze (%)
5	488	2.44	10	99.3
15	428	6.4	15.7	99.6
25	404	10	19.8	99.8

In Fig. 16 è mostrata l'immagine SEM della morfologia di un wafer di silicio con testurizzazione ottimizzata formato da cavità a forma di "U" molto regolari. Le cavità, hanno dimensioni medie di circa $1 \mu m$, hanno una profondità massima di 300 nm ed un'ampia curvatura alla base, fatto questo estremamente positivo in quanto offre maggiori possibilità di ottenere un ricoprimento conformale negli step successivi di deposizione dello strato passivante.

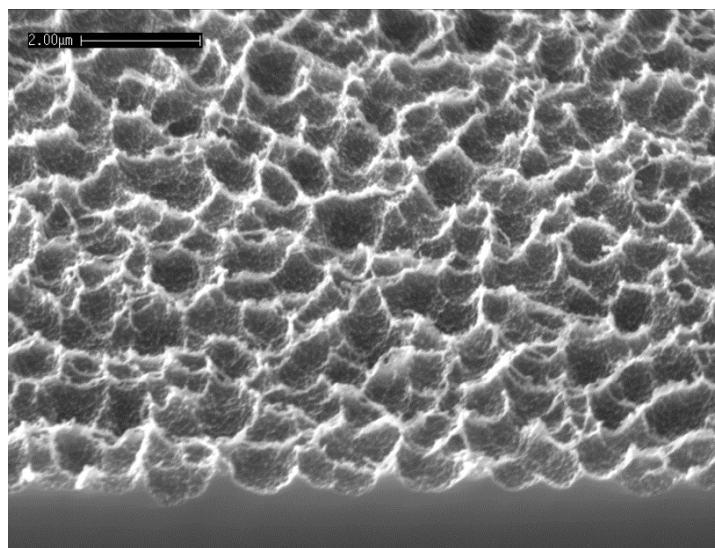


Figura 16. Vista in sezione SEM della morfologia di un wafer di silicio con testurizzazione ottimizzata formata da cavità "U-type".

2.3.2 Analisi del danneggiamento superficiale delle proprietà elettroniche del silicio: misura del tempo di vita dei portatori

La testurizzazione della superficie di un wafer di silicio cristallino offre dei vantaggi per il light management, ma allo stesso tempo introduce delle problematiche che hanno un impatto diretto sulla qualità dell'interfaccia c-Si/i-aSi:H. E' ampiamente riportato in letteratura che i trattamenti RIE, mediante plasma ottenuto con miscele gassose a base di composti fluorurati, inducono un danneggiamento superficiale delle proprietà elettroniche del silicio [28, 31] introducendo stati di difetto di varia natura, riconducibili essenzialmente al bombardamento ionico e/o all'interdiffusione di specie presenti nel plasma e che contribuiscono alla ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna fotogenerate che, nella pratica rendono notevolmente critica la fase di deposizione dello strato passivante di silicio intrinseco i-a-Si:H. I danni superficiali di un substrato di Si sottoposto a RIE sono ascrivibili alla formazione di residui superficiali polimerici, distorsione del reticolo cristallino, presenza di contaminanti quali C, F, O ed infine aumento della densità dei difetti indotto dall'incremento della rugosità superficiale. Generalmente, lo strato superficiale coinvolto dal danneggiamento è superiore ai 100 nm [29].

La misura del tempo di vita dei portatori è generalmente utilizzata per valutare l'impatto dei difetti superficiali indotti dal plasma sulle proprietà di trasporto del silicio.

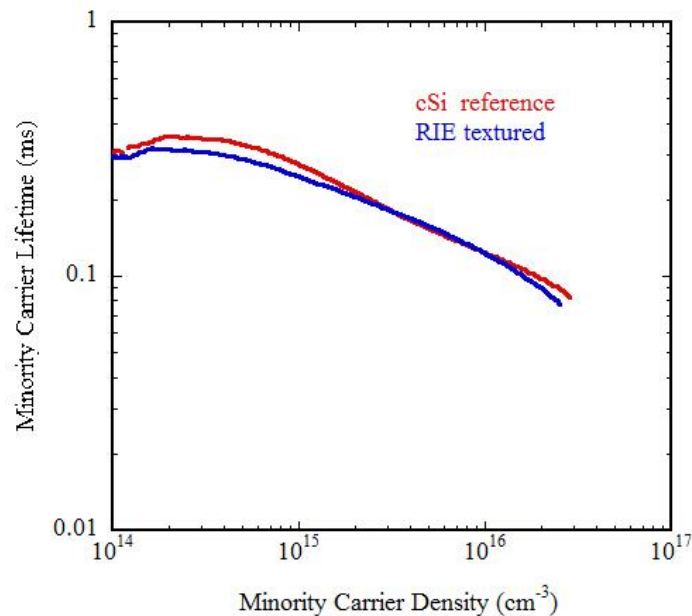


Figura 17. Tempo di vita dei portatori minoritari in funzione della carrier density di un wafer as-textured in plasma di SF₆/O₂ a confronto con la τ_{eff} del wafer di silicio cristallino di riferimento.

Com'è noto, il lifetime efficace (τ_{eff}) è definito dall'equazione:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{surface}}$$

in cui contribuiscono tutti gli stati di difetto, che costituiscono i centri di ricombinazione, situati sia nel bulk che nello strato superficiale e nell'interfaccia. Il primo termine viene generalmente trascurato considerata l'alta qualità dei wafer utilizzati, mentre per ridurre le ricombinazioni all'interfaccia, il campione è stato passivato con una soluzione di iodio-etanolo I-E all'1% g/mL. La misura viene effettuata imbibendo il campione con alcune gocce di soluzione in bustine sigillate di polietilene.

In Fig. 17 sono mostrate a confronto le curve del tempo di vita dei portatori minoritari in funzione della carrier density di un wafer as-textured in plasma di SF₆/O₂ a confronto con la τ_{eff} del wafer di silicio cristallino di riferimento. Le due curve sono praticamente equivalenti nell'intero range di iniezione, con un

valore massimo poco sopra i $300\mu\text{s}$ a $\sim 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, quindi la qualità elettronica del wafer testurizzato è comparabile a quella del wafer di c-Si di riferimento, indicando assenza di danneggiamento durante il processo RIE.

Il risultato di un trattamento di modifica di un substrato è dipendente dalle condizioni di processo nonché dalla geometria del reattore utilizzato. In un processo RIE le variabili di processo hanno un effetto determinante sulle caratteristiche dell'etching, e solo l'opportuna ottimizzazione dei principali parametri di processo, in particolare bassa temperatura del substrato, pretrattamento riducente/ossidante del wafer, alte pressioni di processo, appropriato flusso dei gas reattivi produce un texturing di morfologia appropriata per una forte riduzione di riflessione ottica del wafer ($R < 4\%$). Quindi, questa ottimizzazione associata ad altre soluzioni adottate quali alimentazione RF dell'elettrodo superiore con la conseguente riduzione del bombardamento ionico a favore di un processo reattivo di tipo diffusivo, utilizzo di gas fluorurati meno inquinanti quale l'SF₆, ha consentito di ottenere contemporaneamente assenza di danneggiamento delle proprietà elettroniche del wafer.

3 Conclusioni

L'attività di ricerca condotta nella presente annualità è stata finalizzata allo studio di film di WO_x e MoO_x depositati per evaporazione termica da utilizzare come strati trasportatori di lacune in celle solari a eterogiunzione di silicio e allo sviluppo di tecniche RIE per il processo di testurizzazione di wafer di silicio di tipo n. Inoltre si è lavorato allo sviluppo di architetture di celle SHJ con emitter sulla parte posteriore del dispositivo.

Utilizzando film di MoO_x come emitter posteriore di celle SHJ fabbricate su wafer flat di tipo n con contatto frontale per gli elettroni ottenuto con uno strato di ossido di silicio nanocristallino con drogaggio di tipo n è stata misurata un'efficienza di conversione pari a 17.2%. Questo risultato è stato ottenuto usando uno schema semplificato per la parte posteriore del dispositivo dove il trasportatore di lacune (MoO_x) è stato posto in diretto contatto con il metallo (Ag) senza utilizzare nessun TCO tra i due strati. Per quanto riguarda la parte frontale del dispositivo si è visto che lo sviluppo di strati più trasparenti o più sottili di n-type nc-SiO_x:H è potenzialmente utile per migliorare l'utilizzo della luce solare nella cella, sebbene sia necessario un ulteriore lavoro di ottimizzazione per incrementare l'efficienza globale della cella.

Per quanto riguarda gli studi eseguiti sul WO_x, tutte le celle SHJ realizzate con strati di a-SiO_x:H per la passivazione e film di WO_x come HTL hanno mostrato prestazioni piuttosto deludenti in termini di efficienza, anche a causa di evidenti s-shape nelle caratteristiche J-V. La presenza di uno strato di WO_x poco ossidato all'interfaccia con l'a-SiO_x:H evidenziato dalle immagini TEM sembra essere una delle probabili spiegazioni per le scarse prestazioni delle celle realizzate.

Per quanto riguarda lo sviluppo della tecnica RIE per la testurizzazione di wafer di c-Si di tipo n, sono stati ottimizzati i parametri del processo con l'obiettivo di realizzare morfologie superficiali con caratteristiche idonee all'ottenimento di una forte riduzione della riflessione ottica del wafer di silicio ed allo stesso tempo esenti da danneggiamento indotto dai processi RIE. In particolare è stato ottimizzato il processo di produzione del plasma, sono stati analizzati e ottimizzati i processi di pretrattamento del materiale in termini di uniformità e distribuzione dei particolari morfologici e ricercate le correlazioni tra i tempi di processo, i flussi dei gas e i rispettivi rapporti di alimentazione. Sono state individuate le condizioni di processo per ottenere un abbattimento della riflessione ottica delle superfici fino al 3.5%, mentre attraverso la misura del tempo di vita dei portatori è stato valutato un lifetime confrontabile per i wafer trattati e non, passivati in via preliminare con iodio-etanolo, indicando che la qualità elettronica del wafer testurizzato è comparabile a quella del wafer di c-Si di riferimento, e quindi, c'è assenza di danneggiamento durante il processo RIE. La morfologia del texturing, costituita da cavità a forma di "U" con dimensioni medie di circa 1 μm , profondità massima di 300 nm ed un'ampia curvatura alla base, appaiono essere promettenti per ottenere un ricoprimento conformale negli step successivi di deposizione dello strato passivante.

4 Riferimenti bibliografici

1. M. A. Green, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl - Ebinger, M. Yoshita, A. W.Y. Ho - Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 54)", *Progress Photovolt. Res. Appl.*, 27 (2019) 565–575.
2. L. Mazzearella, S. Kirner, B. Stannowski, L. Korte, B. Rech, and R. Schlatmann, *Applied Physics Letters* 106, 023902 (2015).
3. Marco Della Noce, Eugenia Bobeico, Laura Lancellotti, Lucia V. Mercaldo, Iurie Usatii, Paola Delli Veneri, p-type SiOx front emitters for Si heterojunction solar cells, *AIP Conference Proceedings*, 2147 (2019) Article number 040003.
4. A. Richter, V Smirnov, A. Lambertz, K. Nomoto, K. Welter, K. Ding, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 174, 196-201 (2018).
5. M. Boccard, R. Monnard, L. Antognini, C. Ballif, Silicon oxide treatment to promote crystallinity of p-type microcrystalline layers for silicon heterojunction solar cells, *AIP Conference Proceedings* 1999, 040003 (2018).
6. M. Bivour, J. Temmler, H. Steinkemper, M. Hermle, "Molybdenum and tungsten oxide: High work function wide band gap contact materials for hole selective contacts of silicon solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 142 (2015), 34-41.
7. J. Bullock, Y. Wan , Z. Xu, S. Essig, M. Hettick, H. Wang, W. Ji, M. Boccard, A. Cuevas, C. Ballif, and A. Javey, Stable Dopant-Free Asymmetric Heterocontact Silicon Solar Cells with Efficiencies above 20% *ACS Energy Lett.*, 2018, 3, 508–513.
8. M. Della Noce, E. Bobeico, L. Lancellotti, L. V. Mercaldo, I. Usatii, P. Delli Veneri, MoOx as Hole-Selective Collector in p-type Si Heterojunction Solar Cells, *AIP Conf. Proc.* 1999 (2018) 040006.
9. M. Moreno, D. Murias , J. Martinez, C. Reyes-Betanzo, A. Torres, R. Ambrosio, P. Rosales, P. Roca i Cabarrocas, M. Escobar, A comparative study of wet and dry texturing processes of c-Si wafers for the fabrication of solar cells, *Solar Energy* 101 (2014) 182–191.
10. Jinsu Yoo, Gwonjong Yu , Junsin Yi, Large-area multicrystalline silicon solar cell fabrication using reactive ion etching (RIE), *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95 (2011) 2–6.
11. Daniel Macdonald, The emergence of n-type silicon for solar cell manufacture, *The Australian National University, Proceedings of 50th Annual AuSES Conference Solar*, 2012.
12. Atteq ur Rehman and Soo Hong Le, Advancements in n-Type Base Crystalline Silicon Solar Cells and Their Emergence in the Photovoltaic Industry, *The Scientific World Journal*, Vol. 2013, DOI.org/10.1155/2013/470347.
13. Stefaan De Wolf, Antoine Descoeur, Zachary C. Holman and Christophe Ballif, High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review, *Green, Vol. 2* (2012) 7–24.
14. L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, G. de Cesare, F. Menchini, M. Tucci, "Studio di strati sottili di WO₃ realizzati via sputtering per applicazioni alle celle solari ad eterogiunzione", Report RdS/PAR2018/008.
15. L. Serenelli, L. Martini, L. Imbimbo, R. Asquini, F. Menchini, M. Izzi, M. Tucci, "Metastability of a-SiOx:H thin films for c-Si surface passivation", *Appl. Surf. Sci.*, 392 (2017), 430-440.
16. M. Vasilopoulou, A. Soultati, P. Argitis, T. Stergiopoulos, and D. Davazoglou, "Fast Recovery of the High Work Function of Tungsten and Molybdenum Oxides via Microwave Exposure for Efficient Organic Photovoltaics", *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1871-1879.
17. M. Mews, A. Lemaire, and L. Korte, "Sputtered Tungsten Oxide as Hole Contact for Silicon Heterojunction Solar Cells", *IEEE J. Photovolt.* 7 (2017) 1209-1215.
18. F. Menchini, L. Serenelli, L. Martini, M. Izzi, G. Stracci, P. Mangiapane, E. Salza, M. Tucci, "Transparent hole-collecting and buffer layers for heterojunction solar cells based on n-type-doped silicon", *Appl. Phys. A* 124 (2018) 489.
19. L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, G. de Cesare, F. Menchini, P. Mangiapane, M. Tucci, "Studio dei processi di passivazione dei wafer di silicio", Report RdS/PAR2017/032.

20. M. Della Noce, E. Bobeico, L. Lancellotti, L.V. Mercaldo, I. Usatii, L. Verdoliva, P. Delli Veneri, Realizzazione di celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si con contatto selettivo per le lacune a base di MoO_x , Report RdS/PAR2016/046.
21. M. Della Noce, E. Bobeico, L. Lancellotti, L.V. Mercaldo, I. Usatii, L. Verdoliva, P. Delli Veneri, Definizione di procedure e materiali per la realizzazione di celle ad eterogiunzione di silicio su wafer di tipo n, Report RdS/PAR2018/007.
22. P. Delli Veneri, L. V. Mercaldo, I. Usatii; Improved micromorph solar cells by means of mixed-phase n-doped silicon oxide layers, *Prog. Photovolt: Res. Appl*, 21(2013) 148–155.
23. M.L. Addonizio, L. Fusco, A. Antonaia, A. Spadoni, Dry plasma texturing of mono-Si for silicon heterojunction solar cells application, *Proceedings 32nd EUPVSEC June 19-25 (2016) Munchen-Germany*, pp. 935-939. Paper DOI:10.4229/EUPVSEC20162016.
24. M.L. Addonizio, L. Fusco, A. Spadoni, E. Gambale, A. Antonaia, Ottimizzazione del guadagno ottico in celle ad eterogiunzione di silicio: sviluppo di TCO e metodi di texturing innovativi del silicio, Report RdS/PAR2016/049.
25. M.L. Addonizio, A. Antonaia, L. Fusco, Plasma etched c-Si wafer with proper pyramid-like nanostructures for photovoltaic applications, *Applied Surface Science* 467–468 (2019) 143–150.
26. M.L. Addonizio, A. Spadoni, L. Fusco, A. Antonaia, Ottimizzazione del guadagno ottico in celle ad eterogiunzione di silicio mediante sviluppo di TCO e metodi di texturing innovativi, Report RdS/PAR2017/014.
27. H. Angerman, E. Conrad, L. Korte, J. Rappich, T.F. Schulze, M. Schmidt, Passivation of textured substrates for a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells: Effect of wet-chemical smoothing and intrinsic a-Si:H layer, *Materials Science and Engineering B*, 159-160 (2009) 219-223.
28. A.J. Roosmalen, Review: dry etching silicon oxide, *Vacuum* vol.34 (1984) 429-436.
29. S. Shaefer, R. Ludemann, Low damage reactive ion etching for photovoltaic applications, *J. Vac. Sci. Technol. A* vol 17 N.3 (1999) 749.
30. Elena Dilonardo, Giuseppe V. Bianco, Maria M. Giangregorio, Giovanni Bruno, Pio Capezzuto, Maria Losurdo, Surface Texturing of n- and p-Doped c-Si Using a Novel Plasma Chemical Texturing Process, *Energy Procedia* 10 (2011) 1-7.
31. Young H. Lee, G. S. Oehrlein & C. Ransom, RIE-induced damage and contamination in silicon, *Radiation effects and Defect in solids*, Vol. 111 & Vol. 112 (1989) 221-232.