



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di processi e materiali innovativi per celle ad eterogiunzione di silicio

M. L. Addonizio, E. Bobeico, M. Della Noce, L. Fusco, L. Lancellotti,
C. Malerba, P. Mangiapane, L. Martini, F. Menchini, L. V. Mercaldo,
E. Salza, L. Serenelli, G. Stracci, I. Usatii, L. Verdoliva,
M. Tucci, P. Delli Veneri

SVILUPPO DI PROCESSI E MATERIALI INNOVATIVI PER CELLE AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO

M. L. Addonizio, E. Bobeico, M. Della Noce, L. Fusco, L. Lancellotti, C. Malerba, P. Mangiapane, L. Martini, F. Menchini, L. V. Mercaldo, E. Salza, L. Serenelli, G. Stracci, I. Usatii, L. Verdoliva, M. Tucci, P. Delli Veneri
ENEA – TERIN FSD

Aprile 2021

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: LA2.2 Celle solari ad alta efficienza: Miglioramento dei processi e dei materiali utilizzati per le celle a eterogiunzione di silicio

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 MIGLIORAMENTI DEI PROCESSI DI PASSIVAZIONE DI WAFER DI SILICIO	6
2.1.1 <i>Ottimizzazione della passivazione di wafer di silicio testurizzati con SiOx</i>	6
2.1.2 <i>Miglioramento della qualità della passivazione mediante utilizzo del plasma di idrogeno</i>	9
2.2 SVILUPPO DI CONTATTI SELETTIVI PER CELLE AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO	11
2.2.1 <i>Film di MoS₂ e loro utilizzo in celle solari SHJ</i>	11
2.2.2 <i>Film di NiO:Li da utilizzare come trasportatori d lacune in celle solari SHJ</i>	15
2.2.3 <i>Film di TiO₂ da utilizzare come trasportatori di elettroni in celle solari SHJ</i>	20
2.2.4 <i>Film di LiF come strati trasportatori di elettroni per celle solari SHJ</i>	23
2.3 SVILUPPO DI OSSIDI TRASPARENTI E CONDUTTORI DI NUOVA GENERAZIONE PER CELLE SOLARI SHJ	25
2.3.1 <i>Sviluppo di film di ossido di indio e tungsteno (IWO)</i>	26
2.3.2 <i>Sviluppo di film di IZO per celle solari SHJ</i>	32
2.4 SVILUPPO DI PROCESSI DI TEXTURING DI WAFER DI SILICIO DI TIPO N	40
2.5 METODI DI CARATTERIZZAZIONE DI CONTATTI SELETTIVI.....	45
3 CONCLUSIONI.....	53
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	53

Sommario

In questo rapporto sono descritte le attività svolte sullo sviluppo di materiali e processi per la realizzazione di celle solari a eterogiunzione di silicio. Sono state eseguite sperimentazioni che hanno riguardato la passivazione dei wafer di silicio, lo studio di materiali per contatti selettivi alternativi ai film sottili di silicio drogato, lo studio di ossidi trasparenti e conduttori, lo sviluppo di metodi wet per il texturing delle superfici dei wafer e l'analisi di metodi di misura per determinare la qualità delle interfacce di dispositivi finiti.

Sul tema della passivazione dei wafer di silicio, si è lavorato per adattare il processo di deposizione di film di ossido di silicio su wafer testurizzati ed è stata analizzata la possibilità di migliorare il livello complessivo della passivazione utilizzando un plasma di idrogeno. Sono poi stati valutati vari materiali come possibili strati trasportatori di carica quali, l'ossido di titanio, il solfuro di molibdeno, l'ossido di nickel e il fluoruro di litio. Per quanto riguarda i film trasparenti e conduttori, sono stati messi a punto film di ossido di indio e tungsteno e film di ossido di indio e zinco. I materiali studiati sono stati inseriti nelle celle solari in modo da testarne le potenzialità quando utilizzati al posto di materiali più consolidati. Dalle curve di caratterizzazione J-V in funzione della temperatura sono stati sviluppati dei modelli che consentono di risalire all'esistenza di eventuali barriere tra il silicio e gli strati trasportatori di carica.

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 [1,2]. Le celle solari SHJ sono state, poi, utilizzate per realizzare celle tandem perovskite/silicio con un record di efficienza di 29,15% [1,3]

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) (figura 1). 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 per gli elettroni (ETL) e le lacune (HTL), 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.

Le ricerche sul miglioramento delle celle a eterogiunzione si muovono verso lo sviluppo di strategie per migliorare le prestazioni del dispositivo, valutando materiali e processi alternativi agli attuali che consentano vantaggi in termini di processi produttivi.

In questo rapporto viene descritto il lavoro svolto sullo sviluppo di: processi di passivazione, materiali da utilizzare come possibili contatti selettivi per le lacune e gli elettroni, processi wet per la testurizzazione dei wafer di silicio cristallino, ossidi trasparenti e conduttori (TCO) e metodi di misura per valutare le interfacce dei dispositivi.

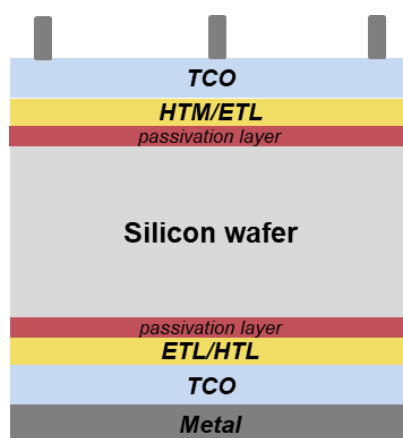


Figura 1. Schema generale di una cella ad eterogiunzione di silicio.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Miglioramenti dei processi di passivazione di wafer di silicio

Le celle solari devono generare portatori di carica assorbendo in maniera efficace la luce solare, ma devono assicurare che queste cariche siano raccolte con minime ricombinazioni nel loro percorso verso i terminali del dispositivo. Questo richiede un accurato processo di passivazione delle superfici del wafer di silicio (c-Si) tipicamente ottenuto mediante la deposizione di film sottili a base di silicio, come accennato nell'introduzione. Nel seguito vengono riportati gli studi volti a sviluppare film passivanti più trasparenti o opportuni trattamenti che migliorino la qualità della passivazione.

2.1.1 Ottimizzazione della passivazione di wafer di silicio testurizzati con film di a-SiO_x:H

Negli scorsi anni è stata ottimizzata la deposizione di strati di sub-ossido di silicio amorfo idrogenato (a-SiO_x:H) per la passivazione dei wafer di silicio cristallino di tipo p ed n [4]. Le caratteristiche fondamentali di tale materiale sono:

- 1) Energy gap più ampia del classico silicio amorfo idrogenato;
- 2) Composizione del film a fase mista amorfo-nanocristallina;
- 3) Elevato contenuto di idrogeno interstiziale;
- 4) Eccellenti capacità di passivazione superficiale;
- 5) Elevata stabilità a trattamenti termici per temperature superiori di 50°C a quella di deposizione

Lo studio delle caratteristiche del materiale ha permesso di identificare anche un comportamento metastabile dell'idrogeno presente nel film tale per cui una esposizione a luce ultravioletta (come quella presente nel plasma di sputtering del TCO) seguita da un trattamento termico (come quello utilizzato per la formazione delle griglie metalliche per serigrafia) porta ad un incremento nel tempo di vita del wafer passivato, il quale si mantiene stabile almeno fino ad un anno quando la struttura include un capping layer di ITO. Questo studio è stato eseguito su wafer flat, di orientazione <100>, ottenendo il seguente insieme di parametri per l'ottenimento di un film ottimale per la passivazione: SiH₄ (5% in Ar)=120sccm, H₂=200sccm, CO₂=1.5sccm, P=1500mTorr, T=250°C, RF=15W, d=2. Su wafer Floating Zone flat di tipo n, di diametro 10 cm. I migliori valori di tempo di vita riscontrati, indicativi della qualità della passivazione ottenuta, sono stati di 2.8 ms.

Quando questo film di SiO_x è stato applicato a wafer testurizzati CZ da 156 mm di lato, i risultati sono stati deludenti: sono stati misurati, mediante tecnica PCD (PhotoConductance Decay) in un sistema Sinton instruments WCT-120, valori del tempo di vita dei portatori minoritari di 30-60 microsecondi su spessori 9-11 nm. Va notato comunque che lo spessore misurato si riferisce al centro del wafer. Infatti la simmetria circolare degli elettrodi di deposizione e la distanza tra gli stessi consentono una deposizione uniforme su un cerchio di diametro 10 cm. L'incremento dell'uniformità su aree maggiori, ottenibile riducendo la distanza tra gli elettrodi, ha tuttavia come effetto l'aumento del bombardamento ionico superficiale, con conseguente riduzione del tempo di vita efficace del campione. Pertanto si è scelto di lavorare nelle migliori condizioni per avere uniformità su un'area 10x10 cm², evitando, per quanto possibili, effetti di bombardamento.

Si è, quindi, intrapresa una nuova campagna di sperimentazione per il raggiungimento di nuovi parametri di deposizione utili a passivare in maniera efficace i wafer di silicio testurizzati. Come primo parametro è stata variata la pressione, su wafer di silicio monocristallino CZ già testurizzato di resistività compresa tra 1 e 5 Ohm cm, spessore 160 µm. Dai risultati ottenuti è stato osservato un miglioramento nei tempi di vita efficaci dei portatori minoritari (τ_{eff}) dei wafer passivati su ambo le facce, fino ad un massimo locale tra i 3000 e i 4000 mTorr di pressione, come illustrato in Tabella 1. Purtroppo una evidente variabilità nella qualità della testurizzazione dei wafer (visibili ad occhio nudo macchie e striature in alcuni casi) non ha consentito di determinare con certezza una condizione migliore di altre. Infatti campioni prodotti con gli stessi parametri ed in condizioni identiche hanno condotto a valori di lifetime abbastanza diversi, per cui la variabilità tra i valori misurati su campioni prodotti con diverse condizioni rientravano in una sorta di barra di errore, come visibile in tabella 1.

Tabella 1. Campagna esplorativa di variazioni della pressione di lavoro nel processo di deposizione di film di SiO_x

Campione di SiO _x	Potenza (W)	Pressione(mTorr)	Spessore(nm)	Lifetime - τ_{eff} (μ s)
276	15	3000	15	1000
277	15	3000	5.5	46
279	15	3500	6	20
280=276	15	3000	15	800
281	15	3500	20	1500
282	15	3500	11	20
283	15	4000	17	860
284	15	4500	17	820
285	15	3500	17	1200
286	15	3500	6.5	110
287	15	3500	6.5	260

Per la maggior parte dei campioni è stato utilizzato uno spessore di 15 nm, quindi maggiore di tipici 5-7 nm utilizzati nei dispositivi, con l'idea di definire uno studio iniziale di massima per poi verificarne l'efficacia su spessori ridotti. Quello che si può vedere è che, ad esempio, il SiO_x-276 e 280, prodotti nello stesso identico modo, hanno avuto uno scarto di 200 μ s. Questa variabilità non ha consentito quindi di affermare che un set di parametri fosse superiore agli altri, ma ha fornito l'indicazione che un aumento di pressione è la strada da seguire per migliorare la passivazione sui wafer testurizzati. Di conseguenza si è deciso di effettuare una campagna più accurata su wafer più simili tra di loro che potessero fornire indicazioni più precise.

Sono stati quindi acquisiti altri 100 wafer di silicio cristallino CZ di tipo n e dimensioni 156x156 mm, già trattati per la rimozione dei danni da taglio, testurizzazione e pulizia ed infine ricoperti con uno strato di ossido di mantenimento, da rimuovere con un bagno di HF da eseguire prima di immetterli nei reattori PECVD. Data la variabilità riscontrata in precedenza, si è deciso di controllare la qualità dei wafer in ingresso, misurando il tempo di vita con passivazione superficiale in immersione in HF 1%, dopo aver completamente rimosso l'ossido di protezione con un bagno prolungato in HF 2%. A questo scopo sono stati labellati 100 wafer (da 001 a 100) e misurati tutti in immersione in HF dopo essere stati puliti. È stato registrato il lifetime di partenza (con una media su 3 flash) e quello massimo (registrato dopo 300 flash circa). Si è notato anche che dopo aver misurato il lifetime massimo un lieve decremento si è verificato su una grande fetta dei wafer. Ad ogni modo per la catalogazione si è deciso di considerare il tempo di vita massimo.

Sono quindi stati divisi in base al seguente criterio

- Wafer pessimi- colore rosso - sotto i 100 microsecondi
- Wafer scarsi – colore giallo - 100-200 microsecondi
- Wafer buoni – colore verde – da 200 a 280 microsecondi
- Wafer ottimi – colore magenta sopra i 280 microsecondi

Dall'analisi dei valori, illustrati in figura 2 in forma statistica, appare evidente la disuniformità in termini di qualità dei wafer di c-Si. La catalogazione ha, comunque, permesso di attingere ad un buon numero di wafer per poter condurre una campagna sperimentale al variare dei parametri di deposizione. Si è scelto di eseguire il percorso di ottimizzazione sui wafer verdi. I wafer gialli saranno utilizzati per valutare l'impatto della passivazione su wafer meno buoni. Quelli magenta saranno impiegati per la realizzazione di dispositivi, mentre i rossi potranno essere usati per ottimizzazioni di rate di crescita o wafer sacrificali.

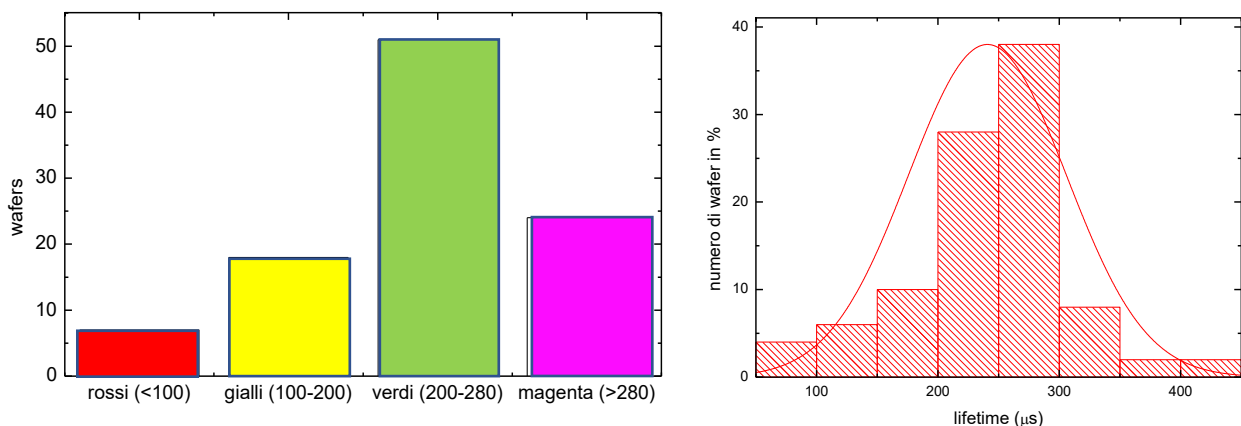


Figura 2. A sinistra: Statistica sui gruppi di wafer. A destra: Statistica sui wafer per lifetime max

Effetto della pressione di deposizione del passivante in α -SiO_x:H

Per questa analisi sono stati puliti 10 wafer del gruppo verde con un processo di RCA cleaning terminato con una ossidazione in un bagno di sola acqua deionizzata e acqua ossigenata in rapporto 2:1 a 80°C per 20 minuti come bagno finale di ossidazione. Inoltre, dopo osservazioni empiriche, è stato stabilito di mantenere in immersione HF i wafer per 5 minuti, sia durante l'RCA che nel bagno di rimozione dell'ossido antecedente l'immissione in camera.

Si è scelto di iniziare il percorso di ottimizzazione partendo dalla ricetta con pressione a 3500 mTorr, ma potenza RF di 11W, la minima per l'accensione della scarica, ed un tempo di deposizione di 3 minuti. Per ogni campione prodotto è stata anche tenuta traccia del numero del wafer, in modo da sapere il tempo di vita di partenza. Tutti i campioni prodotti sono riportati nella tabella II. Il campione 297 prodotto sul wafer 34 secondo la ricetta appena esposta, con uno spessore finale di 18nm, ha restituito 500 μs di tempo di vita efficace: non molto se si tiene presente lo spessore ed il tempo di vita del wafer di partenza. Tuttavia ripetendo la deposizione sono stati ottenuti risultati simili, certificando che i parametri non siano stati ottimali come ci si sarebbe potuto aspettare. A questo punto si è optato per un aumento di pressione, forti di conoscenze pregresse [5]. L'aumento della pressione di lavoro a 4000 mTorr ha richiesto l'innalzamento della potenza di scarica a 12 W. Mantenendo lo stesso tempo di deposizione si è osservato però una diminuzione della velocità di crescita (rate), per cui lo spessore finale è stato di 10.5 nm. Il tempo di vita del campione di ossido di silicio denominato 300 depositato sul wafer 28 è aumentato rispetto ai campioni precedenti fino a 770 μs partendo da 255 μs. Un ulteriore incremento della pressione fino a 4500 mTorr (SiOx 301) ha condotto ad una riduzione del lifetime finale (τ_{eff} finale =680 μs). Per confermare questo trend il campione è stato ripetuto (302) con lo stesso identico risultato. Poiché i wafer di partenza utilizzati per la deposizione dei campioni 300 e 301 avevano lo stesso identico lifetime di partenza, si può dire che la deposizione alla pressione di 4000 mTorr consente di massimizzare il lifetime.

Tabella 2. Campioni di α -SiO_x:H a pressione variabile

Campione SiOx	wafer	P (mTorr)	T (°C)	RF (W)	SiH4 5% (sccm)	CO2 (sccm)	tempo (s)	spessore (nm)	Rate (nm/s)	τ_{eff} finale (μs)	τ_{eff} iniziale (μs)
297	34	3500	250	11	120	1.5	180	18	0.100	500	243
300	28	4000	250	12	120	1.5	180	10.5	0.058	770	255
301	26	4500	250	12	120	1.5	180	10	0.056	680	246
302	24	4500	250	(13)-12	120	1.5	180			680	209

Film passivanti in α -SiO_x:H a temperatura e potenza variabile

Considerando il lavoro di ottimizzazione originale già citato [5], un altro dei parametri per l'aumento del livello di passivazione era la temperatura del substrato durante la deposizione. Nel passato la massima temperatura utilizzata era stata 250°C, ponendo attenzione al corretto funzionamento della camera di deposizione si è provato ad aumentare la temperatura fino a 300 gradi, mantenendo fissa la potenza a 4000 e la potenza di scarica sempre a 12W.

Il SiO_x-303, depositato a 275 °C, ha immediatamente fatto registrare un balzo in avanti nel livello di passivazione, con 1.3 ms con 12 nm di spessore del film. Il successivo step a 300 °C (304) ha visto un incremento fino a 1.9 ms per 17 nm. È interessante notare come, a parità di tempo di scarica, 3 minuti, di pressione e potenza, lo spessore ottenuto sia aumentato da 10 a 12 a 17 nm, ovvero il rate di crescita è aumentato da 0.056 a 0.094 nm/s. Questo fa supporre che la cinetica di reazione superficiale aumenti con la temperatura, e dunque che la minima potenza sostenibile per la scarica possa essere inferiore ai 12 W. I risultati sono illustrati nella prima sezione di Tabella 3. Di conseguenza è stato eseguito un test a vuoto per stabilire il minimo di potenza possibile. È stato verificato che con 9 W la scarica si sosteneva stabilmente. Tuttavia queste condizioni non erano sufficienti per l'innescò, per cui il plasma è stato attivato solo con una potenza di 11 W, i quali sono stati poi subito ridotti a 9 W. Il campione di SiO_x 305, prodotto a T=300°C in un tempo di 3 minuti, è risultato caratterizzato da un spessore di 9 nm (rate di 0.05nm/s). Il tempo di vita ottenuto è stato di ben 2.5 ms, da un wafer, il numero 6, che partiva da 240 μs. Per testare l'efficacia di questa nuova ricetta su uno strato sottile su un wafer dal tempo di vita di partenza analogo (247 μs) sono stati depositati sulle due facce strati per 150 e 120 secondi, così da verificare anche la linearità del rate di crescita. Sono stati ottenuti, rispettivamente, 6 e 5.5 nm. Il tempo di vita efficace del wafer così passivato risulta di 780 μs. Un risultato ragguardevole, se comparato con il punto di partenza, che era di appena 50-100 μs.

Tabella 3. Campioni a temperatura e potenza variabile

campione SiO _x	wafer	P (mTorr)	T (°C)	RF (W)	SiH ₄ 5% (sccm)	CO ₂ (sccm)	tempo (s)	spessore (nm)	Rate (nm/s)	τ_{eff} finale (μs)	τ_{eff} iniziale (μs)
303	23	4000	275	12	120	1.5	180	12	0.067	1300	206
304	7	4000	300	12	120	1.5	180	17	0.094	1900	260
305	6	4000	300	9	120	1.5	180	9	0.050	2500	240
306	4	4000	300	9	120	1.5	150/ 120	6/ 5.5	0.04/ 0.046	780	247

Dunque il set di parametri di deposizione ottimizzato per i wafer testurizzati, che denominiamo SiO_x-TX, è il seguente:

SiH₄ 5%=120 sccm, H₂=200 sccm, CO₂=1.5sccm, P=4000 mTorr, T=300°C, RF= 9W (innescò a 11W)

Al momento questa ricetta ha condotto ad un valore di passivazione molto buono, sia su strato spesso 9 nm (2.5ms) che sottile di 6 nm circa (0.8ms), a patto che il wafer sia stato pulito chimicamente in superficie adottando particolari accortezze nel processo in wet bench.

2.1.2 Miglioramento della qualità della passivazione mediante utilizzo del plasma di idrogeno

Accanto al lavoro sulla passivazione di wafer testurizzati con film di ossido di silicio, si è anche effettuato uno studio sul potenziale utilizzo di un trattamento in plasma di idrogeno da eseguire sul film passivante sia per incrementare il livello di passivazione ottenuto [6], che per preservare tale valore durante la deposizione dei contatti selettivi realizzati con film sottili di silicio drogati. Questo ultimo aspetto è fondamentale soprattutto per quel che concerne il film di silicio drogato di tipo p che può condizionare fortemente la passivazione precedentemente realizzata sul wafer [7]. Sono state realizzate delle strutture test, depositando sul wafer di

silicio di tipo n i film sottili sia di tipo intrinseco che drogati necessari per realizzare la cella solare (schema di figura 3), e per tali strutture è stato valutato il tempo di vita dei portatori minoritari in varie fasi della preparazione come di seguito descritto.

Innanzitutto è stato depositato il film passivante di a-Si:H di spessore di 6 nm su entrambe le superfici di c-Si mediante PECVD a 13.56 MHz, utilizzando le seguenti condizioni: $\text{SiH}_4 = 5$ sccm e $\text{H}_2 = 15$ sccm, Potenza = 2.5 W, pressione = 400 mTorr, $T=150^\circ\text{C}$. A valle della deposizione dello strato intrinseco, eseguita sull'intero wafer, il wafer stesso è stato suddiviso in 3 parti, su due delle quali è stato eseguito un trattamento in plasma di idrogeno su entrambe le superfici per un tempo di 60 s utilizzando le condizioni: Potenza = 2.5 W, pressione = 800 mTorr, $T=150^\circ\text{C}$ e utilizzando due differenti flussi di H_2 (20 e 100 sccm). Dopo il trattamento in plasma di idrogeno tutti e 3 i campioni sono stati trattati in temperatura per 2 ore a 190°C . Successivamente su una delle facce dei tre campioni è stato depositato il film di n-SiOx ed è stata eseguita la prima misura di lifetime riportata in figura 3. Come si vede il trattamento in plasma consente di migliorare leggermente il lifetime in entrambe le condizioni utilizzate per il trattamento in H_2 (linea continua nera vs curve blu e rosse). Ma la vera differenza è evidente a valle della deposizione dello strato di silicio nanocristallino drogato di tipo p, dove il campione realizzato senza trattamento in plasma presenta lifetime sensibilmente più bassi di quelli rilevati con il plasma di H_2 (figura 3 e tabella 4). Le differenze sono evidenti anche dai valori di implied Voc valutati per le strutture di test completate con entrambi gli strati drogati e riportata in tabella 4, pari a 679 mV (senza plasma di idrogeno) e maggiori di 700 con plasma.

Il risultato ottenuto è fortemente promettente sia per sviluppo di celle SHJ di tipo standard ad alta efficienza, ma anche per lo studio di celle con contatti selettivi differenti dai film drogato di silicio, dove per alcuni materiali non è possibile utilizzare quei trattamenti termici che attualmente consentono di recuperare almeno in parte i danni alla passivazione causati dai layer sovrastanti. Il plasma di idrogeno potrebbe, infatti, sia migliorare nel complesso la qualità della passivazione ottenuta con i film di silicio amorfo sia renderla più stabile rispetto ai processi a cui i film passivanti sono sottoposti in successione durante la fabbricazione del dispositivo.

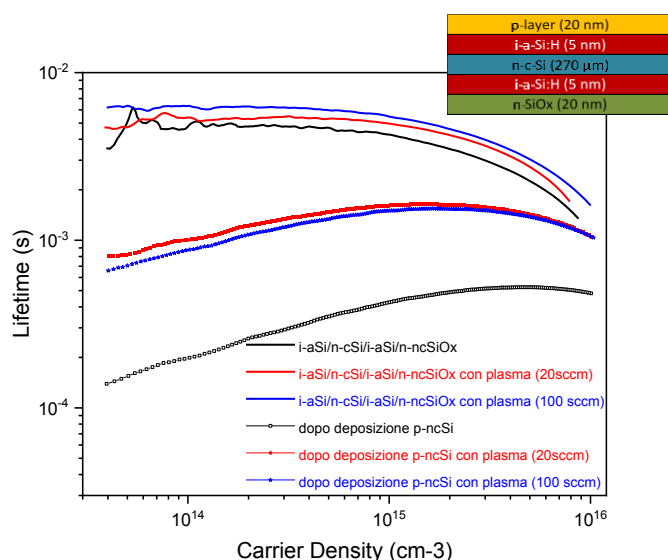


Figura 3. Lifetime delle strutture di test a valle della deposizione dei film passivanti in silicio amorfo e dello strato di tipo n (linee continue) e a valle della deposizione dello strato p (linee e simboli). Le curve nere sono relative ai campioni senza trattamento di idrogeno, mentre quelle rosse e blu sono state ottenute per i campioni trattati in plasma di idrogeno. In figura è anche riportato lo schema dell'intera struttura di test realizzata.

Tabella 4. Lifetime e implied Voc misurate sulle strutture di test descritte schematicamente nella prima colonna.

Strutture di test	τ (ms) @ $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	V_{oc}^i (mV)
i-a-Si:H/ncSi/i-a-Si:H/n- nc SiO _x	3700	713
i-a-Si:H/ncSi/i-a-Si:H/n- nc SiO _x - H ₂ plasma (20 sccm)	4960	732
i-a-Si:H/ncSi/i-a-Si:H/n- nc SiO _x - H ₂ plasma (100 sccm)	5480	725
p- nc Si/i-a-Si:H/ncSi/i-a-Si:H/n- nc SiO _x	620	679
p- nc Si/i-a-Si:H/ncSi/i-a-Si:H/n- nc SiO _x H ₂ plasma (20 sccm)	1615	707
p- nc Si/i-a-Si:H/ncSi/i-a-Si:H/n- nc SiO _x H ₂ plasma (100 sccm)	1500	706

2.2 Sviluppo di contatti selettivi per celle ad eterogiunzione di silicio

Il contatto selettivo per le cariche, come già detto, viene tipicamente realizzato nelle celle ad eterogiunzione di silicio con film sottili a base di silicio drogato di tipo p e di tipo n, depositati mediante tecnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). D'altro canto la ricerca è impegnata sullo studio di alternative agli strati di silicio drogati con l'obiettivo di ottenere dispositivi caratterizzati da buone prestazioni, valutando anche materiali che non richiedano per la loro deposizione l'utilizzo di gas pericolosi, come ad esempio il diborano o trimetilboro utilizzati per il drogaggio di tipo p e la fosfina utilizzata per il drogaggio di tipo n dei film di silicio. Nella recente letteratura sono riportati diversi articoli che puntano alla realizzazione di celle a eterogiunzione cosiddette dopant-free, con risultati in alcuni casi molto promettenti [8-9]. Il progetto ha indagato in precedenza film di ossido di molibdeno e di ossido di tungsteno come trasportatori per le lacune [10], mentre la presente linea di ricerca si è soffermata sullo studio di altri materiali come nel seguito descritto.

2.2.1 Film di MoS₂ e loro utilizzo in celle solari SHJ

Il disolfuro di molibdeno (MoS₂) ha un gap ottica indiretta a 1.17-1.23 eV [11], mentre la prima gap diretta è a circa 1.85 eV [12]. La gap indiretta dà un assorbimento piuttosto debole e perciò film da poche decine di nanometri risulterebbero abbastanza trasparenti per le lunghezze d'onda superiori a 800 nm. L'energia di ionizzazione dell'MoS₂ è circa 5.6 eV [13]. Un film di MoS₂ con drogaggio di tipo p avrebbe quindi una funzione lavoro maggiore di 5 eV e risulterebbe adatto come hole-transport material (HTM). Il drogaggio con il Niobio dovrebbe introdurre dei livelli accettori e potrebbe essere in grado di modificare la conducibilità elettrica rendendo il materiale p-type. D'altra parte, come materiale non drogato, l'MoS₂ tende spontaneamente ad avere una conducibilità di tipo n, probabilmente a causa di difetti intrinseci del materiale (come le vacanze di zolfo) o da impurezze non controllate. Il lavoro ha avuto lo scopo di valutare il possibile utilizzo di film di MoS₂ in celle a eterogiunzione di silicio.

Campioni di MoS₂ sono stati depositati per sputtering utilizzando un target di MoS₂:Nb (2%at). Le attività si sono concentrate dapprima sulla caratterizzazione dei singoli film, depositati su vetro per lo studio delle proprietà chimiche ed elettro-ottiche, e successivamente sulla realizzazione di eterogiunzioni MoS₂/c-Si per la caratterizzazione delle proprietà elettriche dell'interfaccia.

Deposizione e caratterizzazione di film di MoS₂:Nb

La prima fase del lavoro è stata dedicata all'ottimizzazione delle condizioni di deposizione via sputtering al fine di ottenere film con una corretta stechiometria ed una elevata trasparenza. Dopo alcuni esperimenti preliminari, sono stati fissati alcuni parametri di processo, come la potenza di sputtering (150W-RF) e la temperatura di deposizione (270°C nominali, che corrispondono a circa 180°C sul campione), mentre è stato

effettuato uno studio più approfondito sull'effetto della pressione di sputtering, che è stata variata tra 1.1×10^{-3} e 4.0×10^{-2} mbar. Il tempo di deposizione è stato mantenuto costante in tutti i campioni e fissato in modo da ottenere uno spessore di circa 200 nm, adatto per una buona caratterizzazione spettrofotometrica sia della trasmittanza che della riflettanza.

I risultati delle misure spettrofotometriche (figura 4) mostrano un aumento della trasmittanza accompagnato da una riduzione della riflettanza al crescere della pressione di sputtering.

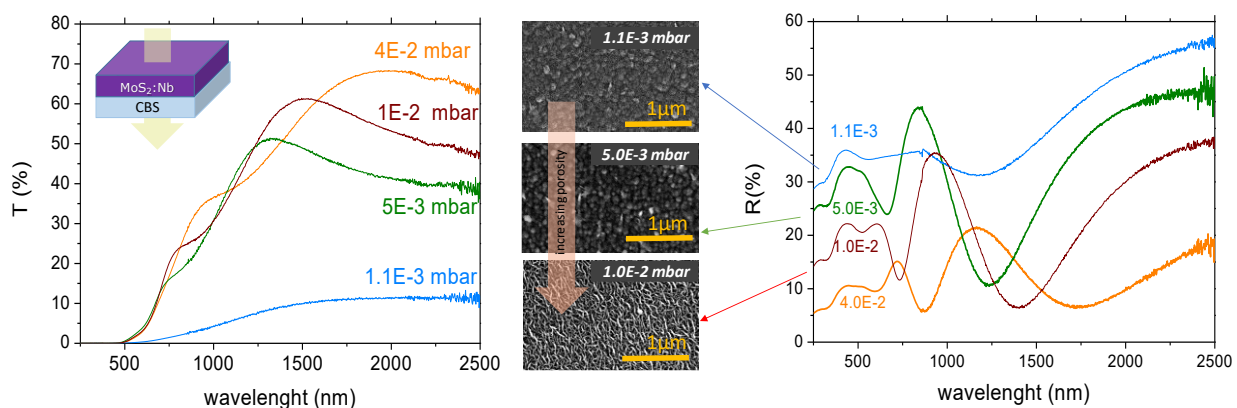


Figura 4. Trasmittanza (sinistra) e riflettanza (destra) di film di MoS₂:Nb as-deposited a diverse pressioni di sputtering. Al centro, le foto SEM in planare di tre campioni depositati con pressioni crescenti da 1.1×10^{-3} a 1.0×10^{-2} mbar.

Questo trend è dovuto a differenze sia chimiche che morfologiche tra campioni depositati a diverse pressioni. La riduzione della R a basse lunghezze d'onda osservata al crescere della pressione di deposizione è dovuta a una riduzione dell'indice di rifrazione, legato ad un aumento della porosità dei film. Questo effetto, dapprima suggerito dalle misure ottiche, è stato confermato sia dalle caratterizzazioni SEM in planare (immagini di figura 4) che da misure indirette di porosità ricavata dalla massa e dalla geometria del campione. Per quanto riguarda invece la composizione chimica, i dati EDX in figura 5 mostrano che il rapporto [S]/[Mo] nei campioni appena depositati (as-dep) diminuisce al diminuire della pressione fino a un valore molto inferiore a 2 nel caso del campione a pressione più bassa. Questo risultato evidenzia una diminuzione dell'incorporazione di zolfo nel film al diminuire della pressione di sputtering, che porta quindi a materiali con composizioni Mo-rich, più conduttivi e meno trasparenti.

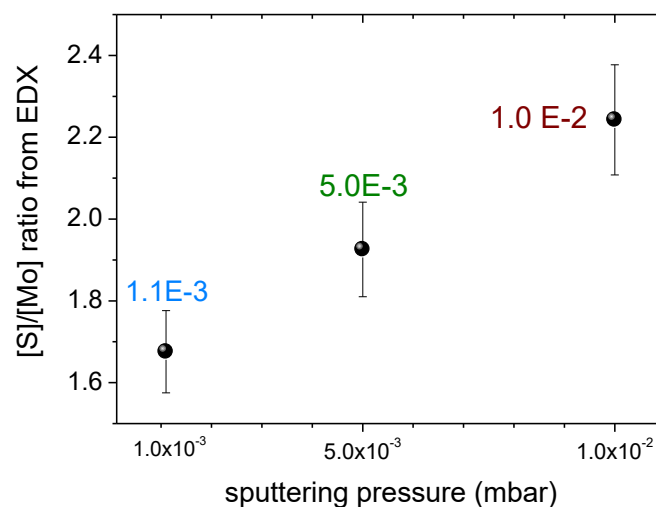


Figura 5: Dipendenza della composizione dei film di MoS₂ dalla pressione di sputtering.

Questo risultato si riflette anche nei plot di Tauc: nel grafico a sinistra di figura 6 vediamo infatti che i campioni as-dep cresciuti a pressioni più alte mostrano una gap ottica di circa 1.70 -1.75 eV, vicina a quella attesa, mentre a pressione più bassa si ottiene un campione con un assorbimento ottico molto maggiore e gap minore, in accordo con la composizione ricca in Mo.

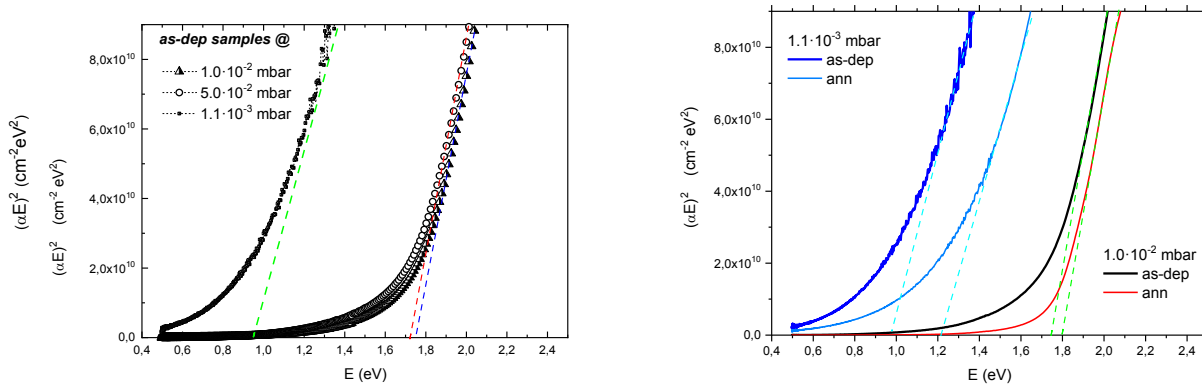


Figura 6: Tauc Plot per campioni di MoS₂ as-deposited a diverse pressioni di sputtering (sinistra). A destra il confronto tra due campioni as-dep e annealed.

Tutti i campioni sono stati sottoposti ad un annealing termico da 60 min a 580°C in atmosfera inerte. L'effetto di questo trattamento è quello di migliorare la trasparenza del film (figura 7a), principalmente a causa del miglioramento della cristallinità del materiale, come evidenziato dalle caratterizzazioni XRD in figura 7b, mentre l'EDX non ha evidenziato alcuna differenza apprezzabile di composizione rispetto ai campioni as-deposited.

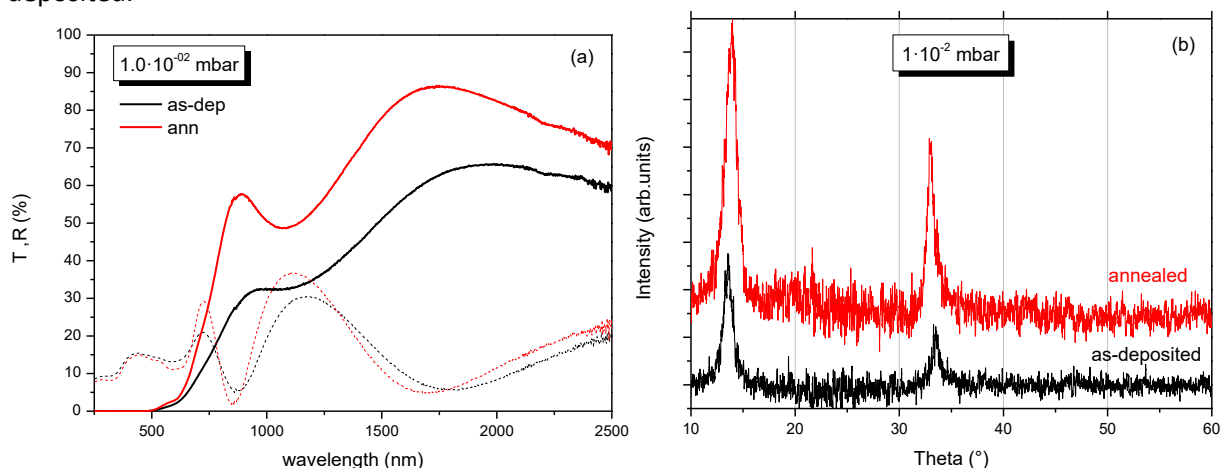


Figura 7: (a) Caratterizzazione spettrofotometrica e (b) XRD di un film di MoS₂ as-deposited e annealed.

Il confronto tra i plot di Tauc di due campioni analizzati prima e dopo l'annealing è mostrato come esempio in figura 6 (lato destro). Si osserva che l'annealing porta a un miglioramento della gap ottica, che nei campioni depositati a bassa pressione passa da un valore as-dep di circa 1.75 eV a 1.80 eV. Nei campioni a bassa pressione si ottiene un aumento anche più evidente, da $E_g < 1.0$ eV a E_g di circa 1.20 eV, ma il valore finale resta comunque nettamente più basso rispetto ai valori attesi per un film di MoS₂ a causa della composizione Mo-rich.

Per quanto riguarda la caratterizzazione elettrica, tutti i campioni con la corretta stechiometria mostrano una elevata resistenza di sheet ($>10^4 \Omega/\square$) e bassi valori della mobilità, che non permette la caratterizzazione di

Hall con la nostra strumentazione. Le proprietà elettriche dei campioni sono state quindi ricavate analizzando direttamente le caratteristiche J-V delle eterogiunzioni MoS₂/c-Si.

Eterogiunzioni MoS₂/c-Si

I campioni di MoS₂ sono stati depositati su wafer di silicio cristallino sia di tipo p che di tipo n, puliti chimicamente tramite etching in HF subito prima dell'inserimento nello sputtering per la deposizione del MoS₂. I dispositivi sono stati realizzati con film di MoS₂ da circa 200 nm, utilizzando sia materiali as-deposited che materiali sottoposti ad annealing in atmosfera inerte (ann).

Il contatto posteriore su silicio è stato realizzato con InGa mentre quello superiore, su MoS₂, tramite evaporazione di un dot di oro (diametro 1 mm). L'ohmicità del contatto Au/MoS₂ è stata verificata preventivamente tramite misure di TLM su film di MoS₂ depositati su vetro. Lo schema del dispositivo finale è mostrato in figura 8.

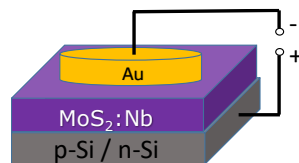


Figura 8: Schema del dispositivo ad eterogiunzione MoS₂/c-Si.

La figura 9 riporta le curve J-V di tutti i dispositivi realizzati su wafer di tipo p (prima riga) e su silicio con drogaggio di tipo n (seconda riga), utilizzando film di MoS₂ depositati alle diverse pressioni di sputtering: $1.0 \cdot 10^{-2}$, $5.0 \cdot 10^{-3}$ e $1.1 \cdot 10^{-3}$ mbar.

I risultati rivelano che nonostante il drogaggio con il Niobio, i campioni di MoS₂ mostrano una conducibilità di tipo n, sia nello stato as-deposited che dopo l'annealing, dando luogo alla formazione di un contatto rettificante con il wafer di silicio p-type e di un contatto quasi ohmico su wafer n. Questo risultato potrebbe essere dovuto alla presenza di difetti donori intrinseci (come le vacanze di zolfo, Vs) o a contaminazioni di Na, rilevate a posteriori da caratterizzazioni GDOES.

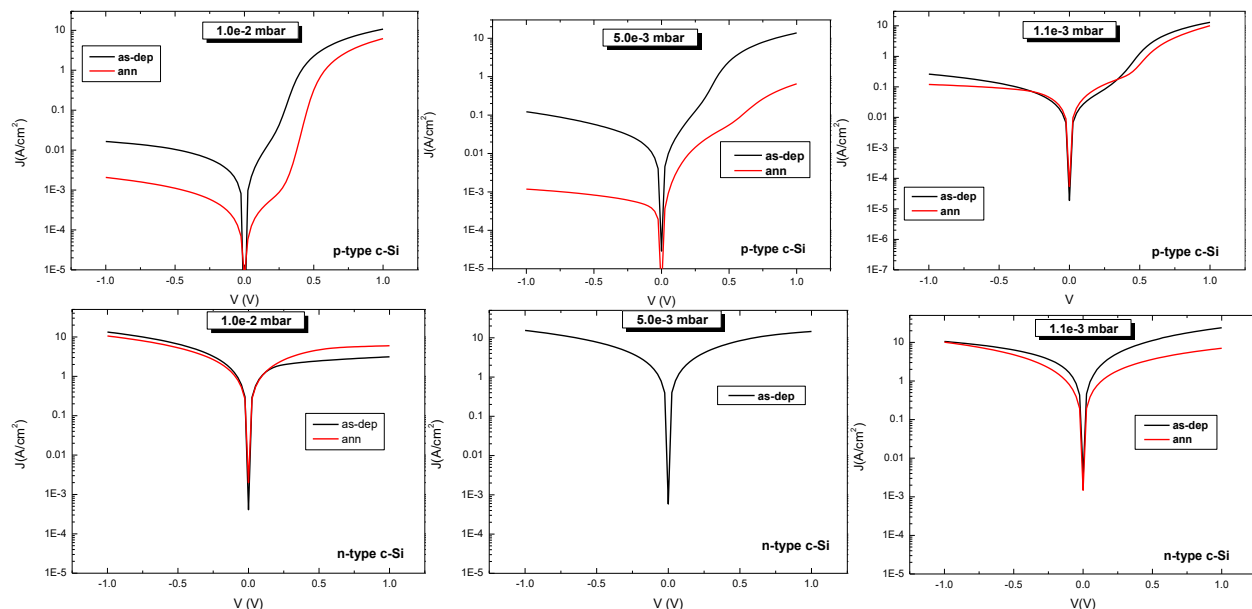


Figura 9: Caratteristiche J-V di dispositivi ad eterogiunzione MoS₂/c-Si su wafer p (prima riga) e wafer n (seconda riga) con MoS₂ depositato a pressioni di sputtering decrescenti da sinistra a destra. In ogni grafico sono riportate le curve relative al dispositivo con MoS₂ as-deposited e sottoposto ad annealing termico.

In base a questi risultati preliminari il film di MoS₂ può essere un valido candidato come trasportatore di elettroni nelle celle. Futuri sviluppi e verifiche andranno compiuti su silicio passivato per valutare eventuali danni alla passivazione prodotti dalla crescita del film stesso.

2.2.2 Film di NiO:Li da utilizzare come trasportatori d lacune in celle solari SHJ

Caratterizzazione del film di NiO:Li

L'ossido di nichel (NiO) è un materiale ceramico che evapora ad alta temperatura (circa 2000°C), quindi molto difficile da crescere mediante evaporazione termica convenzionale nei comuni crogioli di tungsteno. Pertanto l'evaporazione mediante fascio elettronico (e-beam) è la tecnica più comunemente usata con questo materiale perché riesce a raggiungere quel tipo di temperature più facilmente. Quando evaporato, il film di NiO si deposita sul substrato in forma non stechiometrica, e presenta delle vacanze di Ni che lo portano ad avere un comportamento da semiconduttore di tipo p. Tuttavia esso è naturalmente molto poco conduttivo e per questo si è tentato di drogarlo con l'inserimento di litio, grazie alla collaborazione col dipartimento di chimica dell'Università Sapienza di Roma. Il materiale ottenuto (NiO:Li), depositato su silicio cristallino di tipo n, opportunamente passivato con uno strato di silicio amorfo (a-Si:H) o ossido di silicio sub-stechiometrico amorfo (a-SiO_x:H), dovrebbe così comportarsi da emitter e dare luogo ad una eterogiunzione [14]. L'introduzione di questo materiale al posto del silicio amorfo comunemente usato premetterebbe di eliminare l'uso di gas tossici e al tempo stesso ridurre le perdite per assorbimento parassita tipiche dell'a-Si:H, avendo il film di NiO:Li una gap ottica di circa 3.7 eV. Per la deposizione di NiO:Li mediante evaporazione è stata quindi scelta la tecnica e-beam. La preparazione dei materiali usati come target e la loro caratterizzazione sono descritte in dettaglio nel rapporto RdS_PTR_2020_233, insieme alla caratterizzazione ottica ed elettrica dei film depositati su vetro, di cui si riporta di seguito un sunto. Sono stati prodotti pellet di NiO:Li a diverse concentrazioni di Litio: 3% e 5%. Per la deposizione si è avuta l'accortezza di mantenere i substrati a temperatura ambiente e di applicare una tensione del catodo del fascio elettronico di circa 3.5 kV in modo da non scaldare eccessivamente il materiale localmente ed ottenere una vaporizzazione non controllabile. L'aspetto critico di questo tipo di evaporazione riguarda la generazione di raggi X dovuta al frenamento degli elettroni. Tali radiazioni possono danneggiare i substrati di silicio, per lo meno per intensità rilevanti. Pertanto, mantenere l'energia del fascio elettronico relativamente bassa, aiuta a mantenere ridotta la produzione dei raggi X e di conseguenza limitare il danneggiamento della passivazione del campione di silicio passivato su cui depositare il film di NiO:Li.

Per la caratterizzazione del materiale, diversi film sono stati depositati su vetro. Su questi campioni sono state compiute caratterizzazioni elettriche, misurando la conducibilità e l'energia di attivazione, ed ottiche, estrapolando, dalle misure di riflettanza e trasmittanza, il coefficiente di assorbimento e la gap ottica.

Riguardo alla conducibilità sono stati riscontrati valori crescenti da $10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$, per il film di NiO senza litio, a $10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$ per Li al 3%, fino ad arrivare a $10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ per concentrazione di Li del 5%. L'energia di attivazione è stata invece osservata decrescere da circa 0.55 eV per il film non drogato, a 0.35 eV per il NiO:Li 5%. Inoltre è stato testato il contatto ITO/NiO:Li alle diverse concentrazioni per confermare che fosse sempre ohmico.

Riguardo alla caratterizzazione ottica è stato estrapolato il coefficiente di assorbimento che, in confronto con l'a-Si:H, è più basso alle lunghezze d'onda inferiori a 600 nm. Questa maggiore trasparenza è stata confermata dall'estrapolazione della gap ottica mediante il plot di Tauc: 3.7 eV contro 1.7 eV dell'a-Si:H.

Realizzazione e caratterizzazione delle celle con emitter in NiO:Li

Dopo la caratterizzazione del materiale depositato sul vetro, l'NiO:Li è stato usato per realizzare l'emitter di un'eterostruttura. Le celle sono state realizzate a partire da wafer di silicio monocristallino Czochralski di tipo n, testurizzati, con resistività di 1-5 Ωcm e spessore di 160 micron. Tutti i wafer impiegati sono stati lavati con processo RCA, al termine del quale è stato lasciato uno strato di ossido protettivo che è stato rimosso solo immediatamente prima della passivazione mediante un bagno in HF 1% per due minuti.

La passivazione dei wafer è stata ottenuta mediante deposizione via PECVD di un film di a-SiO_x:H di spessore opportuno. Infatti, se il livello di passivazione superficiale di un wafer di silicio dipende dallo spessore del a-SiO_x:H, è comunque necessario uno strato sufficientemente sottile per consentire il trasporto di carica.

Pertanto per gli esperimenti in cui è stato importante osservare l'andamento del tempo di vita dei campioni, il film di a-SiO_x:H è stato depositato con spessori asimmetrici rispettivamente di 5 nm, sul lato del wafer dove applicare il film di NiO:Li e 15 nm sull'altro lato del wafer per assicurare la passivazione completa. Nel caso invece si dovesse realizzare una cella completa sono stati depositati 5 nm da ambo i lati del wafer. Ciò nonostante, anche i campioni con il retro avente passivazione più spessa sono stati utilizzati per la caratterizzazione del contatto selettivo, rimuovendo il film di a-SiO_x:H sul retro con HF ed H₂O₂ e prendendo il contatto sul silicio cristallino mediante applicazione di un eutettico di Indio e Gallio (InGa).

Il primo esperimento di evaporazione è stato fatto con NiO non drogato per porre un riferimento iniziale, ed anche come confronto con quanto fatto in passato con ossido di nichel depositato per sputtering su silicio non passivato [14]. Lo spessore del film depositato è stato fissato a circa 20 nm. Sopra lo strato di NiO è stato depositato un film di ITO di circa 70 nm mediante magnetron sputtering per completare il lato emitter della cella HJ. La deposizione dello strato di ITO, avvenuta alla temperatura di 180°C, ha anche avuto l'effetto di trattare termicamente (annealing) il dispositivo. In figura 10 sono mostrate le curve J-V della cella con struttura schematizzata nell'inserito, sia in luce con spettro standard AM 1.5G (a sinistra) che al buio (a destra). Il contatto sul retro in questo caso è stato realizzato con InGa dopo aver rimosso chimicamente lo strato passivante. A causa della bassa conducibilità dello strato di NiO non drogato e della conseguente alta energia di attivazione, la cella in esame presenta numerosi problemi: il disallineamento delle bande tra c-Si/a-SiO_x:H/NiO crea un ostacolo al trasporto della carica ed un built-in molto basso non consente un'efficace emissione termoionica. Infatti la fotocorrente si riesce ad estrarre dalla cella solo nel terzo quadrante, quindi con un campo elettrico imposto dall'esterno. Altro problema presente, ma non particolarmente evidente, è l's-shape, sempre dovuta al disallineamento delle bande. La resistenza serie molto alta è dovuta a due fattori: il primo è la bassissima conducibilità dello strato di emitter, la seconda è l'assenza di una griglia metallica sull'ITO per la raccolta dei portatori. Dalla caratteristica al buio è evidente una forte componente di ricombinazione anche sull'emitter, mentre sul retro la ricombinazione è dovuta al tipo di contatto ottenuto con l'InGa la cui applicazione rende necessario rimuovere la passivazione.

I parametri elettrici della cella estrapolati dalla curva J-V sono riportati in tabella 5. Va notato che comunque, rispetto a quanto mostrato in [14], in cui il NiO non drogato era stato realizzato per sputtering (una tecnica che può essere altrettanto dannosa per il silicio rispetto all'e-beam), l'inserimento di uno strato di passivazione ha notevolmente migliorato le prestazioni della cella, con una produzione di fototensione e fotocorrente.

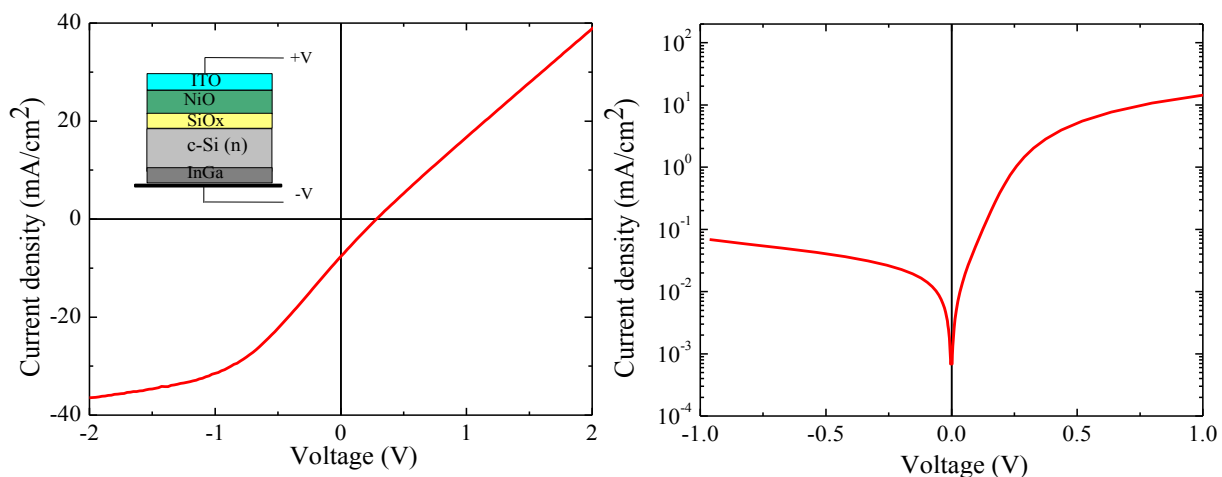


Figura 10. Caratteristiche J-V della cella con emitter in NiO non drogato, schematizzata nell'inserito. A sinistra in condizioni di illuminazione AM 1.5G e a destra in buio.

Tabella 5. Parametri delle celle con NiO con diverse concentrazioni di litio.

	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	J_{sat} (mA/cm ²)	R_s (Ω cm ²)
NiO	284	7.5	24.2	0.5	-	118.5
NiO:Li 3%	306	15.9	29.3	1.43	33.3	11.9
NiO:Li 3% annealed	299	25.7	30.2	2.37	33.1	7.3
NiO:Li 5%	338	28.8	29.2	2.84	33.2	8.5

Ripetendo l'esperimento con l'*NiO* drogato al 3% (*NiO:Li* 3%) le caratteristiche J-V della cella sono migliorate. Come si vede dalla figura 11 il parametro che è migliorato maggiormente è la resistenza serie, che ha portato ad ottenere una J_{sc} considerevolmente più alta. Questo è dovuto alla conducibilità del film molto più alta e ad un trasporto migliore, soprattutto dopo un annealing termico (180°C, 30 minuti), eseguito successivamente alla deposizione dello strato di ITO avvenuta invece a temperatura ambiente. Grazie all'energia di attivazione minore, che sposta quindi il livello di Fermi lievemente più vicino alla banda di valenza dell'*NiO*, il disallineamento delle bande, anche se ancora presente, è inferiore. Questo si è tradotto in un built-in maggiore e una conseguente V_{oc} maggiore. È interessante notare come sia sparita completamente l'*s-shape* dalla curva J-V. I parametri elettrici della cella sono riportati in tabella 5, dove J_{sat} è la fotocorrente di saturazione che in una cella performante è raggiunta nel quarto quadrante ed è uguale alla J_{sc} , mentre in questo caso è raggiunta solo nel terzo quadrante.

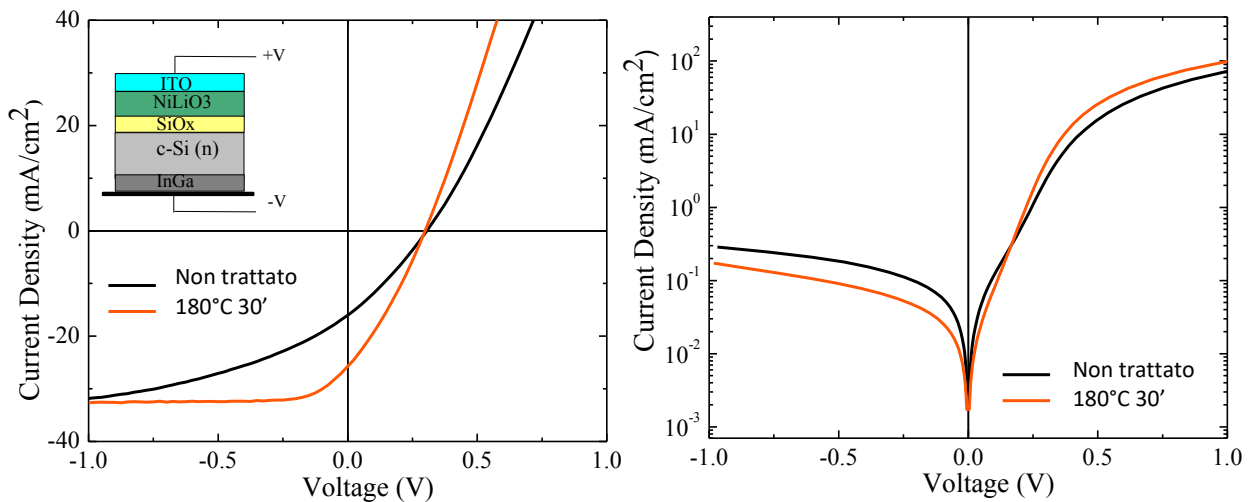


Figura 11. Caratteristiche J-V della cella con emitter in *NiO:Li* 3%, schematizzata nell'inserto. A sinistra in condizioni di illuminazione standard AM 1.5G e a destra in buio. Sono riportate le curve prima e dopo un trattamento termico (annealing).

Realizzando un dispositivo analogo con il *NiO:Li* drogato al 5% si è notato un miglioramento dei parametri rispetto al dispositivo con il 3%, anche se i problemi presenti non sono stati eliminati. Per questo motivo abbiamo deciso di produrre una cella completa anche del contatto di base, realizzato con il classico schema (i) a-SiOx:H/(n) a-Si:H/TCO, così da eliminare la ricombinazione sul retro dovuta all'assenza di passivazione ed apprezzare tutte le potenzialità del dispositivo. Quindi è stato usato un wafer passivato con 5 nm di a-SiOx:H su entrambe le facce, e sul retro è stato depositato mediante PECVD uno strato di (n) a-Si:H. I parametri di deposizione per lo strato di silicio amorfo drogato di tipo n sono i seguenti: Temperatura del

substrato = 206°C, pressione = 300 mTorr, potenza RF = 10 W; gas precursori: silano = 40 sccm, fosfina = 20 sccm, H₂ = 50 sccm. Lo spessore del film di (n) a-Si:H è stato fissato in circa 10 nm. Successivamente è stato depositato il film di NiO:Li 5% di 20 nm di spessore sull'altro lato. Infine è stato depositato, su entrambi i lati della cella, un film di ITO da 70 nm di spessore, sia come antiriflesso, sia per il trasporto laterale delle cariche raccolte. Dopo la deposizione degli strati di ITO la cella ha subito un trattamento termico a 180°C per 30 minuti. In figura 12 sono riportate le curve J-V della cella in luce ed al buio.

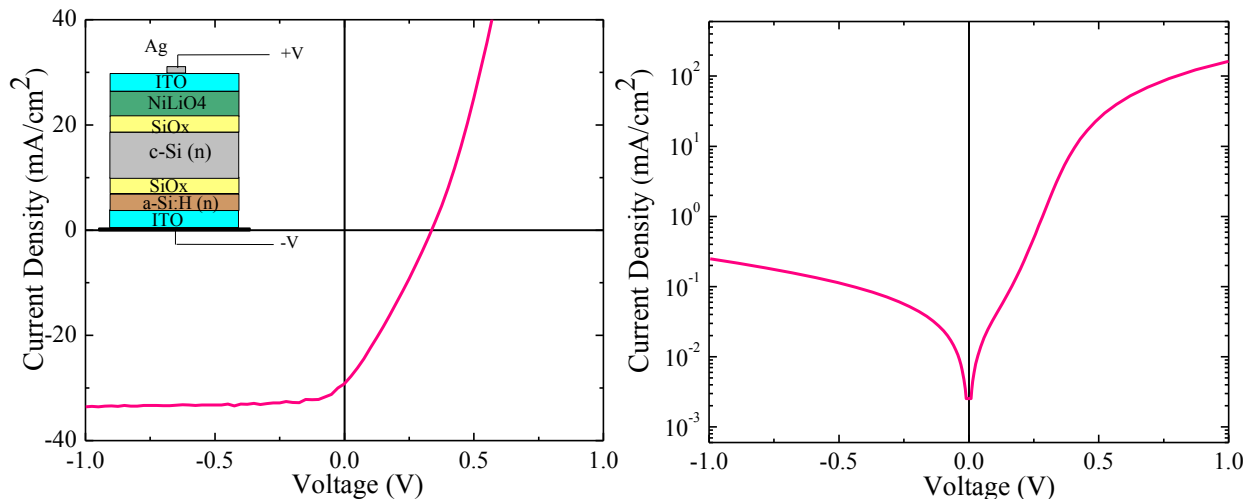


Figura 12. Caratteristiche J-V della cella completa con emitter in NiO:Li 5% e contatto di base, schematizzata nell'inserto. A sinistra il grafico con la curva misurata in condizioni di luce e a destra in buio.

Come si vede dalla curva in luce, le prestazioni del dispositivo sono evidentemente le migliori di tutti i dispositivi analizzati finora. I parametri della cella, riportati in tabella 5, evidenziano che comunque la Voc, seppur più alta rispetto agli altri campioni, è di soli 338 mV. Nonostante l'assenza di S-shape, una resistenza serie in linea con quanto visto negli altri campioni fa sì che la Jsc non raggiunga il valore della fotocorrente massima estraibile (Jsat) nel quarto quadrante. Questo indica la presenza di un ostacolo al trasporto della carica, dovuto ad un campo elettrico insufficiente all'interno dell'eterostruttura.

La migliore trasparenza della coppia di strati di a-SiOx:H e NiO:Li in confronto ad una cella con emitter tutto in silicio amorfo, intrinseco e drogato, è apprezzabile osservando le curve di efficienza quantica interna (IQE) delle celle riportate in figura 13, ottenute combinando le misure di efficienza quantica esterna e di riflettanza dei campioni.

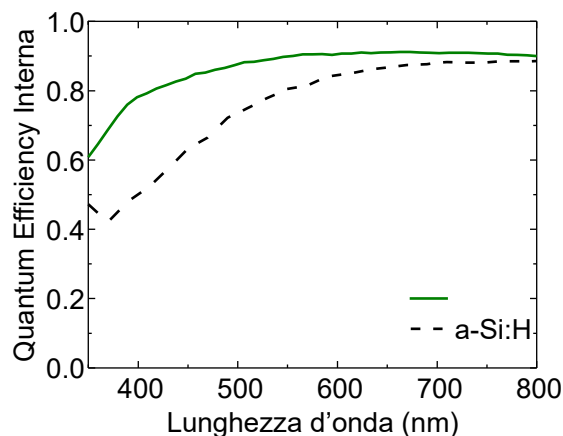


Figura 13. Confronto della internal quantum efficiency della cella realizzata con l'emitter in a-SiOx:H e NiO:Li 5% e una cella con l'emitter in a-Si:H.

E' possibile osservare come la curva di IQE della cella con emitter in a-Si:H sia sensibilmente più bassa di quella della cella con NiO:Li, per cui la maggiore trasparenza degli strati di emitter permette ad una maggiore quantità di fotoni di arrivare al silicio cristallino e fotogenerare, soprattutto per le lunghezze d'onda tra il violetto e il verde, confermando le migliori performance ottiche dell'emitter.

Per comprendere meglio cosa impedisca alla cella di funzionare in modo più performante è stata fatta una simulazione numerica monodimensionale di cui riportiamo il corrispondente diagramma a bande dell'eterostruttura, visibile in figura 14.

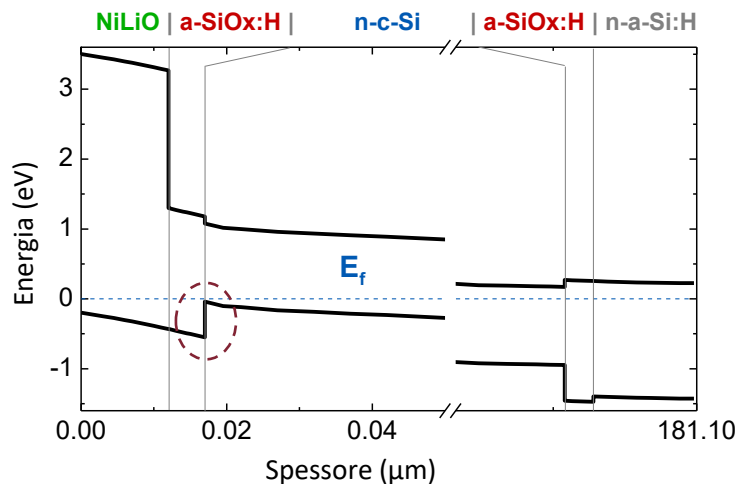


Figura 14. Simulazione del diagramma a bande di una cella con emitter in NiO:Li e passivante in SiOx:H. Il cerchio tratteggiato indica l'offset in banda di valenza tra il c-Si e gli strati a-SiOx:H/NiO:Li.

Questo diagramma a bande mostra come in teoria l'inversione di drogaggio della superficie del silicio cristallino avvenga correttamente, ma evidenzia anche un offset marcato tra la banda di valenza del c-Si e quella dell'a-SiOx:H/NiO:Li. Le lacune devono oltrepassare questa barriera per effetto termoionico per poter essere raccolte e se il drogaggio del NiO:Li non è sufficientemente alto il campo elettrico potrebbe non essere sufficiente per far oltrepassare la barriera a tutti i portatori giunti all'interfaccia. Se non la oltrepassano, ricombinano e difatti lo fanno, come evidenzia la corrente elevata in polarizzazione inversa al buio (Fig. 10 a sinistra). Per ovviare a questo problema ci sono vari modi. In primis l'aumento del drogaggio attivo nel film di NiO:Li, con conseguente abbassamento dell'energia di attivazione, può aumentare il campo elettrico di built-in aiutando i portatori a scavalcare l'offset di banda di valenza per effetto termoionico e contemporaneamente può stringere la barriera permettendo anche un eventuale passaggio per effetto tunnel. Oppure si può provare ad utilizzare il silicio amorfo come passivante al posto del a-SiOx:H sfruttando la gap inferiore. L'offset alla banda di valenza verrebbe ridotto riducendo quindi il problema, ma perdendo però i benefici legati alla trasparenza del a-SiOx:H. Infine un'attenta ottimizzazione dello spessore dei film di NiO:Li può aiutare ad allineare meglio le bande migliorando le performance del dispositivo.

D'altra parte un problema difficilmente sormontabile dovuto alla deposizione del NiO mediante fascio elettronico è il danneggiamento della passivazione superficiale del wafer di silicio a causa dei raggi X emessi durante il frenamento degli elettroni che incidono sul target del cannone e-beam. Questo problema può essere mitigato riducendo al minimo la tensione sul catodo del cannone elettronico (e quindi la velocità degli elettroni), ma non può essere eliminato del tutto. Quindi trovare un sistema alternativo, come ad esempio l'evaporazione termica, per la deposizione dell'NiO può essere di giovamento per mantenere il livello di passivazione del wafer e garantire migliori parametri della cella solare. Per valutare il danneggiamento del lifetime dovuto ai raggi X è stato condotto un esperimento consistente nel porre dei substrati di silicio passivato in diverse posizioni all'interno della camera dell'evaporatore e nel misurarne il lifetime dopo l'evaporazione, per vedere se possano esistere zone del sistema meno coinvolte dall'irraggiamento X. Come si vede in figura 15 i vari substrati di cui si conosceva il lifetime sono stati disposti in diverse posizioni (indicate da una lettera) dentro l'evaporatore; in alcuni punti si è cercato solo di mettere il substrato lontano dal target e dal fascio

elettronico al solo fine di monitorarne il lifetime, già sapendo che non si sarebbe depositato alcun film sopra, in quanto troppo in ombra rispetto al crogiolo di evaporazione; lo spessore nominale di film depositato è stato di 220 nm.



Figura 15. Camera dell'evaporatore con i substrati passivati disposti in vari punti per stimare il danneggiamento del lifetime causato dai raggi X.

Il substrato in posizione “α” è stato collocato dietro ad uno shutter metallico dove non potesse arrivare alcun materiale evaporato, ma potessero arrivare i raggi X generati dal fascio elettronico. Il suo valore di lifetime iniziale era di 800 μ s e dopo il processo è sceso a 140 μ s, senza che vi crescesse alcun film sopra, confermando che il danneggiamento è dovuto ai raggi X che attraversano lo shutter metallico. Il campione in posizione “β” è stato collocato nella posizione convenzionale (dove tipicamente si mettono i substrati per ottenere la crescita del fil evaporato di spessore pari a quello rivelato dalla bilancia elettronica di controllo) e lo spessore del film depositato è risultato, come da attese, di 220 nm; il lifetime è passato da 600 μ s a 20 μ s, evidenziando quindi l'atteso danneggiamento. Il campione in posizione “δ” è stato posizionato vicino al crogiolo, sul piano della camera, anche in questo caso il lifetime è stato pesantemente compromesso passando da 450 a 25 μ s e il film cresciuto sopra è di spessore trascurabile (circa 1 nm). Il substrato in posizione “θ” è collocato orizzontalmente su un piano rialzato all'interno dell'evaporatore lontano dal crogiolo e dal fascio elettronico: lo spessore ottenuto è di circa 4 nm e il lifetime è passato da 450 μ s a 100 μ s, probabilmente in questo punto l'intensità dei raggi X è particolarmente bassa così come la quantità di materiale che si deposita sul substrato. Il substrato in posizione “η” è stato collocato sulla parete dell'evaporatore, il lifetime è passato da 600 μ s a 30 μ s e lo spessore è circa il 45% di quello nominale. Infine il substrato “κ” è stato collocato orizzontalmente su uno shutter accanto al crogiolo, il lifetime è passato da 500 μ s a 100 μ s e lo spessore depositato è stato di circa 2 nm. Quindi l'esperimento ha dimostrato che: 1) il danneggiamento da raggi X può essere ridotto mettendo il substrato in punti strategici della camera, ma non annullato; 2) il film cresciuto in tale punti è comunque troppo poco spesso in confronto allo spessore nominale evaporato e quindi il tasso di crescita è troppo lento per essere accettabile.

In definitiva si può concludere che la tecnica dell'evaporazione da fascio elettronico non può essere utilizzata per lo scopo della realizzazione di celle HJ ad alta efficienza, mentre i film di NiO:Li hanno invece buone potenzialità da esplorare ulteriormente.

2.2.3 Film di TiO₂ da utilizzare come trasportatori di elettroni in celle solari SHJ

Presso il Dipartimento di Chimica di Sapienza sono state sintetizzate le polveri di ossido di titanio drogato con tungsteno (TiO₂:W) al 2 e 10% in peso, come descritto in dettaglio nel report RdS_PTR_2020_233. Queste polveri sono state usate in ENEA per la deposizione di film sottili per evaporazione termica. Come crogiolo è stata usata una navicella di Tungsteno (W) non rivestita. Il processo di evaporazione da polvere è piuttosto delicato, perché se non si applica una rampa di riscaldamento del crogiolo abbastanza lenta, si rischia di surriscaldare eventuali residui di umidità nella polvere, provocando così una violenta vaporizzazione del residuo stesso e una emissione indesiderata di polvere dal crogiolo. La pressione di lavoro di base, ovvero quella prima di iniziare la deposizione, è stata deliberatamente fissata a circa 10⁻⁵ mbar, in modo da lasciare

una minima quantità di ossigeno in camera; è noto infatti che durante in processo di evaporazione termica il TiO_2 tende a rilasciare ossigeno e diventare molto sottostoechiometrico [15]. Con il processo di evaporazione stabilizzato, i film di $\text{TiO}_2\text{:W}$ sono stati depositati su substrati di vetro per le caratterizzazioni ottiche e su substrati di c-Si di tipo n (n c-Si) passivati con un film di a-SiO_x:H. Il film di $\text{TiO}_2\text{:W}$ è stato depositato sul lato passivato con un film di a-SiO_x:H spesso 5 nm, abbastanza sottile da consentire il trasporto delle cariche e caratterizzare il contatto selettivo, mentre il lato opposto del wafer è stato passivato con un film di a-SiO_x:H spesso 15 nm per garantire una passivazione ottimale di questa faccia del substrato.

La Fig. 16a mostra il coefficiente di assorbimento di un film di $\text{TiO}_2\text{:W}$ al 10% spesso 35 nm, ricavato da misure spettrofotometriche di trasmittanza e riflettanza, da cui si vede che il film è piuttosto assorbente nel visibile. La Fig. 16b riporta il Tauc plot calcolato a partire dal coefficiente di assorbimento nell'ipotesi che il materiale abbia una gap indiretta; estrapolando l'intercetta con l'asse delle ascisse della parte lineare del grafico si ricava l'ampiezza della gap ottica (E_g) diretta del materiale, pari a circa 3.6 eV.

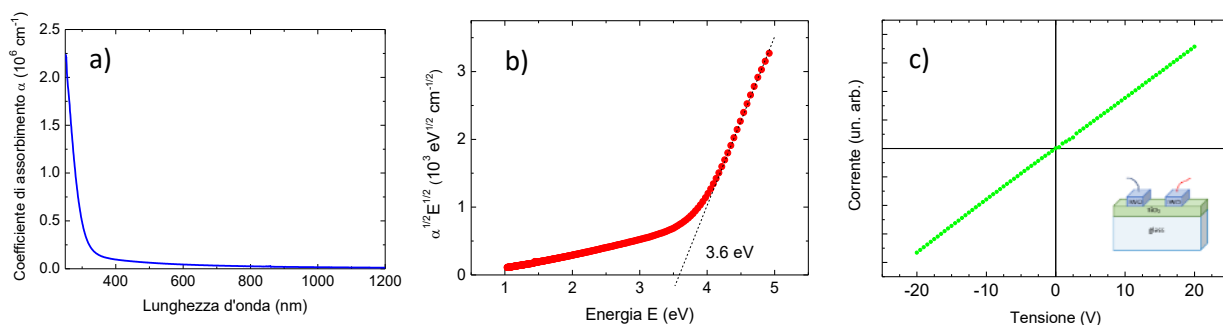


Figura. 16. Coefficiente di assorbimento (a) e Tauc plot (b) per estrapolare la gap di un film di $\text{TiO}_2\text{:W}$ (10%). Andamento lineare della corrente (c) nel contatto fra IWO e $\text{TiO}_2\text{:W}$ (2%).

La conducibilità dei film è stata valutata in configurazione planare applicando due contatti di IWO sul film di $\text{TiO}_2\text{:W}$ depositato su vetro, ed è dell'ordine di $10^{-5} (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ per entrambi i livelli di drogaggio. L'andamento della tensione in funzione della corrente è riportato in Fig. 16c esemplificativamente per il campione con drogaggio al 2% ed è lineare, dimostrando che il contatto tra IWO e $\text{TiO}_2\text{:W}$ è ohmico.

Per valutare gli effetti della deposizione sulla passivazione dei campioni, il tempo di vita medio dei portatori (τ) è stato misurato sui campioni di silicio passivato. Le misure sono state effettuate, prima e dopo la deposizione di $\text{TiO}_2\text{:W}$, dopo la deposizione di IWO e dopo un trattamento termico (annealing) a 200°C per 15'. I valori di τ misurati dopo ogni passaggio sono riassunti in tabella 6. Si può osservare che durante il processo di evaporazione del $\text{TiO}_2\text{:W}$ si ingenera sul campione di silicio passivato con 5 nm di a-SiO_x:H una diminuzione del tempo di vita, maggiore nel caso di drogaggio al 10%. Successivamente alla deposizione di IWO si ottiene, come noto, un ulteriore danneggiamento causato dal processo di sputtering, danneggiamento che può essere recuperato con un trattamento termico [16]. Nel nostro caso dopo il trattamento termico a 180°C per 15' si riesce a ripristinare il lifetime dei campioni al livello successivo all'evaporazione di $\text{TiO}_2\text{:W}$, senza però recuperare quello originale del wafer passivato. Questa problematica dovrà essere tenuta presente nel prosieguo delle attività, tuttavia questi risultati sono decisamente promettenti. Successivamente gli stessi campioni sono stati usati per caratterizzare le proprietà del contatto che si realizza tra $\text{TiO}_2\text{:W}$ e il wafer di c-Si attraverso il SiO_x, rimuovendo la passivazione sul retro del wafer di tipo n e contattandolo con un eutettico di indio-gallio (In-Ga) per garantire un contatto perfettamente ohmico.

Tabella 6. Variazione del tempo di vita dei campioni nelle diverse fasi di realizzazione della cella.

Campione	τ iniziale (μs)	τ dopo $\text{TiO}_2\text{:W}$ (μs)	τ dopo IWO (μs)	τ dopo annealing (μs)
$\text{TiO}_2\text{:W-2\%}$	497	324	45	386
$\text{TiO}_2\text{:W-10\%}$	303	127	7	130

La figura 17 mostra le curve di densità di corrente in funzione della tensione (J-V) eseguite su campioni contenenti film di $\text{TiO}_2\text{:W}$ al 2% e al 10%, sia in condizioni di illuminazione AM1.5G che al buio. Inaspettatamente, per entrambi i livelli di drogaggio, le caratteristiche JV non mostrano un andamento lineare. Questo implica che nei campioni si sia formata una barriera per il trasporto degli elettroni (andamento tipico dei diodi Schottky) e, poiché abbiamo già mostrato che il contatto tra IWO e $\text{TiO}_2\text{:W}$ è ohmico, tale barriera non può che collocarsi all'interfaccia $\text{TiO}_2\text{:W/a-SiOx:H/n c-Si}$.

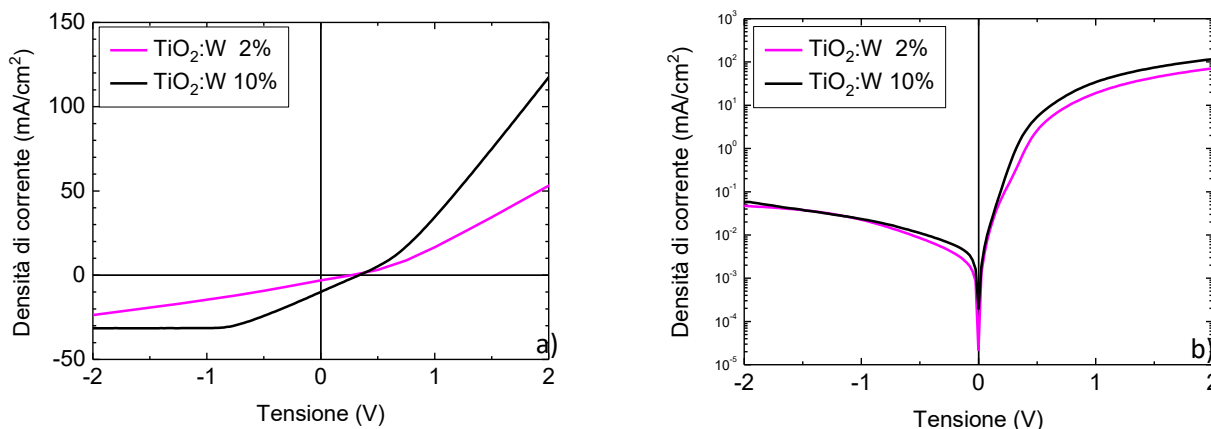


Figura 17. Caratteristiche JV dei contatti IWO/ $\text{TiO}_2\text{:W/a-SiOx:H/n-c-Si}$ in luce (a) e in buio (b).

I motivi per cui non si sia formato un contatto ohmico non sono ancora del tutto chiari. Per avere altre informazioni sulle caratteristiche dei film di $\text{TiO}_2\text{:W}$, sono state eseguite misure di spettroscopia di fotoemissione da raggi UV (UPS) sui film, mostrate in figura 18 per il campione con drogaggio di W al 10% (sostanzialmente uguali a quelle per il campione con W al 2%), da cui si ricavano un valore di funzione lavoro (WF) di circa 3.8 eV e una distanza del livello di Fermi (E_F) dal massimo della banda di valenza (VBM) di circa 3.5 eV, valori che confermerebbero il drogaggio di tipo n del materiale. Questi valori, insieme a quello stimato per la gap, permettono di ipotizzare che il $\text{TiO}_2\text{:W}$ abbia una funzione lavoro (e quindi una affinità elettronica) più bassa rispetto di quella dell'n c-Si, che determina la formazione di una barriera al trasporto degli elettroni in banda di conduzione. Pertanto si dovrà cercare di modificare le proprietà elettriche del materiale in modo che la sua funzione lavoro si assesti nell'intervallo 4.0-4.1 eV. Probabilmente sia il valore della affinità elettronica che quello della funzione lavoro dipendono dal processo di deposizione e dal materiale di partenza; in particolare il livello di drogaggio potrebbe avere un ruolo chiave. Il motivo per cui il TiO_2 era stato drogato con W era proprio quello di rendere il materiale semiconduttore di tipo n introducendo un drogante con valenza maggiore di quello del Ti (il W ha valenza 6+). E' necessaria una ulteriore caratterizzazione del materiale per capire se tale livello di drogante si ritrova anche nel materiale evaporato. La risposta a questo quesito potrebbe essere ricavata da misure XPS che purtroppo non è stato possibile effettuare finora.

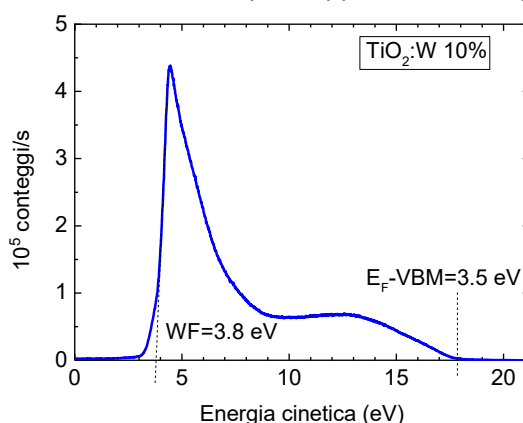


Figura 18. Misura UPS del film $\text{TiO}_2\text{:W}$ 10%.

In conclusione, il drogaggio del TiO_2 con W ha portato alla produzione di film evaporati termicamente che non producono il desiderato contatto ohmico su n-c-Si. Le cause di questo effetto potrebbero essere ricercate nelle proprietà elettriche del materiale, in particolare nel valore troppo basso della sua funzione lavoro. Per capire come poter intervenire sono necessarie sia ulteriori indagini sulle caratteristiche del materiale che sul metodo di deposizione.

2.2.4 Film di LiF come strati trasportatori di elettroni per celle solari SHJ

Il fluoruro di litio (LiF) è stato proposto come strato trasportatore di elettroni per celle solari ad eterogiunzione, ed ha già consentito di ottenere risultati molto promettenti quando inserito in dispositivi [8,9,17]. Il materiale viene tipicamente ottenuto mediante evaporazione termica, controllando in maniera accurata i rate di crescita, in considerazione dei ridottissimi spessori da utilizzare (dell'ordine del nanometro). Il materiale è stato caratterizzato con misure ellissometriche che hanno confermato, come riportato anche in letteratura, assorbimenti trascurabili negli intervalli spettrali di interesse [9] e che hanno consentito anche di avere un riscontro sugli spessori dei film realizzati, confermando la possibilità di controllare la crescita su spessori ridottissimi (fino a 1 nm). Misure preliminari sulla workfunction (Wf) del LiF sono state eseguite su film di LiF depositati su wafer di silicio: un valore di 4.25 eV è stato valutato su un film spesso 100 nm mediante tecnica Scanning Kelvin Probe (figura 19a).

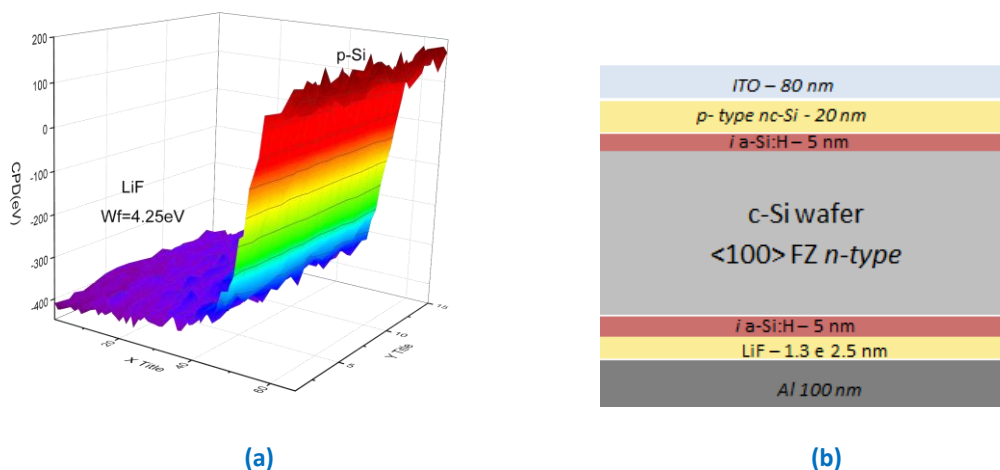


Figura 19. (a) Mappa della differenza di potenziale di contatto di un film di LiF depositato su wafer di c-Si p-type; (b) schema della cella SHJ realizzata per testare il LiF come strato trasportatore di elettroni.

Sono stati realizzati vari dispositivi SHJ utilizzando differenti spessori dello strato di LiF. Per valori maggiori di 2 nm, il dispositivo ha mostrato una bassissima corrente, effetto dovuto probabilmente alla natura isolante del fluoruro di litio che blocca il passaggio di corrente già per questi valori di spessore. Riducendo lo spessore sotto i 2 nm, le curve J-V dei dispositivi presentavano comunque una forma ad S che però è stata attribuita al front della cella, ed in particolare allo strato p, per il quale non era stata controllata in maniera accurata la temperatura di deposizione. Il film di 20 nm di silicio nanocristallino drogato di tipo p deve, infatti, essere depositato a $T=140^\circ\text{C}$. Quando la temperatura del substrato è superiore anche solo di una decina di gradi si ha una rilevante variazione delle proprietà strutturali del materiale con conseguente variazione dei valori di conducibilità. Quello che accade è che, depositando il p-layer a 150°C , mantenendo invariate gli altri parametri di processo, il materiale diventa completamente amorfo con una conducibilità che varia da circa 10^{-2} S/cm a valori inferiori a 10^{-7} S/cm . Valori di conducibilità così bassi determinano uno forte svuotamento del p-layer all'interfaccia col TCO con effetti deleteri sul dispositivo.

Prestando la massima attenzione alla temperatura di deposizione dello strato di silicio di tipo p e utilizzando un film di LiF spesso 1.3 nm è stato ottenuto un dispositivo le cui caratteristiche J-V sotto illuminazione e in dark sono mostrate nella figura 20.

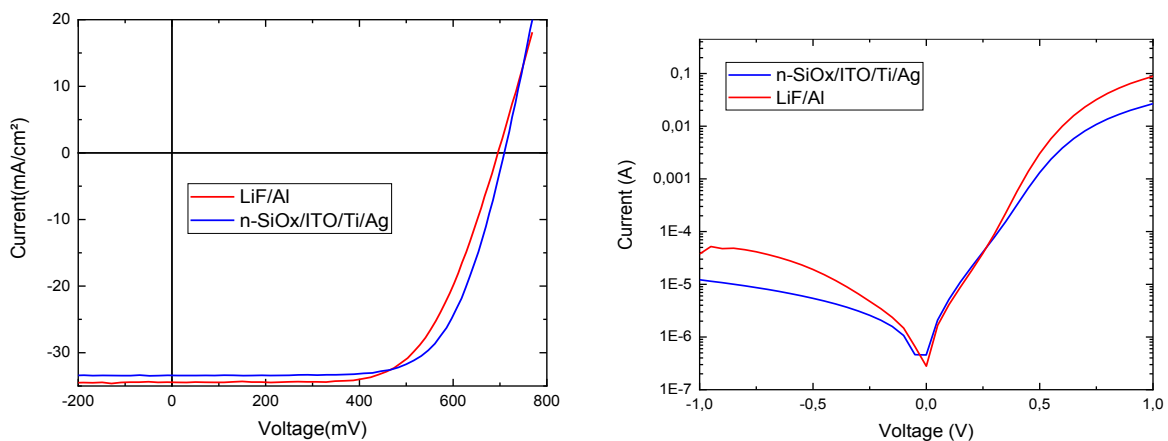


Figura 20. Confronto di curve JV sotto illuminazione (a sinistra) e in dark (a destra) tra un dispositivo con un trasportatore di elettroni in LiF/Al e uno di tip standard (n-SiOx/ITO/metallo).

Nelle stesse figure sono riportate per confronto le J-V di un analogo dispositivo completato sulla parte posteriore in maniera standard e cioè con un film di ossido di silicio nanocristallino drogato di tipo n, seguito da 80 nm di ITO e terminato con la deposizione del contatto metallico esteso (Ti/Ag).

Come si vede dalle curve J-V e dai parametri fotovoltaici riportati in tabella 7 la cella con LiF è caratterizzata da prestazioni quasi del tutto analoghe a quelle ottenute completando la parte posteriore del dispositivo in maniera standard. La maggiore Voc ottenuta con la cella standard è probabilmente effetto dell'ulteriore annealing a cui essa è stata sottoposta dopo il completamento della cella stessa che contribuisce a migliorare il livello della passivazione chimica della superficie del wafer di c-Si. Questo trattamento termico non è permesso nel caso della cella col back in LiF/Al in quanto a causa del ridottissimo spessore del film di LiF tale trattamento provocherebbe la migrazione del metallo verso il film di silicio amorfo, compromettendo, così, la passivazione del wafer. Il minor FF valutato sulla cella col LiF è dovuto ad una più alta resistenza serie, causata probabilmente dall'effetto isolante dello stesso strato di fluoruro di litio. Ulteriori test sono stati programmati per assottigliare, per quanto possibile, lo strato di LiF, valutando anche la possibilità di introdurre uno strato buffer che allontani il metallo dallo strato passivante al fine di rendere possibili eventuali trattamenti termici sul dispositivo finito.

In figura 21 sono anche riportate le curve di efficienza quantica interna che confermano quanto già osservato dalle misure J-V: le curve IQE infatti sono praticamente sovrapposte per i due dispositivi, quello standard e quello realizzato con LiF/Al, e quindi nessun problema di raccolta o perdita ottica deriva dall'uso del nuovo schema per il trasporto di elettroni.

Tabella 7. Confronto dei parametri fotovoltaici delle celle con i differenti ETL estratti dalle curve J-V sotto illuminazione di figura 20.

ETL della cella solare	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm²)	FF (%)	Eff (%)
n-SiOx/ITO/Ti/Ag	710	33.4	68.4	16.2
LiF/Al	696	34.4	64.7	15.5

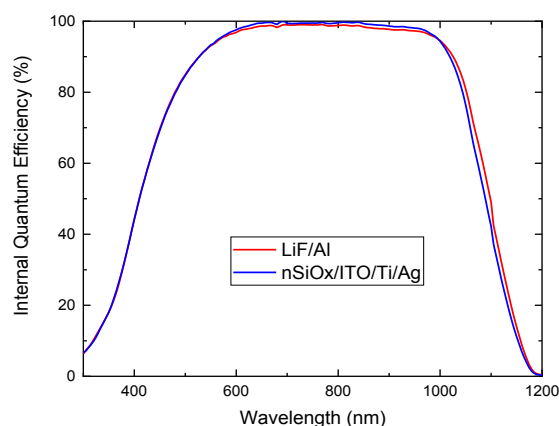


Figura 21. Confronto delle curve IQE dei dispositivi con i differenti schemi per il trasporto degli elettroni.

In conclusione possiamo affermare che il lavoro svolto ha indagato vari materiali proposti come contatti selettivi per le cariche fotogenerate nelle celle ad eterogiunzione di silicio. Il fluoruro di litio (LiF) ha dato evidenza di grandi potenzialità per essere utilizzato come trasportatore di elettroni, mentre ulteriori indagini sono necessarie per le altre tipologie di materiale proposto. Nel prossimo futuro è in programma la realizzazione di celle SHJ cosiddette "dopant free", realizzate cioè senza l'utilizzo di film sottili di silicio drogato, utilizzando anche il lavoro svolto in precedenza sullo sviluppo di film di ossido di molibdeno [18].

2.3 Sviluppo di ossidi trasparenti e conduttori di nuova generazione per celle solari SHJ

Le celle ad eterogiunzione a-Si/c-Si richiedono l'uso di film di ossido trasparente e conduttore (TCO) su entrambi i lati del dispositivo. In particolare il TCO frontale deve funzionare da strato antiriflesso della cella e deve garantire una efficace conduzione laterale dei portatori di carica generati. Le proprietà elettriche ed ottiche del TCO sono, così, determinanti al fine di ottenere dispositivi ad alta efficienza.

Film TCO utilizzati come elettrodo frontale nelle celle solari dovrebbero contemporaneamente avere alta conducibilità elettrica laterale, bassa resistenza di contatto con lo strato adiacente, basso assorbimento ottico dall'ultravioletto (UV) all'infrarosso (IR) e un indice di rifrazione appropriato per il migliore accoppiamento ottico utile a massimizzare la luce entrante nel dispositivo. Tuttavia, queste proprietà possono entrare in conflitto tra loro. Le "tradizionali" caratteristiche di trasparenza e conducibilità dei TCO vanno, quindi, attentamente ottimizzate sia in funzione delle proprietà antiriflesso che di quelle di trasporto elettrico delle cariche, in quanto queste ultime incidono fortemente sulle perdite ottiche ed elettriche originate da un film di TCO nel dispositivo.

Alle perdite ottiche che avvengono nel film di TCO concorrono due fenomeni: la riflessione alle interfacce aria/TCO frontale/a-Si:H e l'assorbimento ottico nel range UV-VIS-NIR nel layer di TCO da parte dei portatori liberi (FCA). In particolare, una elevata densità di portatori liberi comporta due effetti indesiderati: i) una diminuzione dell'indice di rifrazione n in tutto il range spettrale d'interesse con conseguente aumento delle riflessioni all'interfaccia TCO/a-Si:H; ii) un incremento dell'assorbimento ottico da elettroni liberi (FCA), con conseguente incremento del coefficiente di assorbimento k nella regione rosso-NIR e, complessivamente, incremento dell'assorbimento ottico parassita nel TCO.

Poiché la potenza persa per riscaldamento Joule durante la conduzione dei portatori attraverso il TCO fino alla griglia è proporzionale alla sheet resistance (R_{sh}) del TCO, per ridurre al minimo le perdite di potenza elettrica la R_{sh} del TCO deve essere mantenuta a valori molto bassi, modulando opportunamente spessore dello strato, densità e mobilità dei portatori. Incremento della densità dei portatori e/o dello spessore dello strato incidono negativamente sulla trasparenza del TCO nella regione NIR. Ne consegue che la riduzione delle R_{sh} deve essere perseguita prevalentemente attraverso il miglioramento delle proprietà di trasporto

del portatore di carica. Questo spiega la ricerca di TCO con elevata mobilità degli elettroni [19 - 22], ($\mu > 120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) rispetto a quelli tradizionalmente utilizzati (ITO, ZnO:Al).

Nel seguito viene descritta l'attività svolta sullo sviluppo di due possibili TCO, l'ossido di indio e tungsteno e l'ossido di indio e zinco, da utilizzare in celle solari ad eterogiunzione di silicio.

2.3.1 Sviluppo di film di ossido di indio e tungsteno (IWO)

I film di ITO prodotti per sputtering a radiofrequenza (RF) con il sistema Kenosystec in-line ed utilizzati negli anni precedenti nel laboratorio ENEA di Casaccia per completare le celle a eterogiunzione generalmente, dopo un trattamento termico a 180°C , mostravano buoni valori di conducibilità ($4.5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), dovuti alla combinazione di una mobilità non molto elevata ($22.3 \text{ V/cm} \cdot \text{s}$) e di una concentrazione di portatori liberi piuttosto alta ($6.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). In tal modo tuttavia i film di ITO presentavano un assorbimento nell'infrarosso piuttosto alto dovuto all'assorbimento dei portatori liberi in eccesso, con una conseguente limitazione della fotocorrente prodotta.

L'ossido di indio drogato con tungsteno (IWO) risulta invece da letteratura [23] essere un materiale con resistività confrontabili all'ITO, ma con mobilità degli elettroni decisamente più elevata e con una bassa concentrazione di portatori, tale da ridurre gli assorbimenti parassiti di luce con conseguente aumento della fotocorrente. Questo ha portato alla decisione di investigare ed ottimizzare la deposizione di IWO al fine di ottenere strati di TCO che avessero le descritte caratteristiche di trasporto ed al tempo stesso essere il più possibile trasparenti in tutto lo spettro solare. In ultimo, ma molto importante, i film di IWO devono garantire il mantenimento della passivazione del substrato di silicio una volta depositati sulla cella. E' infatti noto che i processi di deposizione mediante sputtering causano danneggiamenti agli strati di passivazione realizzati con materiali amorfi (quali silicio amorfo e subossido di silicio amorfo, a-Si:H e $\text{a-SiO}_x\text{:H}$) riducendone il livello di passivazione [16]. Ad ogni modo la passivazione può essere recuperata con un trattamento termico a temperatura moderata per un tempo relativamente breve, tipico di quello che le celle ad eterogiunzione sperimentano durante il processo di curing delle paste serigrafiche durante la fase di metallizzazione.

Nel corso dello studio si è sempre tenuto come riferimento, riportandone le caratteristiche sui grafici, un film di ITO con ottime prestazioni elettro-ottiche e che, impiegato in celle ad eterogiunzione, non ne danneggiasse troppo la passivazione. Questo ITO è il risultato di ulteriore ottimizzazione del processo di deposizione, che ha portato a fissare la potenza della RF a 60 W (densità di potenza 0.4 W/cm^2), ma con una velocità di deposizione piuttosto bassa (0.016 nm/s).

IWO cresciuto per sputtering RF reattivo

Il target di IWO utilizzato per gli esperimenti è debolmente drogato ($\text{In}_2\text{O}_3\text{:WO}_3$ 99:1 % in peso). In letteratura la maggior parte dei lavori riporta deposizioni di tipo reattivo, ovvero con l'aggiunta al gas di plasma (Ar) di altri gas che possano reagire con il materiale in deposizione, quali ossigeno e idrogeno. Seguendo queste indicazioni le prime prove di deposizione di film sottili di IWO sono state eseguite mediante sputtering a radiofrequenza (RF) con un flusso di 40 sccm di Ar/H_2 e 0.5 sccm di O_2 . Sono state, quindi, eseguite diverse deposizioni variando la potenza della radiofrequenza tra 100 e 300 W e la pressione di lavoro tra 1×10^{-3} e $1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$. Alcuni campioni sono stati depositati senza riscaldare intenzionalmente il substrato, mentre per altri il substrato è stato riscaldato a 180°C . Per tutti i campioni lo spessore finale è stato fissato a circa 80 nm . I campioni sono stati anche sottoposti a riscaldamento rapido (rapid thermal annealing) per 15 minuti a 200°C in una fornace in flusso di azoto, per simulare i trattamenti termici a cui necessariamente vengono sottoposte le celle solari durante la fase di metallizzazione per serigrafia, necessaria per completare la cella. Per questo motivo l'attenzione maggiore verrà data ai risultati ottenuti sui campioni trattati termicamente.

I film sono stati depositati su vetro, per le caratterizzazioni elettro-ottiche, e su silicio passivato con ossido di silicio amorfo idrogenato ($\text{a-SiO}_x\text{:H}$) dello spessore di circa 15 nm (che simula lo spessore totale di buffer ed emitter in una cella reale) per la valutazione degli effetti sul tempo di vita dei portatori minoritari dopo la deposizione (τ_{fin}) rispetto a quella di partenza (τ_{in}). Poiché la variazione percentuale di τ dipende fortemente

dal valore di partenza, nel seguito tutti i risultati si riferiscono a campioni con un τ di partenza compreso tra 550 e 800 μs .

Per valutare le caratteristiche elettriche dei campioni, essi sono stati misurati con il metodo Van der Paw con effetto Hall, e sono state ricavate la mobilità dei portatori (μ), la loro concentrazione (N) e la resistività risultante (ρ). Per valutare le caratteristiche ottiche dei campioni sono state misurate la loro riflettanza (R) e trasmittanza (T) in uno spettrofotometro UV-Vis-NIR.

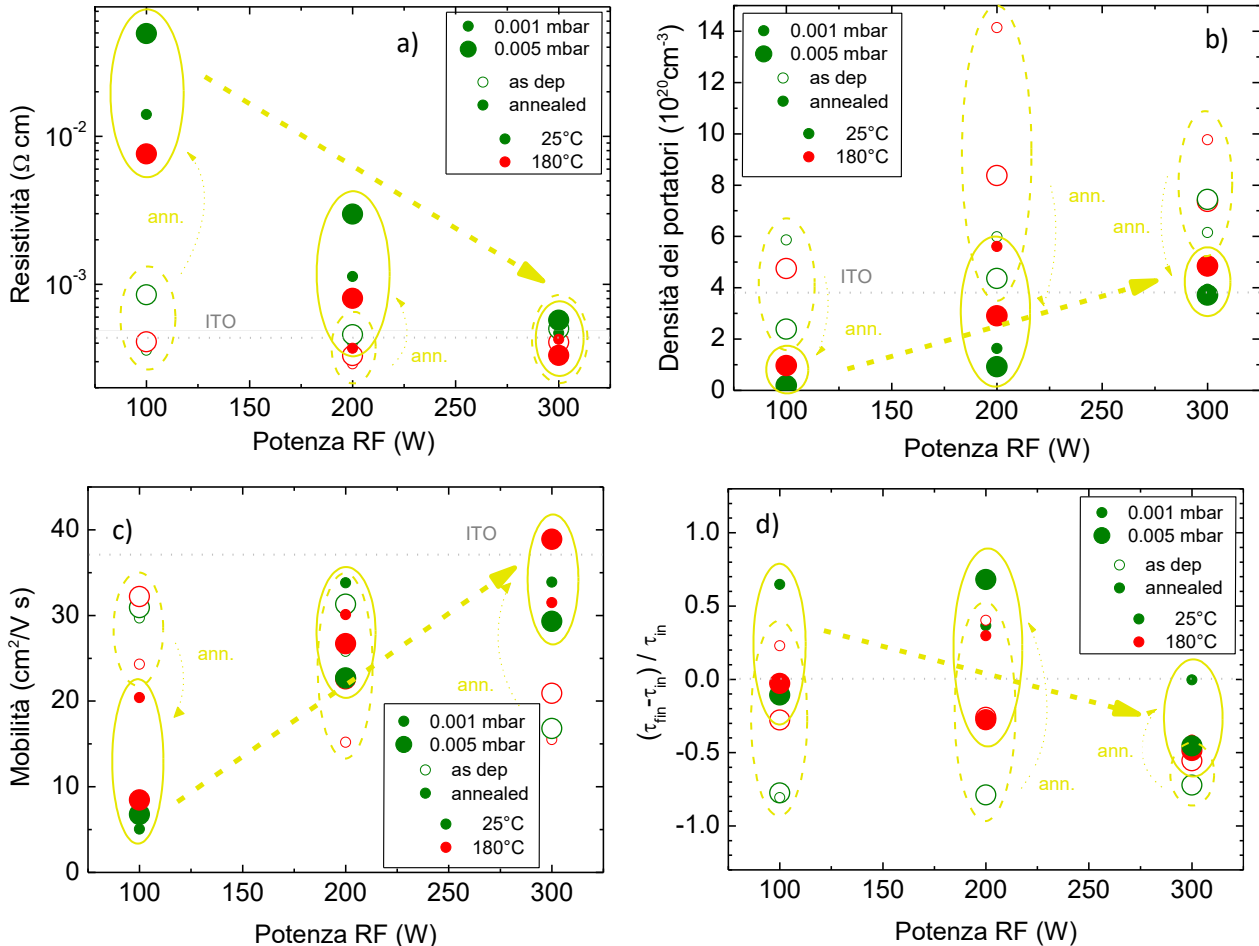


Figura 22. Andamento in funzione della potenza di RF durante la deposizione del film di IWO di: resistività (a), densità dei portatori (b), mobilità (c) e variazione percentuale del tempo di vita dei portatori minoritari (d). Il colore dei simboli si riferisce alla temperatura del substrato durante la deposizione (verde per 25°C, rosso per 180°C), la loro dimensione si riferisce alla pressione di lavoro (grande per 5×10^{-3} mbar, piccolo per 1.1×10^{-3} mbar), i simboli vuoti si riferiscono ai campioni appena depositati (as dep) mentre quelli pieni si riferiscono ai campioni dopo il trattamento termico (annealed). La linea grigia tratteggiata mostra il valore del parametro misurato nel campione di ITO, preso come riferimento.

La Fig. 22 mostra gli andamenti dei parametri di interesse in funzione della potenza della radiofrequenza. Considerando i valori di resistività (Fig. 22a), si vede che quelli dei campioni depositati ad alta temperatura sono generalmente inferiori a quelli dei campioni depositati senza riscaldamento del substrato. Le resistività tendono a crescere dopo il trattamento termico, anche se l'effetto è sempre meno evidente all'aumentare della potenza della radiofrequenza. Anche i valori della densità dei portatori (Fig. 22b) diminuiscono dopo il trattamento termico, e seguono un andamento crescente all'aumentare della pressione di deposizione. I valori di mobilità (Fig. 22c) dopo il trattamento termico crescono al crescere della potenza della radiofrequenza. Il valore di pressione di lavoro non fa cambiare gli andamenti generali dei valori. Si può dedurre che i film con valori di ρ più bassi sono quelli depositati a 300 W, e si mantengono tali anche dopo il trattamento termico. Essi comunque risultano confrontabili con quelli dell'ITO di riferimento. Tali campioni

hanno anche i valori più alti di μ , ma, purtroppo, corrispondono anche ai valori più alti di N , e quindi a maggiori assorbimenti parassiti. Inoltre, gli stessi campioni con bassa p hanno effetti molto dannosi sulla passivazione, come si evince dalla Fig. 22d, che mostra la variazione percentuale di τ prima e dopo il trattamento termico rispetto al valore iniziale. In definitiva, non si possono individuare campioni per cui tutte le caratteristiche abbiano valori ottimali, ma si deve necessariamente fare una scelta di compromesso.

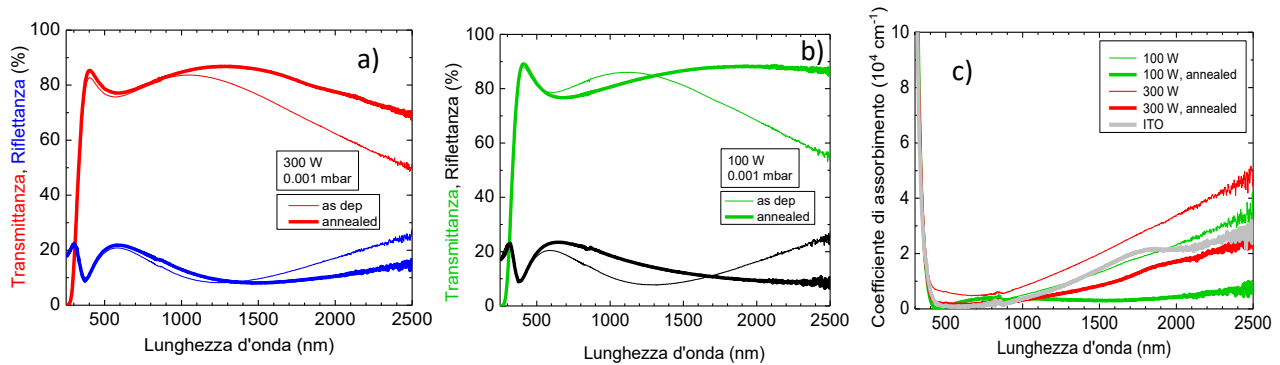


Figura 23. Trasmissione, riflettanza e coefficiente di assorbimento di due campioni aventi valori di densità dei portatori molto diverse (vedere testo per dettagli).

La Fig. 23 mostra gli spettri di trasmittanza e riflettanza di due campioni di spessore paragonabile (circa 80 nm) cresciuti a 1×10^{-3} mbar e 100 e 300 W. I valori di N di questi due campioni sono paragonabili subito dopo la deposizione (5.9×10^{20} e $6.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) e molto diversi dopo il trattamento termico (8.6×10^{19} per il campione depositato a 100 W e $3.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ per quello a 300 W). Gli spettri sono stati misurati nell'intervallo spettrale 250-2500 nm per poter meglio apprezzare le differenze nell'infrarosso dei vari film, anche se l'intervallo di interesse per la luce che viene assorbita nelle celle in silicio cristallino si ferma a 1200 nm. Le trasmittanze dei campioni appena depositati sono molto simili, ma la coda nella regione IR varia notevolmente dopo il trattamento termico: nel campione depositato a 100 W (figura 23b) la trasmittanza IR è molto più alta rispetto a quella del campione a 300 W, come conseguenza del fatto che il primo campione presenta una concentrazione di portatori liberi molto più bassa del secondo (8.6×10^{19} contro $3.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). E' possibile ricavare il coefficiente di assorbimento α dei film usando la formula approssimata $\alpha = (1/d) \cdot \ln[(1-R)/T]$, dove d è lo spessore del film, e la Fig. 23c mostra le curve relative ad alcuni campioni. Gli andamenti di α confermano la diminuzione di assorbimento nella regione IR dopo il trattamento termico per entrambi i campioni di IWO, diminuzione più accentata per il campione cresciuto a 100 W. Nella stessa figura sono riportati i coefficienti di assorbimento del campione di ITO di riferimento, rispetto al quale campioni di IWO dopo il trattamento termico presentano un assorbimento IR inferiore e un assorbimento confrontabile nell'intervallo visibile.

Per concludere, nello studio svolto abbiamo esplorato diverse combinazioni dei parametri di deposizione per sputtering reattivo, riuscendo in qualche caso a ottenere campioni con caratteristiche elettriche paragonabili a quelle dell'ITO. Purtroppo i campioni con le minori resistività erano anche quelli a cui corrispondeva una maggiore densità di portatori liberi, e conseguentemente maggiori assorbimento parassiti, e un maggiore deterioramento del tempo di vita dei substrati passivati. Ne consegue che questo tipo di processo non porta alcun vantaggio rispetto all'impiego di ITO, né rispetta le aspettative riguardo questo nuovo materiale. È da notare che il sistema di sputtering in uso in ENEA è dotato di camera di prevuoto (load lock), e che la camera di deposizione è costantemente in regime di alto vuoto (10^{-7} mbar). In questo modo l'idrogeno e l'ossigeno naturalmente presenti nell'aria dell'ambiente circostante non sono mai presenti in camera di deposizione come contaminazioni; al contrario, in altri studi di letteratura queste contaminazioni sono deliberatamente lasciate nella camera di deposizione mantenendo alta la pressione base prima della deposizione. Ne consegue che probabilmente le prestazioni dei film di IWO riportati in letteratura e cresciuti in queste condizioni di sputtering reattivo siano anche dovuti a questa differenza nei sistemi di deposizione.

IWO cresciuto per sputtering RF non reattivo

Per provare una diversa strada, si è deciso di crescere campioni in assenza di ossigeno e idrogeno, con il solo argon come gas di sputtering a un flusso fisso di 40 sccm. Sono stati depositati diversi campioni facendo variare la potenza della radiofrequenza tra 50 e 300 W e la pressione di lavoro fra 1×10^{-3} e 2×10^{-2} mbar, e sono stati misurati i valori dei parametri elettrici nei campioni appena depositati e dopo un trattamento termico di riscaldamento rapido in azoto per 15' a 200°C. I valori ottenuti sono riportati in Fig. 24 sia al variare della potenza RF che della pressione di lavoro. Anche in questo caso, nella presentazione dei risultati, maggiore attenzione è stata posta sui campioni riscaldati. Dalle Fig. 24a e 24b si osserva che le resistività dei campioni diminuiscono dopo il trattamento termico. La Fig. 24a mostra che la resistività dei campioni tende a diminuire all'aumentare della pressione di lavoro sia a 60 W che a 100 W di potenza della radiofrequenza. Valutando che una pressione di lavoro troppo alta significherebbe tempi di deposizione molto lunghi, sono stati cresciuti altri campioni alle pressioni di 1×10^{-2} e 1.5×10^{-2} mbar (Fig. 24b), variando la potenza, e trovando che le minori resistività si ottengono a potenze inferiori a 250 W. In questo intervallo di potenze, i valori di resistività sono comunque inferiori a quelli dell'ITO di riferimento. Anche gli andamenti della mobilità in funzione di pressione di lavoro e potenza della RF mostrano che i valori più alti di μ si ottengono a pressioni comprese tra 5×10^{-3} e 1.5×10^{-2} mbar (Fig. 24c) e a potenze comprese tra 50 e 250 W (Fig. 24d). In generale, i valori di μ aumentano sensibilmente dopo il trattamento termico e risultano notevolmente più alti di quelli misurati nei campioni di ITO. La concentrazione dei portatori minoritari nei campioni generalmente diminuisce dopo il trattamento termico (Figg. 24e e 24f), e si attesta su valori inferiori a quelli del film di ITO di riferimento, per pressioni comprese tra 5×10^{-3} e 1.5×10^{-2} mbar e a quasi tutte le potenze esplorate. In definitiva, negli intervalli di pressione 5×10^{-3} - 1.5×10^{-2} mbar e 100 – 200 W, tutti i parametri elettrici sono migliori o paragonabili a quelli dello strato di ITO di riferimento.

Il parametro che fa la differenza, però, riguarda il tempo di vita medio dei portatori minoritari, che, anche per questi campioni, è stato misurato prima e dopo il trattamento termico. I risultati sono mostrati nelle Figg. 25a e 25b in funzione di pressione di lavoro e potenza RF, sempre per campioni con valori iniziali di τ compresi tra 550 e 800 μ s. Essi mostrano, come è noto, che la variazione percentuale di τ subito dopo la deposizione di IWO è negativa, richiedendo quindi un trattamento termico successivo per ottenere un miglioramento. Dopo il trattamento termico, invece, nell'intervallo di valori 1×10^{-3} - 1.5×10^{-2} mbar e 60 – 250 W (ampiamente sovrapponibile con l'intervallo in cui i parametri elettrici erano migliori) il recupero del tempo di vita medio è ottimo, presentando una variazione percentuale di τ rispetto al valore iniziale compresa tra 0.5 e 1.2). Bisogna tuttavia notare che quanto più il tempo di vita di partenza è basso, maggiore è il guadagno percentuale che è possibile ricavare. Quando si parte, invece, da un valore del tempo di vita già di per sé elevato, la massima variazione che si può osservare è limitata. Vale la pena precisare che la maggior parte dei campioni di silicio passivato usati per i presenti esperimenti, generalmente di area abbastanza ridotta (20-25 cm²), sono stati ricavati da wafer passivati di area maggiore, con un tempo di vita iniziale intorno al millisecondo, ed utilizzati in tempi successivi. Al contrario, in fase di fabbricazione delle celle, la passivazione iniziale dei wafer sarà sicuramente di ottimo livello, quindi ci si troverà nella situazione di avere un τ di partenza dell'ordine del millisecondo, come nel caso dei punti in grigio in Fig. 25, che riportano le variazioni percentuali dopo il trattamento termico per pochi campioni con tempo di vita di partenza vicino al millisecondo. Sebbene quindi i recuperi nel tempo di vita dei portatori siano più evidenti e migliori quando si ha a che fare con campioni di test che partono da un basso valore di lifetime, è comunque rassicurante che anche i wafer con tempo di vita iniziale più alto recuperino la passivazione iniziale dopo il trattamento termico, per tutti i parametri di deposizione del film di IWO già individuati come più interessanti.

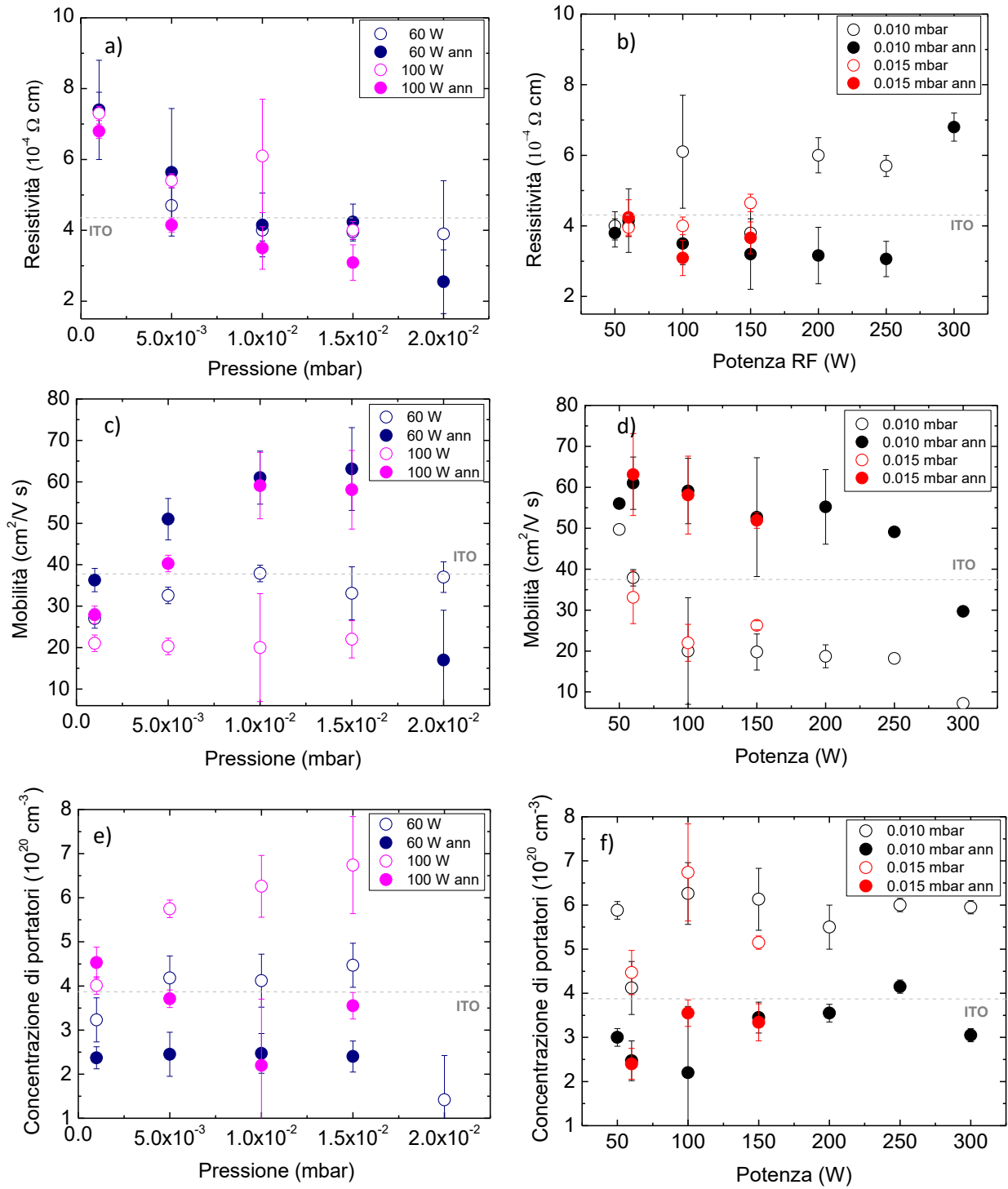


Figura 24. Valori dei parametri elettrici misurati sui campioni di IWO in funzione della pressione di lavoro e della potenza RF. Le linee tratteggiate si riferiscono ai valori delle grandezze in esame per il campione di ITO di riferimento (vedere il testo per dettagli).

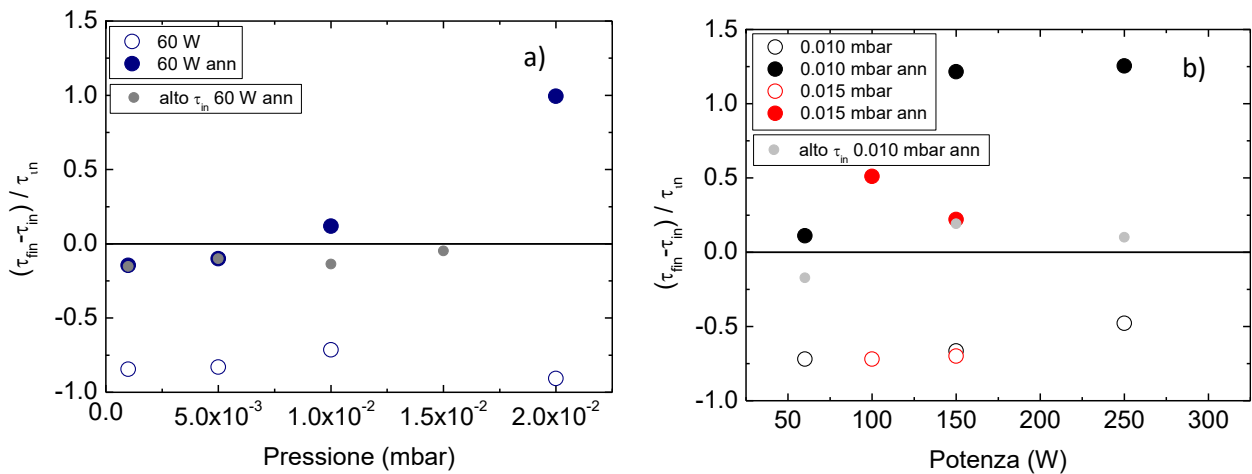


Figura 25 Variazione percentuale del tempo di vita prima e dopo il trattamento termico in funzione dei parametri di deposizione.

Dalle misure spettrofotometriche è stato ricavato il coefficiente di assorbimento α dei film di IWO, come mostrato in Fig. 26a. Dopo il trattamento termico, i film hanno tutti un assorbimento IR inferiore a quello dell'ITO di riferimento, mentre nel visibile hanno un assorbimento paragonabile o leggermente superiore a quello dell'ITO, oltre a una gap inferiore. In ogni caso, i film di IWO sono molto più trasparenti dei film di silicio amorfo che, nella cella completa, si troverebbero sotto di essi, quindi eventuali assorbimenti nell'intervallo spettrale visibile sarebbero ininfluenti dal punto di vista della raccolta di luce.

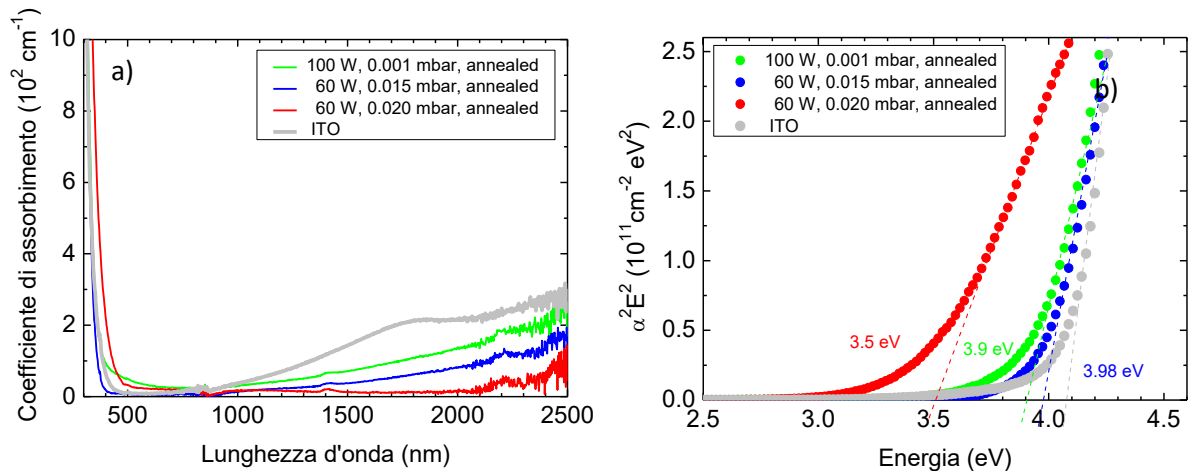


Figura 26. Coefficiente di assorbimento (a) e calcolo della gap (b) per alcuni campioni.

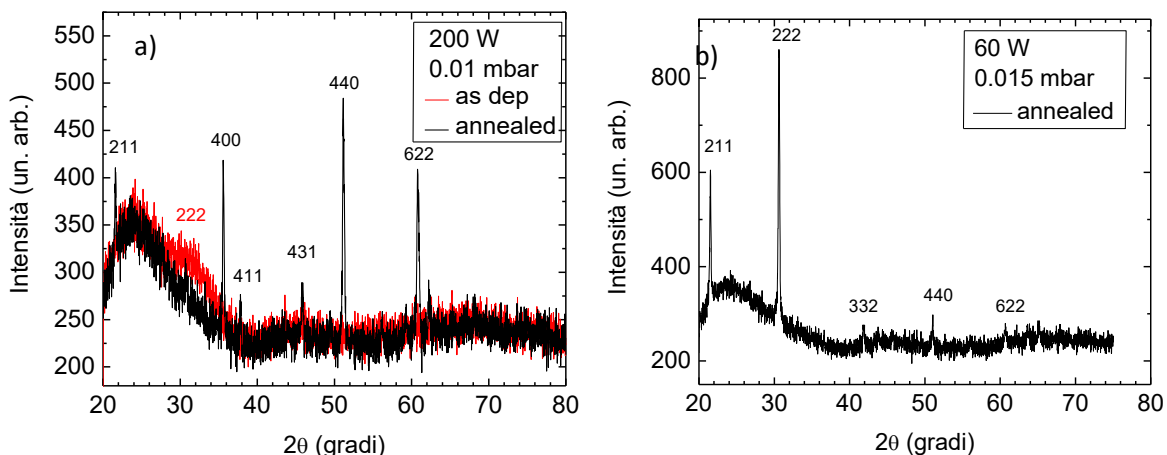


Figura 27. Spettri XRD di due campioni di IWO di spessore intorno a 80 nm.

Per approfondire lo studio del materiale IWO, sono state effettuate misure di diffrazione a raggi x (XRD) su due campioni, e i risultati sono mostrati in Fig. 27. In figura 27a si nota come la cristallinità del film cresca dopo il trattamento termico (una assenza di picchi corrisponde ad una fase totalmente amorfa). Il campione cresciuto a 60 W, mostrato in figura 27b, presenta picchi di diffrazione completamente diversi da quelli del film cresciuto a 200 W. Questo potrebbe determinare le differenze di mobilità e di assorbimento misurate sui campioni, ma ulteriori indagini sono necessarie.

Un altro parametro fondamentale per il funzionamento delle celle a eterogiunzione è la funzione lavoro (WF) dell'IWO che viene depositato sulle due facce della cella. Abbiamo quindi effettuato misure di J-V in funzione della temperatura come descritto in dettaglio nella sezione successiva a cui si rimanda per la spiegazione del metodo. La Fig. 28 riporta alcune delle caratteristiche J-V misurate. Rispetto alle misure che verranno discusse nel paragrafo 2.5, si osserva come queste abbiano un andamento decisamente più lineare. In pratica, il cambiamento di comportamento del contatto di base da lineare a non lineare è minimo, se non addirittura inesistente, per cui il contatto può considerarsi praticamente lineare anche a bassa temperatura. Questo fa dedurre che la funzione lavoro di questi campioni di IWO è decisamente inferiore al limite dei 4.25 eV identificato come il valore sotto cui trovarsi per non soffrire di limitazioni di Fill Factor nella cella a temperatura ambiente. Ulteriori caratterizzazioni sono necessarie per confermare questa caratteristica in tutti i film studiati.

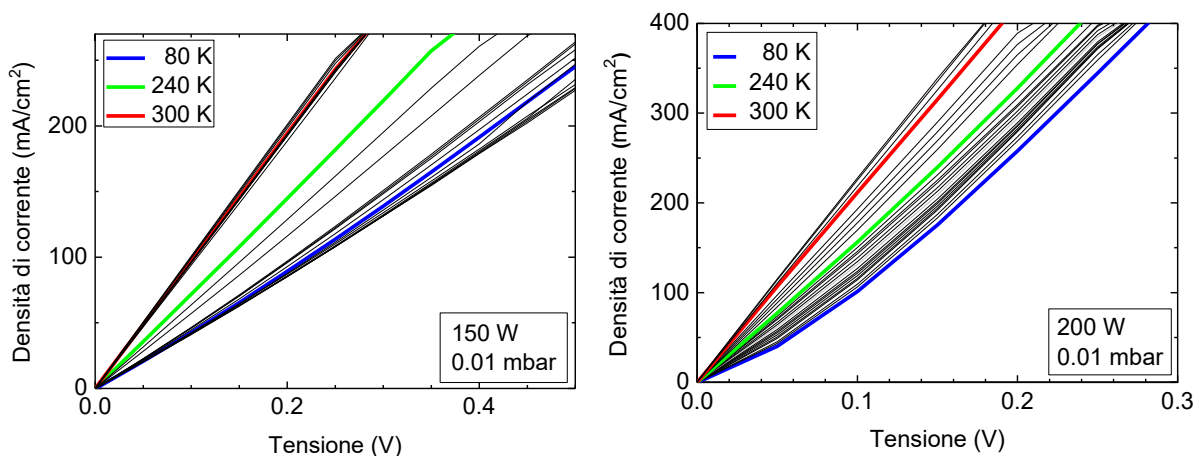


Figura 28. Caratteristiche JV di due campioni di IWO misurate a diverse temperature per valutarne la funzione lavoro.

In conclusione, alcuni dei film di IWO cresciuti in atmosfera non reattiva hanno mostrato avere ottime caratteristiche elettroottiche, con alte mobilità e basse densità di portatori. Il danneggiamento causato alla passivazione di wafer di n-c-Si può essere nella maggior parte dei casi recuperato dopo un trattamento termico. Ci sono indicazioni indirette che la funzione lavoro di alcuni campioni sia inferiore a 4.2 eV, quindi tale da allinearsi favorevolmente con quella del n-c-Si e garantire un buon fill factor delle celle.

2.3.2 Sviluppo di film di ossido misto di indio e zinco (IZO)

La necessità di utilizzare processi a bassa temperatura per la deposizione del TCO al fine di prevenire il danneggiamento dei layer sottostanti in varie architetture di cella solare può determinare la deposizione di un TCO con una struttura amorfa. Va sottolineato che il disordine intrinseco dei materiali amorfi può limitare la mobilità dei portatori. Un candidato promettente per un grande gamma di applicazioni sensibili alla temperatura e per le sue proprietà optoelettroniche è l'ossido di indio e zinco InZnO (a-IZO).

L'IZO è un ossido misto di indio e zinco, $\text{In}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_x$. Sono state condotte analisi approfondite sulla relazione tra il contenuto relativo di In_2O_3 e ZnO nel target e le proprietà elettriche dei film ottenuti [24]. Poiché nei processi di deposizione di TCO per sputtering spesso si aggiungono piccole quantità di ossigeno al gas di sputtering (Ar), in letteratura sono riportati studi sul rapporto tra la concentrazione parziale di ossigeno e

la potenza di alimentazione del plasma. Variazioni delle proprietà del materiale sono state studiate anche al variare della temperatura di deposizione nel range $250 \div 350$ °C [25]. Va comunque sottolineato che su film di IZO amorfo ottenuti per sputtering a temperatura ambiente [26] sono stati ottenuti valori di mobilità medio-alti ($60 \text{ cm}^2/\text{V s}$) e questo a-IZO utilizzato come contatto frontale in dispositivi SHJ ha fornito risultati interessanti.

Una parte dell'attività è stata focalizzata sulla deposizione ed ottimizzazione delle proprietà ottiche ed elettriche di film di IZO depositati per sputtering in funzione dei parametri di deposizione, con caratteristiche idonee all'uso in celle SHJ. Particolare attenzione è stata rivolta all'analisi delle sue proprietà ottiche, sia in funzione di efficace strato antiriflesso (spessore interferenzialmente ottimizzato) sia in funzione di basso assorbimento ottico da elettroni liberi (FCA) nella regione NIR. Per convalidare l'uso di a-IZO come elettrodo frontale, abbiamo confrontato le prestazioni dei nostri film a-IZO con l'ITO e con ossido di indio idrogenato (IO: H), tipicamente utilizzati come elettrodi frontali di celle solari ad eterogiunzione di c-Si ad alta efficienza (SHJ) [27,28]. L'obiettivo principale è stato quello di valutare, prevalentemente, l'effetto delle caratteristiche di differenti tipologie di TCO sulla corrente fotogenerata nel dispositivo.

Le deposizioni sono state effettuate utilizzando un impianto di sputtering della Material Research Corporation (MRC) nella configurazione Magnetron planare con il target in posizione parallela. La distanza target-substrato è fissa e pari a 45 mm. Per la deposizione dell'IZO è stato utilizzato un target ceramico, composto da In_2O_3 e ZnO (90/10 wt%) con purezza 99.9% e come gas di sputtering Argon e miscele Ar/O_2 .

Le proprietà di film di a-IZO sono state ottimizzate variando i principali parametri di deposizione, come il flusso di ossigeno nel gas di sputtering e la potenza di sputtering (nell'intervallo tra 400 e 700 W, corrispondente a una variazione di densità di potenza tra 0.88 ed $1.54 \text{ W}/\text{cm}^2$). La pressione in camera di deposizione, invece, dopo una prima fase esplorativa è stata mantenuta costante a 3.6 mTorr. Film di IZO sono stati depositati su substrato di vetro, trattato con una procedura di pulizia standard, e su wafer di silicio cristallino lappato. Gli spessori dei film sono stati determinati sia mediante profilometro che mediante ellissometria.

La caratterizzazione dei film ottenuti ha compreso un ampio spettro di indagini, che ha consentito di evidenziare le proprietà ottiche, elettriche e strutturali del materiale. Le proprietà ottiche dei film ottenuti sono state caratterizzate mediante misure di trasmittanza e riflettanza totale (Perkin Elmer Lambda 900) e misure ellissometriche (Woollam Wvase32), le proprietà elettriche mediante sia misure di sheet resistance con tecnica quattro punte sia misure di resistività, numero e mobilità dei portatori di carica mediante tecnica di Hall in configurazione Van der Pauw. Infine, le proprietà strutturali mediante misure di diffrazione-x (XRD) ad incidenza radente (Panalytical XRD MRD PRO).

Le proprietà ottiche ed elettriche dei TCO sono fortemente dipendenti dai parametri caratterizzanti il processo utilizzato per la loro deposizione e solo l'ottimizzazione di tutte le variabili consente di ottenere un materiale di proprietà idonee. E' stato innanzitutto ottimizzato il rate di crescita alle differenti potenze di alimentazione del target e successivamente la potenza di sputtering ed il contenuto di O_2 nella miscela gassosa. Le proprietà elettriche, ottiche e strutturali dei film ottenuti sono state correlate ai parametri di deposizione.

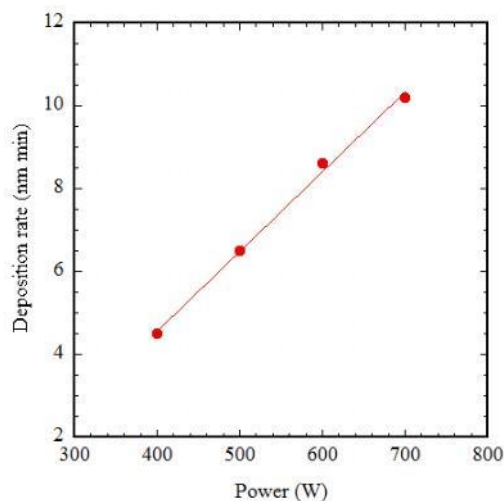


Figura 29. Andamento della velocità di deposizione in funzione della potenza di alimentazione del target.

In Fig. 29 è riportato l'andamento della velocità di deposizione in funzione della potenza di alimentazione del target. Il tasso di deposizione aumenta linearmente con la potenza applicata, fino a raggiungere a 700 W circa 10 nm/min, in quanto all'aumentare della potenza applicata aumenta sia il numero delle specie incidenti sul substrato (essendo eroso uno strato maggiore di target) che la loro energia, la quale ne favorisce una maggiore mobilità superficiale.

Le proprietà ottiche ed elettriche dei film di IZO depositati a potenze differenti hanno mostrato poca sensibilità alla variazione di potenza RF di sputtering, avendo registrato solo una leggera diminuzione della resistività all'aumentare della potenza, diminuzione determinata da un leggero aumento della concentrazione di portatori liberi con conseguente minore trasparenza dei film.

La variazione del contenuto di O_2 nel gas di sputtering, invece, influenza notevolmente le proprietà sia ottiche che elettriche dei film di IZO. Le proprietà elettriche dei film di IZO, come evidente in Fig. 30 ed in Tab. 7, non variano significativamente fino ad una pressione parziale dell' O_2 pari a 0.2%, ma al di sopra di questo valore di soglia la Rsh aumenta in modo considerevole, con un valore più che raddoppiato (circa 50 ohm/sq) per valori di O_2 pari allo 0.4%. Dalla Fig. 30 si osserva anche che, all'aumentare del contenuto di O_2 nel gas di sputtering, la velocità di crescita del deposito diminuisce, indicando che, a parità di condizioni, ad alti contenuti di O_2 si ottengono film più sottili.

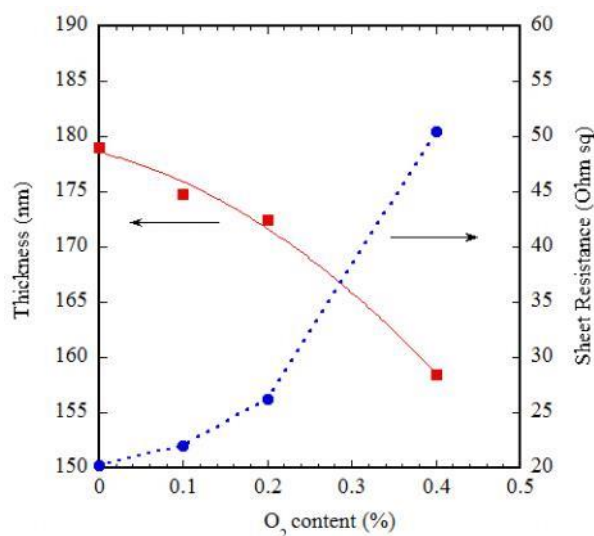


Figura 30. Variazione dello spessore e della sheet-resistance dei film di IZO al variare del contenuto di Ossigeno nel gas di sputtering.

Tabella 7. Proprietà ottiche ed elettriche di film di IZO depositati a differente contenuto di O₂ nel gas di sputtering.

Camp	O ₂ content (%)	Rsh (Ω/sq)	$\rho \times 10^{-4}$ (Ω*cm)	T _{av} (%) (350-1100nm)	R _{av} (%) (350-1100nm)	Ass _{av} (%) (350-1100nm)	E _g (eV)	E _{Urbach} (mV)
IZO-1	0	20.2	3.60	81.6	14.6	3.78	3.54	187
IZO-2	0.1	22	3.85	81.3	15.3	3.45	3.48	174
IZO-3	0.2	26.2	4.52	80.9	15.9	3.10	3.45	147
IZO-4	0.4	50.4	7.98	79.4	17.6	3.02	3.40	120

In figura 31a è riportato l'andamento della trasmittanza e della riflettanza al variare del contenuto di ossigeno nella miscela gassosa. Si nota che tutti i film depositati presentano alta trasmittanza nella regione visibile e NIR dello spettro, con valore medio di trasmittanza superiore all'80%. La figura 31b evidenzia che una apprezzabile variazione dell'assorbanza ottica avviene al variare del contenuto di O₂ nel processo. Tuttavia, una diminuzione dell'assorbimento ottico per un TCO può essere correlata a 3 diversi fattori: i) minore densità di difetti (regione interessata UV-VIS); ii) minore densità dei portatori di carica (regione interessata NIR-IR); minore densità del materiale per presenza di micropori (regione interessata intero spettro). A valle di quanto specificato, all'aumentare del contenuto di ossigeno nel gas di sputtering il leggero miglioramento della trasparenza nella regione UV-VIS può essere attribuito alla parziale saturazione dei difetti da vacanza di ossigeno (Vo). E' ben noto che tali difetti reticolari si comportano come donori nei materiali TCO. Saturare tali difetti comporta una diminuzione della densità dei portatori e, come beneficio, un minor assorbimento ottico nella regione NIR. Gli spettri ottici delle figure 31a e 31b confermano a pieno questa ipotesi.

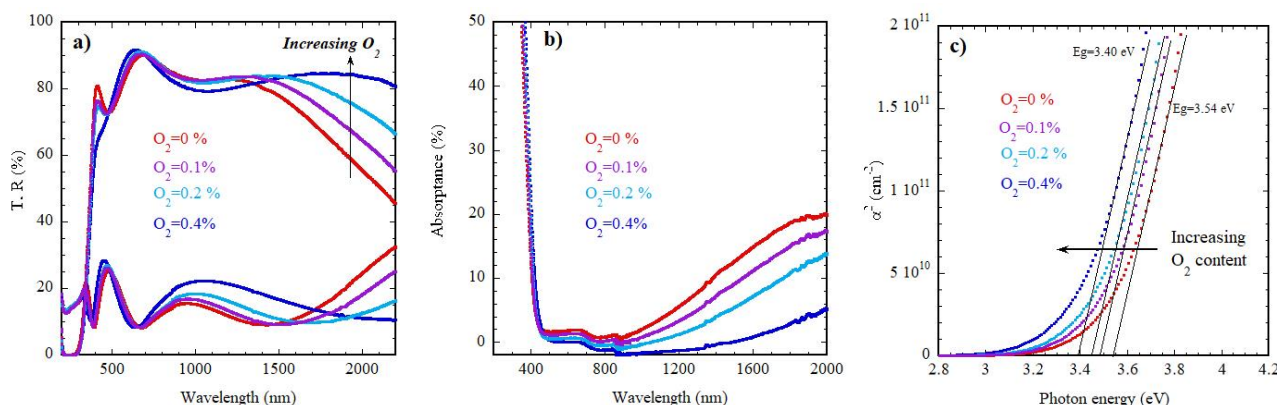


Figura 31. a) spettri di trasmittanza e riflettanza, b) assorbanza e c) Tauc plot di film di IZO depositati a contenuti differenti di O₂ nel gas di sputtering.

Nella regione UV-Vis dello spettro si osserva uno shift nel blu con l'aumentare del contenuto di O₂ (o con il diminuire del numero di portatori (Ne)) come chiaramente evidenziato nel Tauc plot mostrato in Fig. 31c. L'energy gap, da 3.54 eV per il materiale depositato in assenza di O₂, si riduce fino a 3.40 eV ad un contenuto di O₂ pari allo 0.4% (vedi Tab. 7) in accordo con i valori riportati in letteratura [29]. Lo shift osservato nella band gap può essere messo in relazione al cambiamento di concentrazione di portatori per il ben noto effetto Burnstein–Moss [30]. In definitiva, ad alti contenuti di O₂ la concentrazione dei portatori diminuisce per

saturatione delle vacanze di ossigeno e, di conseguenza, diminuisce anche la band-gap per effetto della diminuzione di stati pieni nella banda di conduzione.

Dal plot dei coefficienti di assorbimento è stata estratta l'energia di Urbach (E_U) al variare del contenuto di O_2 nel gas di sputtering. Questo parametro quantifica l'allargamento combinato delle code delle bande di valenza e di conduzione ed è collegato direttamente con il grado di disordine o di difetti in un semiconduttore amorfo [31 - 34]. La presenza di ossigeno sottocoordinato può portare alla formazione di coppie metalliche (per es. In-In, In-Zn) o inclusioni di clusters metallici sub-nanometrici nella matrice di TCO amorfo, che modificano localmente le proprietà strutturali dei film influenzando E_U [34 - 36]. All'aumentare del contenuto di O_2 la formazione di inclusioni metalliche si riduce, E_U diminuisce e la mobilità aumenta. I valori ottenuti per l'Energia di Urbach (vedi Tab. 7) variano da 187 meV per il film senza O_2 fino a 120 meV per film con 0.4% di O_2 , indicando che all'aumentare della pressione parziale di O_2 il grado di disordine e/o difetti all'interno del materiale diminuisce. In letteratura per film di ITO sono riportati valori di E_U fino a 270 meV [26], molto più grandi rispetto all'a-IZO.

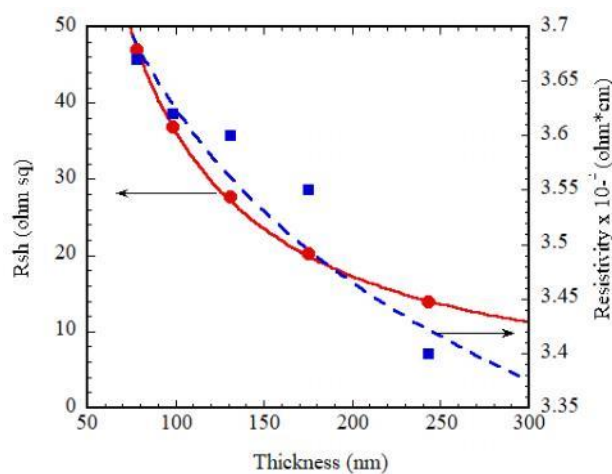


Figura 32. Dipendenza della Sheet resistance e della resistività elettrica dallo spessore dei film di IZO.

Al fine di valutare la dipendenza delle proprietà elettriche dallo spessore del film sono stati depositati una serie di campioni di spessore differente da 70 fino a 250 nm e i valori di Rsh e di resistività elettrica misurati al variare dello spessore sono mostrati in Fig. 32. Si osserva che all'aumentare dello spessore la Rsh diminuisce fino ad un valore di circa 10 ohm/sq, mentre la resistività si riduce fino a 3.3×10^{-4} ohm cm ad uno spessore di circa 250 nm e dopo questo punto tende a restare costante indipendentemente dallo spessore usato. Questo indica che fino a 250 nm le proprietà del film sono altamente dipendenti dalla superficie (comportamento bidimensionale), mentre per film più spessi la resistività è dipendente dalle proprietà di bulk del materiale (comportamento tridimensionale). Infine, è stato osservato che all'aumentare dello spessore dei film la trasmittanza nella regione del vicino infrarosso diminuisce, a causa dell'assorbimento ottico da elettroni liberi come conseguenza dell'aumento della concentrazione di portatori (incremento di doping efficace per film spessi). Questo abbassamento della trasmittanza nella regione rossa dello spettro deve comunque risultare contenuto al fine di avere alti valori di foto-generazione. L'assorbimento all'interno del layer di IZO è prossimo allo zero nell'intervallo di lunghezze d'onda di interesse tra 400 ed 1100 nm per film di spessore 80 nm ed aumenta all'aumentare dello spessore fino a raggiungere valori del 5% dopo i 200 nm di spessore.

Effetto dell'annealing sulle proprietà dell'IZO

L'obiettivo della presente ricerca è quello di ottimizzare film sottili di IZO da utilizzare come elettrodo frontale in celle ad eterogiunzione. E' noto che i trattamenti termici in vuoto o in gas di processo (Ar o N_2) possono modificare sensibilmente la struttura dei film sottili di TCO modificandone il disordine reticolare e la dimensione dei grani. La somministrazione di energia al reticolo può avvenire sia riscaldando il substrato

prima della deposizione sia effettuando degli step di annealing dopo la deposizione. Sono stati quindi effettuati cicli di annealing a 180 °C/30 min per simulare le caratteristiche del film quando inserito in un dispositivo.

L'analisi strutturale dei film depositati è stata effettuata mediante diffrazione ai raggi-x in configurazione ad angolo radente per meglio evidenziare la struttura degli strati superficiali. In Fig.33 sono messi a confronto gli spettri XRD di film di spessore 80 nm depositati su vetro, prima e dopo trattamento di annealing. Tutti i film presentano un'ampia banda centrata a $2\theta=31^\circ$ e localizzata intorno alla posizione del riflesso (222) a $2\theta=30.5^\circ$ della struttura della bixbyite cubica dell' In_2O_3 e con un'ampiezza a metà picco (FWHM) di 4° . La posizione e l'ampiezza del picco indicano che i film di IZO sono amorfi sia *as deposited* che dopo annealing. Nessuna influenza sulla struttura del materiale si osserva su film depositati con O_2 nel gas di sputtering.

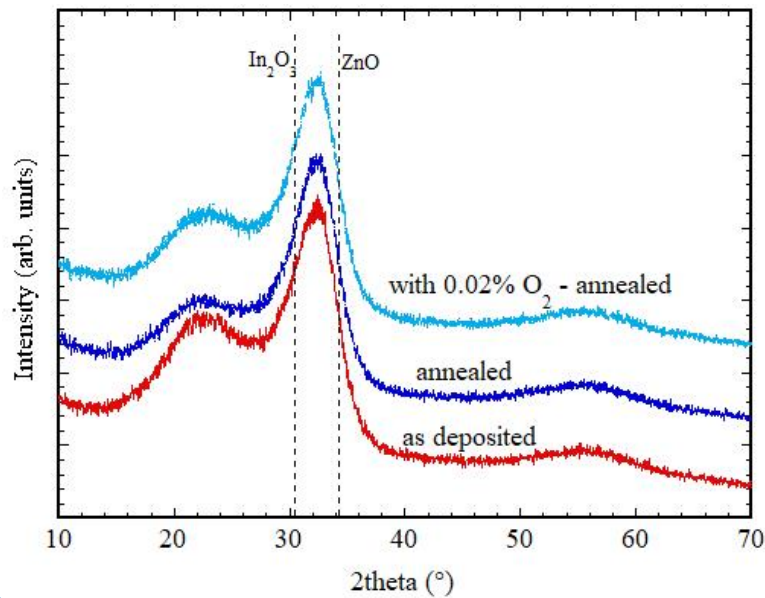


Figura 33. Spettri di diffrazione di film di IZO *as deposited* e *annealed* a 180°C/30 min in vuoto. Nello stesso grafico è riportato lo spettro di un film depositato con ossigeno nel gas di sputtering.

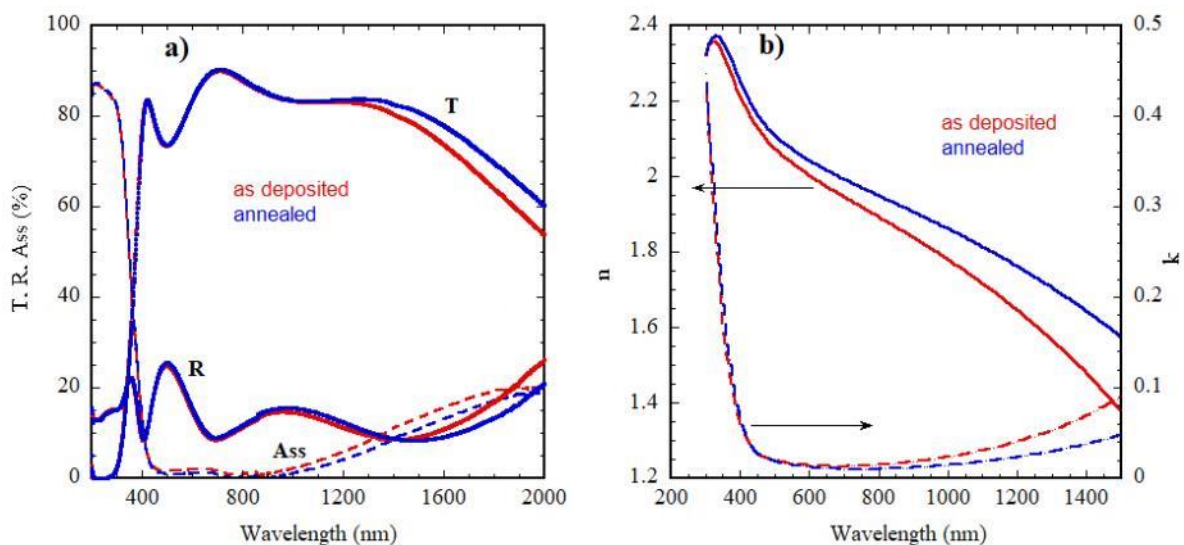


Figura 34. a) spettri di trasmittanza, riflettanza e assorbanza e b) indice di rifrazione (n), coefficiente di estinzione (k) di film di IZO prima e dopo annealing a 180°C/30 min

Le misure ottiche (vedi Fig. 34a) mostrano che dopo annealing c'è un aumento di trasparenza nella regione NIR dovuto ad una riduzione di portatori liberi. Dall'analisi delle proprietà elettriche (riportate in Tab. 8) emerge che, dopo annealing, la conducibilità subisce un lieve peggioramento. E' stata inoltre determinata, da misure di effetto Hall, una diminuzione del numero di portatori ed un lieve miglioramento della mobilità da 53 a 61 cm²/Vs dovuto alla diminuzione dello scattering da impurezze ionizzate come conseguenza di una diminuzione delle vacanze di ossigeno.

Tabella 8. Proprietà elettriche di film di IZO prima e dopo trattamento di annealing.

Camp	σ (S/cm)	$N \times 10^{20}$ (cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)
As grown	2406	2.8	53.4
annealed	1815	1.9	60.9

In Fig. 34b è mostrato l'indice di rifrazione (n) ed il coefficiente di estinzione (k) di film di IZO prima e dopo annealing a 180 °C/30 min. Per il film as-deposited possiamo osservare l'incremento del k ed una diminuzione piuttosto elevata di n a più alte lunghezze d'onda dovuto all'effetto dell'assorbimento della radiazione infrarossa dei portatori liberi. Dopo annealing l'indice di rifrazione aumenta considerevolmente in quanto l'influenza dell'FCA è fortemente ridotta per effetto di valori più alti di μ e di valori decisamente più bassi di N , tutto questo in perfetto accordo con le proprietà ottiche mostrate in precedenza.

Film di IZO come TCO in celle solari ad eterogiunzione di silicio

Film di IZO e strutture bilayers di spessori compresi tra 75 e 80 nm sono stati utilizzati come elettrodo frontale in dispositivi ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si, in modo da mettere in relazione le proprietà del materiale TCO con le prestazioni del dispositivo. Le celle, fabbricate su wafer di cSi di tipo n, hanno la seguente struttura: Ag/Ti /TCO/p-ncSi/i-aSi/cSi(n)/i-aSi/n-ncSiOx/TCO/ Ti/Ag. Le performance elettriche dei dispositivi sono state comparate con quelle ottenute impiegando ITO, convenzionalmente utilizzato nei dispositivi ad eterogiunzione, come TCO frontale.

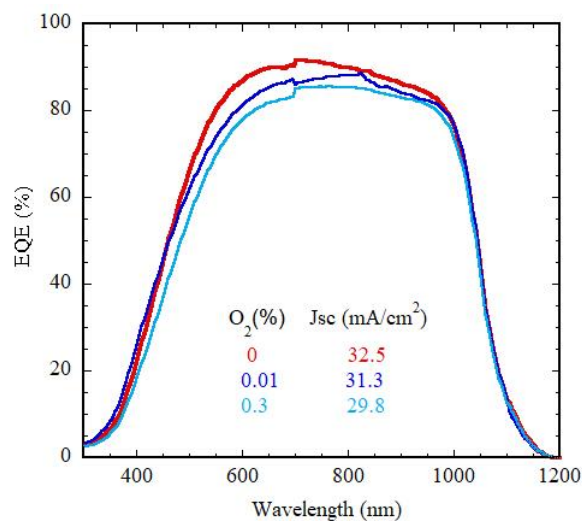


Figura 35. Confronto delle curve di efficienza quantica di dispositivi ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si fabbricati utilizzando come elettrodo frontale film di IZO depositati a differenti pressioni parziali di O₂.

Tre film di IZO depositati con contenuto differente di O_2 nel gas di sputtering sono stati utilizzati come elettrodo frontale in dispositivi ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si. Nella Fig. 35 è mostrata l'efficienza quantica dei tre dispositivi, da cui è evidente che all'aumentare del contenuto di ossigeno la corrente fotogenerata diminuisce, soprattutto nella regione a lunghezze d'onda inferiori agli 800 nm. E' realistico presumere che l'ossigeno immesso nel gas di processo e presente nel plasma in forma radicalica e/o ionizzata, sia altamente reattivo nei confronti del silicio determinando la formazione di un layer SiO_x all'interfaccia con lo strato p di silicio microcristallino. Si ipotizza che questo danneggiamento dell'interfaccia induca un aumento di fenomeni ricombinativi.

Alla luce di questo risultato, per evitare il diretto contatto del plasma contenente O_2 con lo strato di p- μ Si, sono stati preparati dispositivi con struttura bilayer in cui i primi 10 nm sono depositati in assenza di ossigeno e il rimanente film con lo 0.3 % di O_2 . In Fig. 36a sono confrontate le curve di efficienza quantica di dispositivi con IZO frontale senza O_2 e con struttura bilayer. Emerge con immediatezza come l'utilizzo di un primo step di deposizione (10 nm) senza O_2 abbia prodotto il risultato atteso (strato p non danneggiato e conseguente buona efficienza quantica). Rispetto all'ITO, riportato come confronto, al di sopra dei 600 nm la corrente fotogenerata nei dispositivi con IZO è molto più alta. L'ITO, a parità di spessore e di sheet resistance, ha un assorbimento maggiore e di conseguenza ha una corrente fotogenerata inferiore rispetto all'IZO. L'IZO bilayer fornisce un risultato molto simile all'IZO, pur non avendo utilizzato il suo spessore interferenziale ottimizzato, aspetto ben evidente nella Fig. 36b dove gli spettri di riflettanza spettrale degli stessi dispositivi (IZO, IZO con struttura bilayer e ITO come TCO frontali) sono confrontati. Dalla figura è evidente che nel dispositivo con bilayer di IZO la posizione del minimo interferenziale si sposta verso lunghezze d'onda più elevate. Invece, i dispositivi con film di IZO e di ITO, con spessore interferenziale ottimizzato, hanno migliore comportamento da strati antiriflesso e consentono, pertanto, un ingresso maggiore di luce nel dispositivo favorendo una più elevata fotogenerazione di corrente. Possiamo ipotizzare che, utilizzando IZO bilayer con spessore interferenziale ottimizzato, il dispositivo possa fornire un'efficienza quantica leggermente più alta.

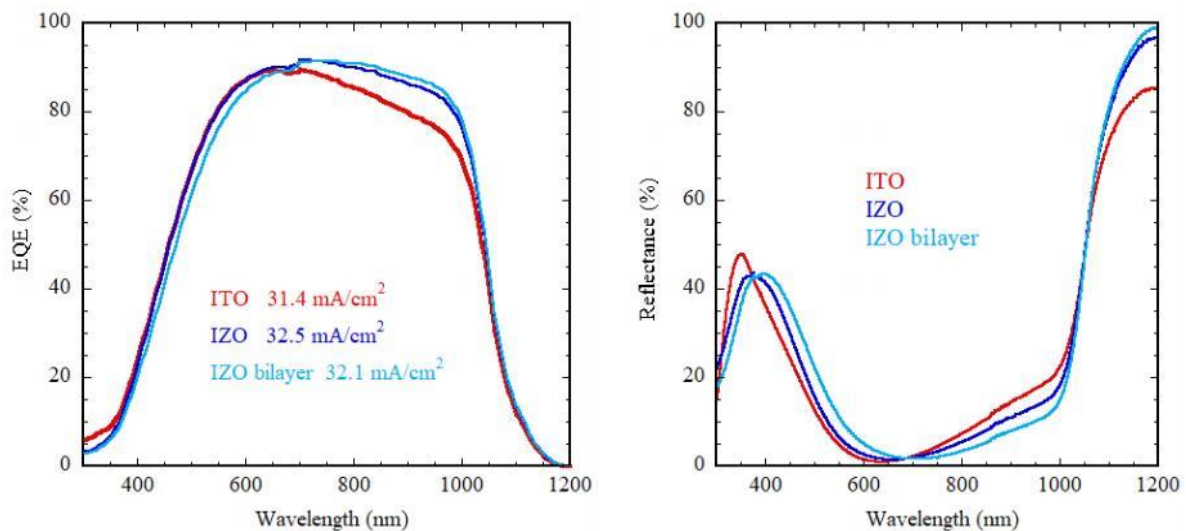


Figura 36. a) curve di efficienza quantica e b) curve di riflettanza spettrale di dispositivi SHJ fabbricati utilizzando differenti tipi di TCO.

L'IZO bilayer e l'ITO a parità di spessore hanno differente comportamento antiriflesso. Per meglio spiegare questa differenza, in Fig. 37 sono mostrati a confronto gli indici di rifrazione ed i coefficienti di estinzione di film di IZO e di ITO prima e dopo annealing. L'IZO ha un indice di rifrazione più elevato rispetto all'ITO sia perché i due materiali hanno strutture diverse (il primo amorfo ed il secondo cristallino) sia perché l'IZO, avendo più bassi valori di N_e rispetto all'ITO, dà luogo a un minore assorbimento da portatori liberi della radiazione infrarossa. Infine, mentre l'annealing ha un effetto trascurabile sull'ITO, sull'IZO produce un ulteriore innalzamento di n in quanto l'influenza dell'FCA è ulteriormente soppressa per effetto dei più alti

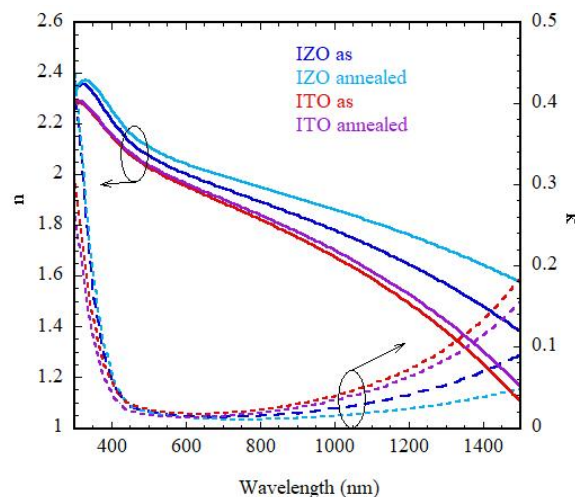


Figura 37. Indice di rifrazione (n) e coefficiente di estinzione (k) di film di IZO e di ITO prima e dopo annealing a 180°C/30 min

valori di μ e dei bassi valori di N_e in perfetto accordo alle proprietà ottiche ed elettriche mostrate in precedenza.

In conclusione, utilizzando uno spessore interferenziale ottimizzato di IZO, la struttura bilayer da noi proposta ha la potenzialità di fare incrementare la quantità di luce entrante nel dispositivo e, di conseguenza, di produrre correnti fotogenerate più alte. Ulteriore sperimentazione è necessaria per migliorare questo aspetto. I principali vantaggi dell'elettrodo frontale in a-IZO nelle celle SHJ rispetto ad altri TCO come l'ITO o l'IO:H (TCO ad alta mobilità) si possono riassumere come segue:

- gli elettrodi frontali a-IZO hanno mostrato una bassa resistenza di contatto all'interfacciarsi con le griglie metalliche, rappresentando un vantaggio rispetto all'IO:H [28], materiale che richiede uno strato di copertura per ridurre la resistenza di contatto con la griglia. Inoltre, sempre rispetto all'IOH, può essere depositato mediante un'unica fase di processo in quanto i film a-IZO hanno buone proprietà optoelettroniche già nello stato *as deposited*. In aggiunta, esso presenta una maggiore stabilità alle condizioni ambientali.
- Un deciso miglioramento della densità di corrente di cortocircuito (J_{sc}) si osserva anche in confronto alle celle con ITO policristallino, avendo minori perdite ottiche e più alta mobilità.

La deposizione a bassa temperatura e le eccellenti proprietà optoelettroniche dell'a-IZO già nel materiale *as deposited* lo rendono un eccellente elettrodo frontale per celle solari SHJ e per un'ampia gamma di dispositivi sensibili alla temperatura come OLED flessibili e celle solari in perovskite e celle tandem perovskite/silicio.

2.4 Sviluppo di processi di texturing di wafer di silicio di tipo n

L'etching anisotropo sui wafer di Silicio è utilizzato per ottenere superfici testurizzate che consentono di migliorare la corrente del dispositivo grazie alla riduzione delle perdite ottiche per riflessione quando la luce entra nello stesso dispositivo. Le tecniche wet per l'etching anisotropo impiegano soluzioni acquose di idrossidi di metalli alcalini che, reagendo col silicio con reazioni che evolvono con velocità di etching differente, consentono la formazione di strutture tridimensionali. Infatti attraverso la formazione e dissoluzione di idrossidi di silicio con una velocità di etching maggiore sulle superfici del cristallo con orientazione [100] e [110] rispetto a quelle delle orientazioni [111] si ottengono delle strutture tridimensionali di forma piramidale [37]. Le soluzioni alcaline sono comunemente preparate da idrossido di potassio, di sodio o miscele di questi e vengono utilizzate insieme ad un agente surfattante, di tipo organico

o inorganico [37], che non partecipa alla formazione degli idrossidi di silicio ma comporta una migliore efficienza di etching e una migliore bagnabilità della superficie del substrato.

In questa sezione sono descritte le sperimentazioni svolte per la messa a punto di procedure di attacco chimico anisotropo e isotropo delle superfici di wafer di c-Si e sono discusse le morfologie ottenute.

Wet etching anisotropo

I processi wet per l'etching anisotropo di wafer di silicio monocristallino hanno previsto la preparazione di soluzioni alcaline di idrossido di potassio, KOH, ed alcool isopropilico, IPA, come agente surfattante. Una soluzione che utilizza un unico idrossido è vantaggiosa per la semplicità, efficacia e rapidità del processo, senza la complicazione nell'uso di miscele di soluzioni alcaline. Per il KOH sono state preparate delle soluzioni a concentrazione costante, fissata al 1,5 % in peso e si è fatta variare la percentuale volumetrica dell'agente surfattante. Per confronto è stato realizzato anche un campione con il solo KOH. La parte sperimentale ha previsto un iniziale messa a punto dei parametri di processo al fine di ritrovarne le condizioni idonee in termini di concentrazioni, tempi e temperatura di trattamento in relazione all'uniformità della superficie testurizzata.

I campioni di wafer di c-Si flat, di tipo n, di spessore 275 μ m, sono stati sottoposti al processo di pulizia standardizzato RCA e, successivamente, al processo di testurizzazione immergendoli verticalmente nella soluzione alcalina.

Le percentuali di IPA sperimentate sono state del 3%, 5% e 7% in volume e, inoltre, per queste concentrazioni, sono state variate le temperature (73°C, 80°C e 87°C) e i tempi di processo (30 e 40 minuti). Il riscaldamento della soluzione è stato effettuato con accuratezza in un bagno termostato mentre la soluzione non è stata sottoposta ad agitazione. L'agitazione ha effetti negativi sulla riflettanza delle superficie dopo il trattamento per la rimozione troppo rapida delle bolle di idrogeno che operano una mascheratura della superficie alla soluzione favorendo l'anisotropia [38].

I campioni sono stati caratterizzati in termini di proprietà ottiche con spettrofotometria UV e proprietà morfologiche mediante microscopio elettronico SEM.

Nelle Tabella 9 sono riportate le condizioni di processo oggetto della sperimentazione, le riflettanze medie misurate sull'intervallo 350 nm-1100nm e le dimensioni medie delle piramidi ottenute. Tutti i campioni testati presentano morfologie simili con una distribuzione di piramidi di dimensione differente. L'andamento sulle dimensioni mostra una dimensione media che diminuisce all'aumentare della percentuale di IPA nella soluzione.

Tabella 9. Condizioni di processo e caratteristiche medie ottenute con soluzioni KOH 1,5%, al variare di % di IPA, temperatura e tempo.

Campioni	T(°C)/t (min)	IPA (%)	Riflettanza media (%) tra 350-1100 nm	Dimensione media (μ m)
41	73/30	3	15,7	7
42	73/30	5	15,7	5
43	73/30	7	15,7	3
30	80/30	3	14,2	5,4
31	80/30	5	15,2	4,8
32	80/30	7	18	4,7
33	87/30	3	13,8	7
35	87/30	5	13,6	6
39	87/30	7	13,8	4
34	87/40	3	14,2	6,6
36	87/40	5	15,5	-
38	87/40	7	13,6	-

Sebbene sia riportata in tabella la dimensione media pesata, è evidente, anche al livello macroscopico, una disuniformità nelle dimensioni delle piramidi e di omogeneità in special modo nei campioni trattati alle temperature più bassa e più alta, tra quelle sperimentate. Inoltre tutti i campioni presentano dei difetti con la presenza di dislocazioni sulle facce delle piramidi ottenute. La riflettanza per i test a 87°C si attesta su valori intorno al 13,6 %. Il trattamento per tempi lunghi, di 40 minuti, allo scopo di ottenere una morfologia più omogenea e una riflettanza più bassa, non hanno comportato significativi miglioramenti. La morfologia dei campioni ottenuti alle differenti temperature, con un tempo di echig di 30 minuti sono mostrate nelle immagini SEM riportate in Figura 38.

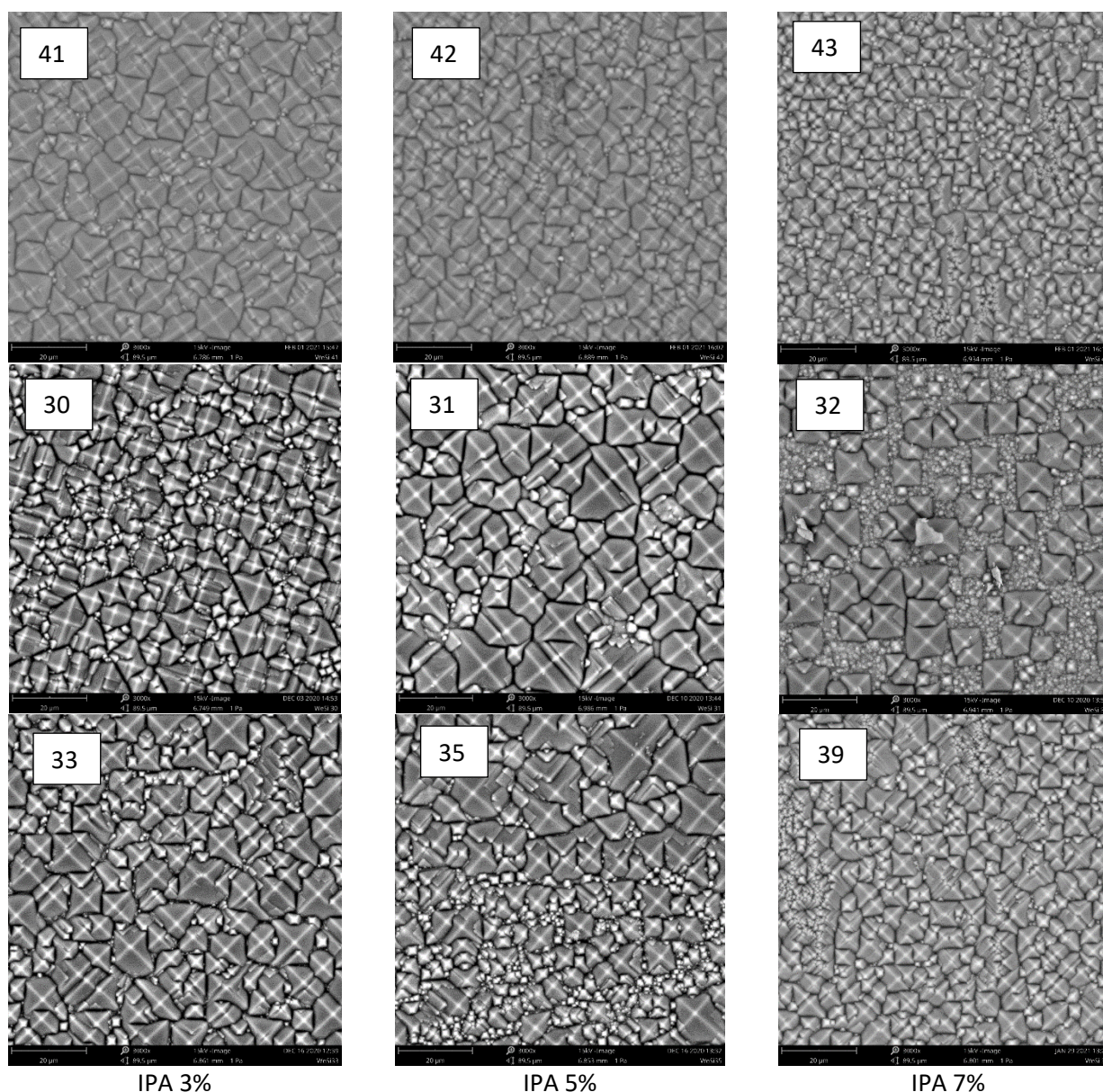


Figura 38. Immagini SEM con ingrandimento 3000x dei campioni ottenuti con un trattamento di 30 min a: 73°C (prima riga, 80°C (seconda riga) e 87°C (terza riga).

I campioni ottenuti alle temperature più basse e più alte, 73°C e 87°C, hanno una morfologia simile sia al livello microscopico che macroscopico. Presentano infatti delle fasce evidenti già macroscopicamente, in cui predomina la distribuzione di piccole piramidi separate da zone in cui le piramidi sono più grandi. Ciò è particolarmente evidente nell'immagine SEM del 43, 35, 39 o a più alto contenuto di IPA come il 32.

Ovviamente per consentire un utilizzo di tutto il materiale trattato, ossia per avere omogeneità e prestazioni equivalenti su una superficie più ampia possibile è necessario limitare queste disuniformità che potrebbero essere attribuite sia alla cinetica di etching a bassa temperatura sia all'eccessiva evaporazione di solvente e agente surfattante a più alte temperature. La velocità di etching è funzione della temperatura nella soluzione secondo un andamento che segue la legge di Arrhenius. Le curve cinetiche mostrano un andamento simile ma sono diverse a seconda della concentrazione di KOH nella soluzione [39]. Avendo soluzioni con la stessa concentrazione di KOH la velocità di etching è legata solo alla temperatura. A bassa temperatura la cinetica potrebbe essere talmente lenta rispetto al tempo di processo da favorire la crescita delle piramidi di dimensione inferiore e meno quelle più grandi. E' altresì verificato che a più alta temperatura, il volume della soluzione si riduca in modo significativo, con una evaporazione di solvente e IPA simultaneo, non essendo stato previsto un sistema chiuso o di ricondensazione del solvente evaporato. La perdita di IPA potrebbe determinare una disuniformità nell'etching, riducendo la bagnabilità della superficie alla soluzione nonostante la cinetica sia più veloce per l'alta temperatura del processo.

Il campione più uniforme, con una più omogenea distribuzione di piramidi anche se di dimensioni differenti, è quello ottenuto per un tempo di 30 minuti a 80°C, denominato 31. L'uniformità è riscontrabile sia al livello microscopico che macroscopico. Dall'analisi delle immagini SEM sulla sezione (figura 39) è possibile valutare la dimensione verticale delle piramidi, che sono dell'ordine dei 4,7 µm.

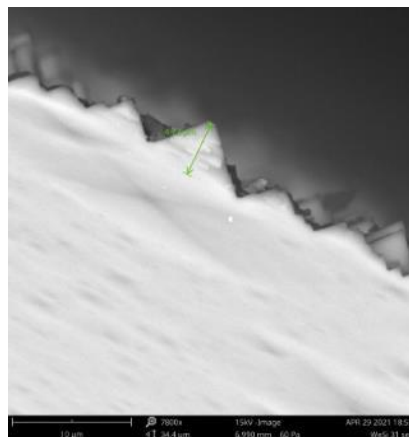


Figura 39. Immagine SEM della sezione del campione 31 (80°C, 30 minuti, 5% in IPA)

Wet etching isotropo

Sono stati preparati 3 campioni ulteriori, denominati 48, 49 e 50, utilizzando le stesse condizioni del campione ottimizzato 31. Sui campioni 48 e 50 sono stati effettuati ulteriori processi di etching con soluzioni concentrate di acido nitrico e fluoridrico in rapporto volumetrico di 50:1 allo scopo di ridurre i difetti presenti come dislocazioni sulle pareti laterali delle piramidi, presenti dopo l'etching anisotropo. L'utilizzo di questo tipo di soluzione determina l'attivazione di un etching isotropo [40]. Per questi campioni gli spettri in riflettanza sono riportati nella Fig. 40 insieme con lo spettro di riferimento di un campione flat cioè non sottoposto ad alcun etching.

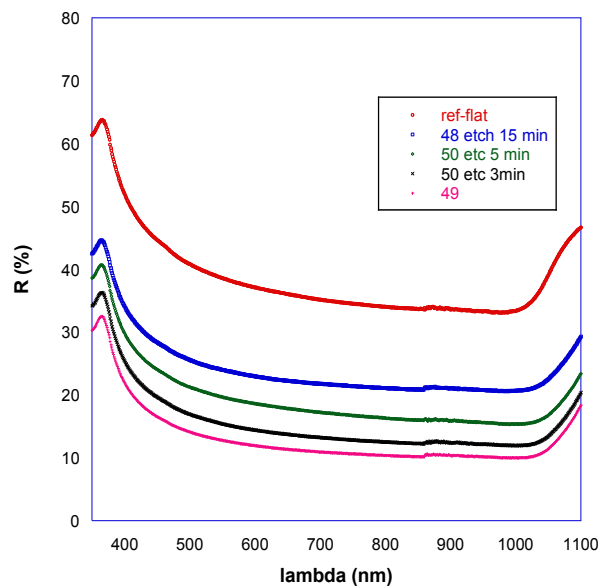


Figura 40. Spettri in riflettanza dei campioni sottoposti ad etching anisotropo (49) e anisotropo e isotropo per 3 minuti (50 etc 3 min) , 5 minuti (50 etc 5 min) e 15 minuti (48 etc 15 min) ; il ref-flat è il silicio non sottoposto ad etching

I trattamenti con questo tipo di soluzione determinano sequenzialmente un'ossidazione della superficie dovuta all'acido nitrico e una rimozione dello strato di ossido formato mediante l'acido fluoridrico. Il processo prolungato per 15 minuti ha determinato una pressoché totale rimozione delle dislocazioni sulle pareti laterali delle piramidi ma anche la scomparsa delle piramidi più piccole e una modifica delle asperità sulle piramidi di dimensione maggiore. La rimozione di materiale per questo tempo prolungato è tale da rendere evidente la formazione di vuoti che si manifestano con la formazione di canali di larghezza 0,7-1µm tra le piramidi. Tutto ciò è evidente dall'immagine SEM riportata in Figura 41, per il campione 48 etc 15 min. La scomparsa delle strutture si traduce in un peggioramento della riflettanza che raggiunge il valore medio del 24,3 % nell'intervallo 350-1100 nm (tabella 10).

Tabella 10. Campioni sottoposti ad etching anisotropo e al successivo etching isotropo, per vari tempi

Campioni	Wet etching anisotropo (KOH1,5%-IPA5%, 80°C,30 min)	Tempo di Wet etching isotropo in HNO3/HF (min)	Riflettanza media tra 350-1100 nm (%)
Ref-flat	-	-	38,80
48 etc 15 min	x	15	24,30
50 etc 5 min	x	5	19,56
50 etc 3 min	x	3	13,47
49	x	-	13,24

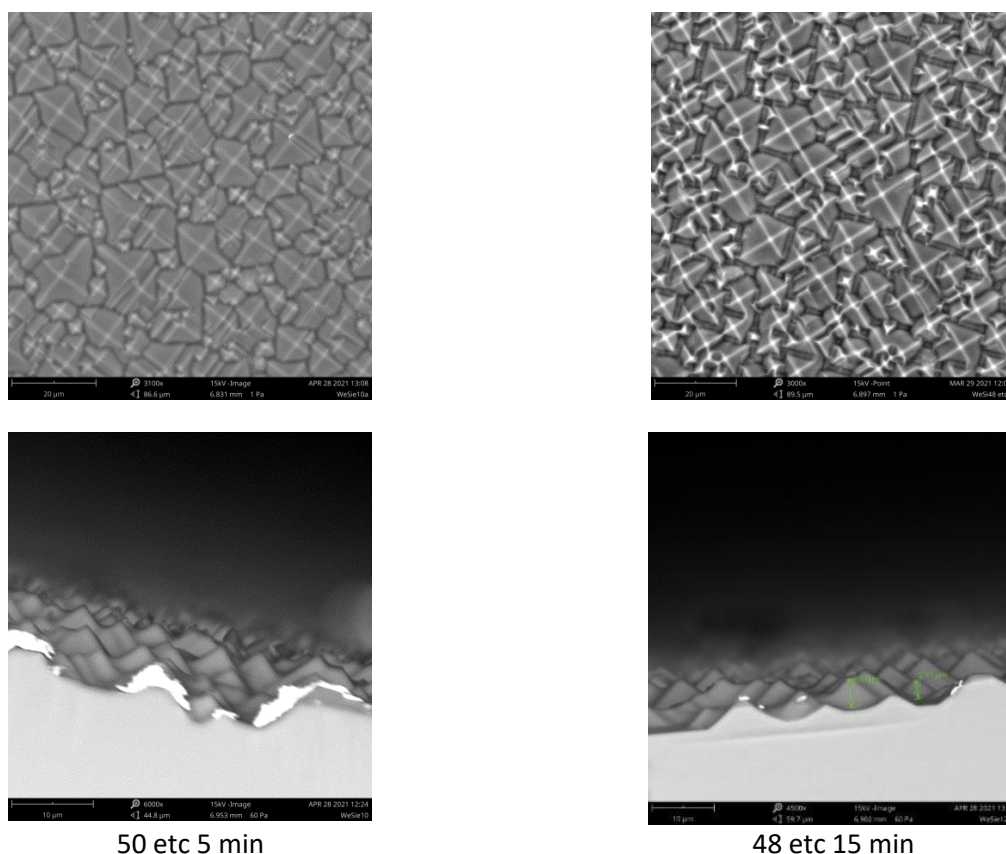


Figura 41. Immagini SEM della superficie (parte superiore) e della sezione (parte inferiore) dei campioni sottoposti a etching isotropo per 5 minuti e 15 minuti

L'etching isotropo per tempi inferiori, rispettivamente di 3 e 5 minuti, ha avuto lo scopo di mediare tra il miglioramento morfologico della superficie e l'eccessivo aumento di luce riflessa. Le riflettanze medie nell'intervallo 350-1100 nm si attestano al 13,47% e 19,56 % per i campioni trattati per 3 e 5 minuti rispettivamente (vedi tabella 10). Dalla sezioni SEM di figura 41 è evidente che le asperità per entrambi i campioni siano meno evidenti e che si siano formate delle superfici di raccordo tra le pareti laterali delle piramidi, rispetto a quelle del campione 31 di figura 38, trattato solo con etching anisotropo.

Sono stati eseguiti test preliminari di passivazione sulle morfologie ottenute, ma al momento non si è riuscito ad ottenere tempi di vita per i portatori minoritari necessari per realizzare dispositivi con buone prestazioni. Lo sviluppo successivo dell'attività potrebbe riguardare l'ottenimento di una superficie ottimizzata con strutture piramidali più piccole e uniformemente distribuite ad esempio riducendo i tempi di trattamento dell'etching anisotropo e/o aumentando la percentuale di IPA utilizzato.

2.5 Metodi di caratterizzazione di contatti selettivi

La cella solare HJ come noto si compone di due giunzioni: una di emettitore (giunzione p/n nello schema di figura 42) e l'altra di contatto di base (giunzione n/n+ in figura 42). Entrambe le giunzioni possono essere sede di barriere indesiderate alla raccolta dei portatori fotogenerati, che devono essere raccolti in modo selettivo come indicato nella Figura 42.

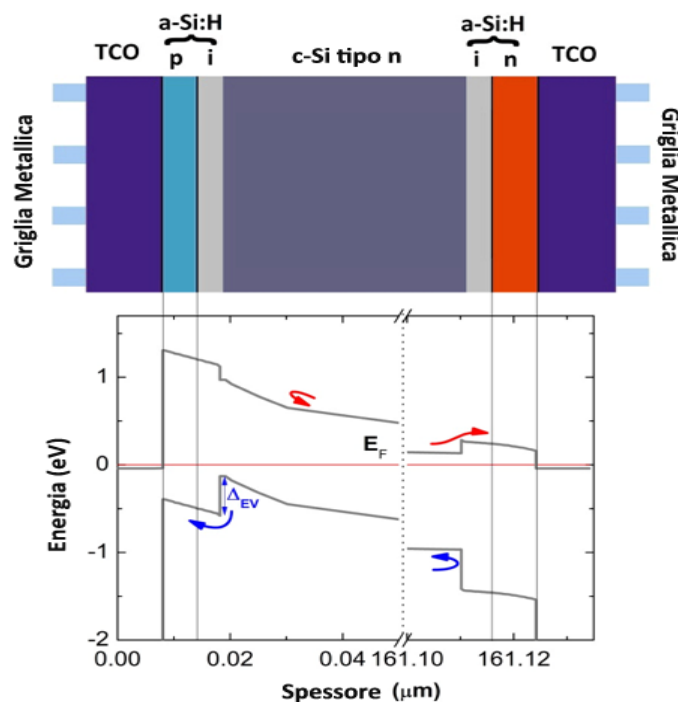


Figura 42. Schema di una cella solare a eterogiunzione bifacciale a-Si: H / c-Si e della sua struttura a bande (dedotta da simulazioni numeriche) in condizioni di buio, cortocircuito e temperatura ambiente.

Di seguito vedremo come sia possibile evidenziare per ognuna delle giunzioni i potenziali problemi e le possibilità di miglioramento. In particolare sono stati sviluppati due modelli specifici che consentono facilmente di evidenziare eventuali criticità delle due giunzioni.

Contatto di base

E' possibile evidenziare la presenza di una barriera al contatto di base della cella SHJ, analizzando diverse caratteristiche J-V misurate a differenti temperature [41]. La Figura 43 mostra il fascio di curve relativo al contatto di base di due celle SHJ. A temperatura ambiente la caratteristica J-V è lineare, tipica di un contatto ohmico. Al diminuire della temperatura la caratteristica si trasforma in una curva non lineare, e l'effetto diventa sempre più pronunciato al diminuire della temperatura, rivelando un processo attivato dalla temperatura per il quale è possibile individuare un'energia di attivazione (E_{act}). Questo effetto è la prova di una barriera al contatto selettivo degli elettroni, causa di un allineamento di banda non ideale tra a-Si:H drogato n e TCO. A temperatura ambiente la presenza di questa barriera è quasi "nascosta" nelle celle che hanno un Fill Factor superiore all'80%. Questa barriera indesiderata aggiunge una componente non immediatamente evidente alle componenti puramente resistive che descrivono il contatto di base, producendo in tal modo una riduzione del FF rispetto alle attese.

Per valutare la E_{act} come transizione dal comportamento non lineare a quello lineare, abbiamo scelto la densità di corrente 37 mA/cm^2 per ciascuna curva a una tensione corrispondente alla normale condizione di lavoro di una cella solare eterogiunzione a temperatura ambiente. Il plot di Arrhenius dei dati in Figura 43 consente di estrarre il valore E_{act} dalla pendenza dei valori ad alta temperatura.

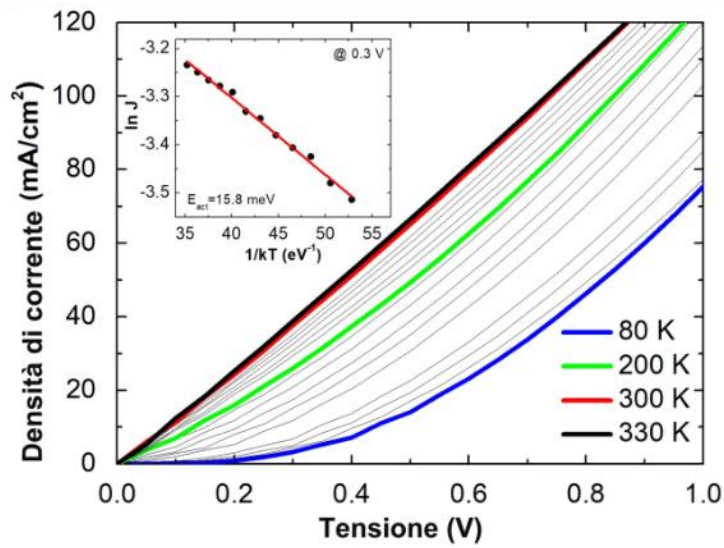


Figura 43. Fascio di caratteristiche J-V del contatto di base di una cella HJ misurate a temperature diverse. È evidente una transizione da una forma lineare a una non lineare con temperatura decrescente. L'inserto mostra il plot di Arrhenius alla tensione specificata e la linea rossa è un adattamento lineare dei valori di alta temperatura, la cui pendenza corrisponde all'energia di attivazione E_{act} .

Le caratteristiche JV sono state effettuate in un sistema criogenico nell'intervallo di temperatura 80-330 K. Il raffreddamento è eseguito con azoto liquido, mentre un sistema di riscaldamento controllato da PID garantisce un lento aumento della temperatura durante il quale le caratteristiche J-V vengono raccolte a passi di 10 K. Una lastra di rame stabilisce il contatto termico ed elettrico con il retro del campione. Durante le misurazioni i campioni vengono illuminati da una lampada alogena attraverso una finestra trasparente. L'intensità della luce della lampada è stata calibrata per corrispondere al J_{sc} delle celle misurate in condizioni standard AM 1.5G.

Dalla conoscenza di E_{act} si può risalire alla W_f dello strato di TCO posto sul contatto di base della cella solare HJ attraverso un modello numerico sulla base di alcune ipotesi di fondo: 1) vale la legge di Anderson per le interfacce per cui ogni superficie presenta le stesse proprietà intrinseche del materiale bulk [42]; 2) la giunzione n-c-Si/i a-Si:H/n a-Si:H ha una densità di difetti di interfaccia bassa ($D_{it} < 1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$) che non costituisca un limite al trasporto (caso di celle ad alta efficienza ma limitate da FF basso); 3) materiali omogenei lungo le dimensioni spaziali; 4) il contatto metallo/TCO è ohmico resistivo.

Su queste ipotesi è stata effettuata una simulazione numerica monodimensionale, mediante un simulatore già sviluppato per questo tipo di strutture impilate [43], del contatto di base n-c-Si/i a-Si:H/n a-Si:H/TCO utilizzando i valori sperimentali riportati in Tabella 11 per descrivere le proprietà singoli strati del contatto di base. Per il TCO sono stati simulati diversi valori di W_f . Dalle simulazioni è emerso che all'aumentare della W_f del TCO, a partire da 4 eV, l'effetto di non linearità in temperatura, evidenziato in Figura 43, diventa sempre più marcato e di conseguenza cresce la E_{act} del fenomeno. L'aumento della W_f del TCO induce un involontario svuotamento nel c-Si con conseguente comparsa di una barriera di tipo Schottky all'interfaccia con gli strati amorfi, come evidente dal confronto fra le bande energetiche dei due contatti simulati con W_f di TCO diverse, riportato in figura 44.

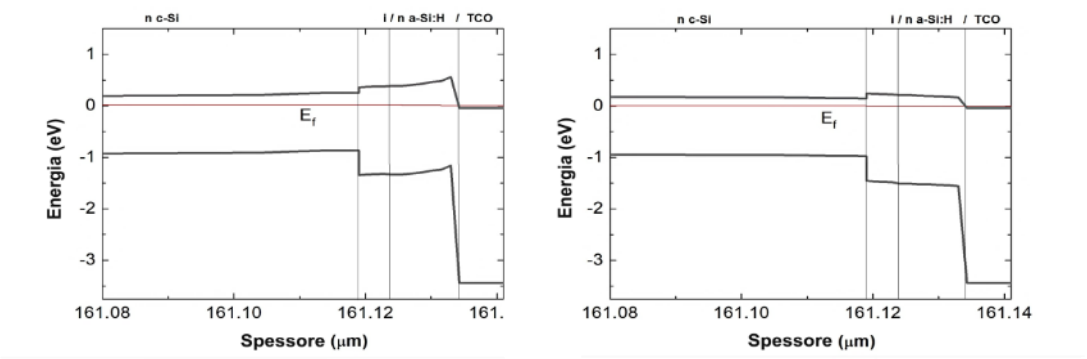


Figura 44. Simulazioni numeriche del contatto di base con due TCO aventi $W_f = 4.5\text{eV}$ (sinistra) e 4.1eV (destra).

Quindi dalle simulazioni numeriche è stato dedotto il grafico riportato in figura 45 che rappresenta il legame fra E_{act} e W_f del TCO per il contatto di base della cella HJ, fatte salve le ipotesi suddette. La riga tracciata a 26meV nel grafico di Figura 45 rappresenta la temperatura ambiente ed indica un valore limite per la E_{act} al di sotto del quale avremo un andamento lineare che si manterrà anche per temperature inferiori a quella ambiente. Se ciò si verifica, allora il contatto di base non presenta più barriere nascoste indesiderate. Il grafico di Figura 45 si può usare come abaco di riferimento: una volta misurata sperimentalmente la E_{act} del contatto di base, si deduce dall’abaco la W_f del TCO corrispondente. Questo metodo di valutazione della W_f del TCO, sebbene indiretto, restituisce proprio il valore della W_f del TCO all’interfaccia con gli strati sottostanti. E’ quindi un metodo molto più preciso della tradizionale misura di W_f effettuabile mediante Kelvin probe o mediante UPS che invece si riferiscono sempre alla superficie libera del TCO che, essendo alterabile dall’ambiente esterno, può riportare valori falsati.

Tabella 11. parametri usati nella simulazione numerica

Materiale	E_g (eV)	$\mu_{n,p}$ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	χ (eV)	$E_{d-n,p}$ (eV)	Spessore
c-Si	1.124	1417 - 470	4.05	0.175	160 μm
(i) a-Si:H	1.72	1 - 0.1	3.9		5 nm
(n) a-Si:H	1.72	1 - 0.1	3.9	0.17	15 nm

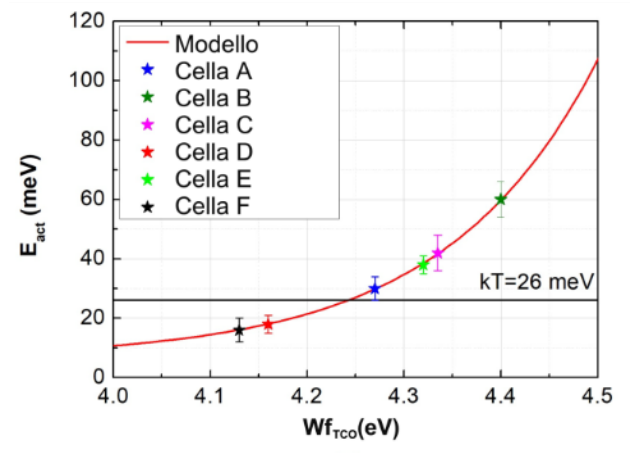


Figura 45. Legame teorico (curva rossa) fra E_{act} e W_f del TCO. I simboli corrispondono alle E_{act} dedotte dai campioni riportati in Tabella 12. La riga nera orizzontale a 26meV rappresenta la temperatura ambiente.

Il metodo descritto è stato applicato a diversi campioni di celle SHJ basati su wafer c-Si drogati di tipo n con resistività 1-5 Ωcm . Sebbene i campioni differiscano in diversi aspetti come lo spessore e la concentrazione di drogante degli strati amorfi, il tipo di strato intrinseco utilizzato per la passivazione superficiale c-Si, in questa analisi ci si concentra sul ruolo del TCO relativo al contatto di base della cella HJ. Il TCO ha infatti un ruolo dominante nella raccolta dei portatori soprattutto per ottenere alti valori di FF e, come vedremo, le celle in esame sono tutte di buona efficienza, ma presentano tutti dei limiti di FF. Pertanto i parametri del processo di sputtering di ITO riportati in Tabella 12, sono la discriminante.

Tabella 12. Condizioni di sputtering dello strato di ITO per i campioni in esame e loro parametri fotovoltaici. Il campione F è particolare e si riporta solo il suo contatto di base.

Sample	Base contact ITO	Front contact ITO	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
Cell A	Pulsed DC sputtered type 1, 200°C	Pulsed DC sputtered type 1, 200°C	730	37.1	79.5	21.5
Cell B	DC sputtered type 3, RT	DC sputtered type 3, RT	710	31.1	68.2	15.1
Cell C	DC sputtered type 3, 180 °C	DC sputtered type 3, RT	693	32.3	61.8	13.8
Cell D	DC sputtered type 2, 200 °C	DC sputtered type 2, 200 °C	734	37.5	80.3	22.1
Cell E	RF sputtered type 3, 180 °C	RF sputtered type 3, RT	662	35.2	79.2	18.4
Cell F	RF sputtered type 4, 180 °C	-	-	-	-	-

In figura 45 sono riportati i valori delle W_f del TCO (ITO), con le relative barre di errore, dedotti dalle misure del solo contatto di base delle corrispondenti celle di Tabella 12. Confrontando i valori dei FF delle celle in Tabella 12 con i valori delle W_f del TCO dedotti da Figura 45 (simboli) si nota subito che i valori migliori di FF si ottengono per W_f del TCO più bassi fino a valori prossimi a 4.1 eV.

Contatto di emitter

Nella cella SHJ a base n, la raccolta delle lacune avviene all'eterostruttura TCO / (p) a-Si: H / (i) a-Si: H / n-c-Si. Qui la selettività di contatto è assicurata dal campo elettrico che permette il salto oltre la barriera per emissione termoionica. In questa interfaccia, maggiore è la tensione di built-in, migliore sarà la raccolta. La freccia blu in Figura 42 evidenzia il salto oltre l'offset della banda di valenza che deve essere eseguito dalle lacune. Inoltre, è evidente che il wafer c-Si si inverte in prossimità dell'eterointerfaccia a causa dell'efficienza di drogaggio dello strato emettitore. Pertanto il campo elettrico nella regione di tipo p della giunzione è distribuito lungo il wafer c-Si e ha una coda nel film a-Si: H, come evidenziato dalla banda che si piega verso il contatto frontale TCO a sinistra in Figura 42. L'offset della banda di valenza ΔE_v rappresenta un limite all'emissione termoionica: infatti, maggiore è ΔE_v , minore è la probabilità di raccolta. Di conseguenza, tale barriera gioca un ruolo notevole nel Fill Factor della cella solare. L'effetto di questa barriera è più evidente sotto illuminazione, perché le lacune generate nell'assorbitore n-c-Si devono attraversare la barriera per essere raccolti dallo strato emettitore e quindi produrre una corrente disponibile per il circuito esterno. D'altra parte, il ruolo di ΔE_v è meno rilevante quando la cella è in buio e polarizzazione diretta in quanto l'iniezione di portatori maggioritari nella regione drogata viaggia in modo opposto. Invece tale offset aiuta a ridurre il flusso di corrente quando la cella è polarizzata inversamente, se la superficie c-Si è perfettamente passivata, come comunemente garantito da uno strato intrinseco a-Si: H spesso 5 nm. Tre problemi principali devono essere considerati quando si studiano i limiti del FF dovuti al lato emettitore della cella HJ: i) la densità dei difetti all'interfaccia (Dit), ii) l'offset di energia della banda di valenza sul lato emettitore e iii) il livello di drogaggio dello strato (p) a-Si: H, che produce la tensione di built-in. Misurando una caratteristica J-V al buio di una cella SHJ è possibile vedere come la corrente di ricombinazione e l'effetto della resistenza in serie riducano l'iniezione di corrente e influenzino la corrente di saturazione inversa J_0 . Tuttavia, queste informazioni non aiutano a descrivere il meccanismo di raccolta della carica, che determina il FF della cella.

Invece sovrapponendo le curve J-V in luce e buio di una cella si ottiene un metodo rapido e utile (descritto di seguito) per estrarre informazioni sui limiti del FF di una cella.

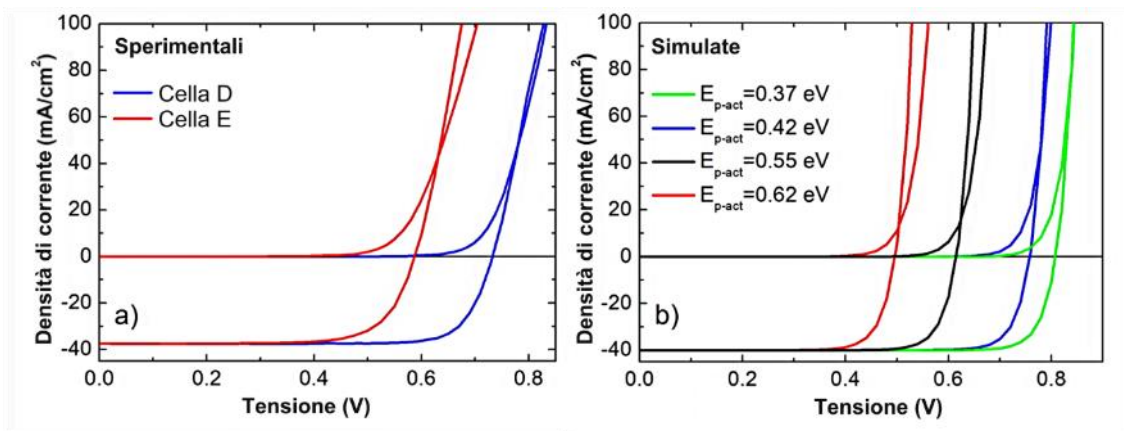


Figure 46 a) Caratteristiche sperimentali J-V in luce e buio a RT delle celle D ed E che mostrano l'incrocio delle curve. b) Caratteristiche J-V in luce e buio simulate a RT di celle solari HJ aventi diverse energie di attivazione del drogaggio E_{p-act} . Le figure evidenziano l'incrocio di tutte le coppie di curve e come questo incrocio tenda a sparire all'aumentare del drogaggio dell'emettitore (E_{p-act} ridotta).

Nell'ipotesi di una bassa densità di difetti all'interfaccia, in una cella di omogiunzione le caratteristiche J-V non si incrociano nel primo quadrante, come previsto dalla teoria della sovrapposizione lineare della corrente di generazione e della corrente di iniezione [44]. In una cella HJ, invece, la caratteristica J-V in buio incrocia quella in luce, come evidente dalle misure sperimentali e come confermato dalle simulazioni numeriche riportate rispettivamente in Figura 46a e b. Dalla Figura 46a si può vedere che il punto di incrocio avviene a diverse tensioni di polarizzazione diretta per le celle D ed E. Le simulazioni in Figura 46b rivelano che tale tensione è fortemente dipendente dall'energia di attivazione del drogaggio (E_{p-act}) nell'emettitore a -Si:H, ed i corrispondenti valori di FF variano tra il 79% e l'85.5%. Di conseguenza, minore è l' E_{p-act} , maggiori sono la tensione a cui avviene l'incrocio fra le curve e maggiore è la V_{oc} della cella. Quando la cella SHJ raggiunge valori di V_{oc} molto elevati, l'incrocio tra le due curve quasi scompare, il che significa che la cella non è più interessata da alcuna riduzione di tensione di built-in dovuta all'offset della banda di valenza; nelle simulazioni ΔE_v è mantenuto costante valore di 0.45 eV. L'incrocio scompare per uno strato emettitore a-Si:H drogato di tipo p con E_{p-act} inferiore a 0.2 eV. Ciò è in accordo con quanto mostrato in Figura 46a, dove V_{oc} e punto di incrocio per la cella E si trovano a valori di tensione inferiori rispetto alla cella D, poiché la prima cella è stata intenzionalmente prodotta con un drogaggio dell'emettitore inferiore a quello della cella D, che invece proviene da una linea di produzione industriale. Sebbene in pratica sia molto difficile ottenere un valore di drogaggio sullo strato a-Si:H di tipo p con un'attivazione di appena 0.2 eV, la tensione di incrocio può essere considerata un'utile indicazione della qualità complessiva della cella, ed evidenzia margini per ulteriori miglioramenti. Ovviamente ΔE_v maggiore di 0.45 eV produce una limitazione più forte alla raccolta delle lacune. In questo caso sono necessari diversi metodi di trasporto, come meccanismi assistiti da tunnel o strati di passivazione a gap energetica graduale, per superare la barriera alla raccolta delle lacune. Nella simulazione dell'interfaccia a-Si:H/c-Si questi ultimi meccanismi suggeriti non sono stati necessari per descrivere le prove sperimentali.

Una conferma del problema dell'offset della banda di valenza può essere ulteriormente ottenuta riducendo la temperatura di lavoro della cella solare SHJ. Infatti, la presenza di un disallineamento della banda di valenza sull'eterointerfaccia dell'emettitore diventa più evidente e il suo effetto può essere quindi meglio compreso. Per valutare l'effetto della temperatura solo sul lato emettitore della cella, il contatto di base dei campioni è stato sostituito da un contatto ohmico perfetto che non presentasse alcun effetto non lineare in temperature come invece visto in precedenza per il contatto di base nella cella SHJ. In questo modo abbiamo purtroppo rimosso anche la passivazione superficiale del silicio, ma l'eterogiunzione si comporta comunque da cella solare, anche se con prestazioni limitate. Le caratteristiche J-V in luce a diverse temperature del contatto

selettivo delle lacune così ottenuto per la cella D sono mostrate nella Figura 47a. A basse temperature è evidente una marcata forma ad S, che influisce fortemente sul FF della cella, mentre intorno a 240 K si osserva una transizione verso un comportamento a singola giunzione. Intorno alla temperatura ambiente la cella non mostra alcuna forma a S. Si può notare che la V_{oc} della cella a 300 K è inferiore al valore riportato in Tabella 12, per effetto della mancanza del contatto passivante sul retro.

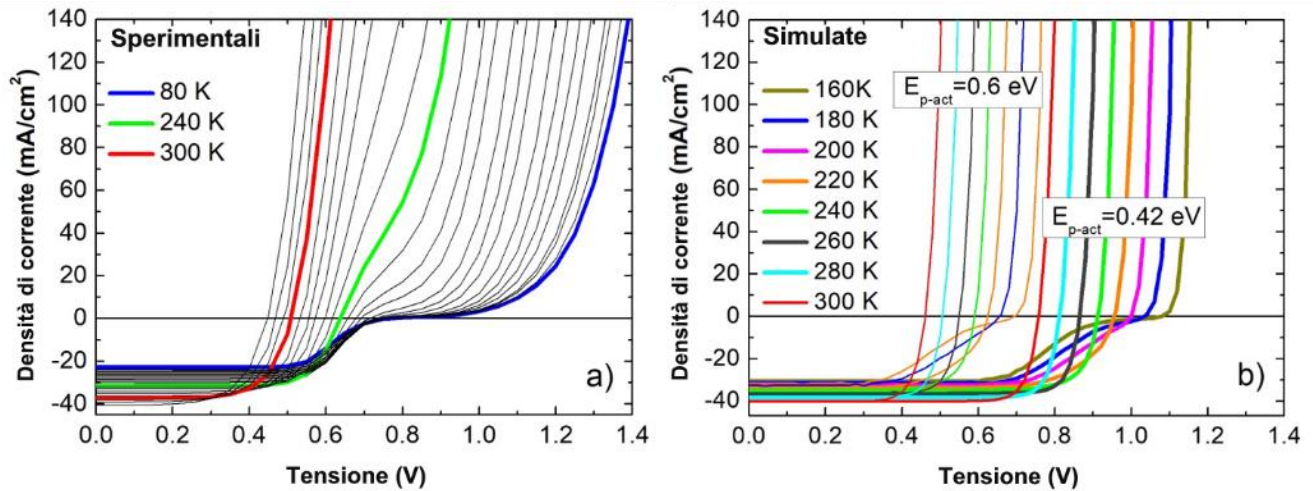


Figura 47. Fasci di caratteristiche J-V in luce a diverse temperature del contatto selettivo delle lacune in una HJ avente un contatto di base metallico: a) dati sperimentali per la cella D; b) curve simulate per due celle solari HJ con differenti energie di attivazione del drogaggio E_{p-act} . Sia le curve sperimentali che quelle simulate mostrano l'aspetto di una forma a S a temperature decrescenti.

Una struttura simile a quella misurata nella Figura 47a può essere simulata come una cella solare SHJ avente il contatto di base modellato come un contatto ohmico ricombinante con InGa. La figura 47b mostra le caratteristiche J-V della luce simulata a diverse temperature per due diversi valori E_{p-act} di 0.6 e 0.4 eV, rispettivamente. Le simulazioni riportate nella Figura 47b sono abbastanza simili ai dati sperimentali. Esse inoltre suggeriscono che il fascio di curve J-V si posiziona a tensioni diverse a seconda dell' E_{p-act} , mentre l'aspetto della forma a S nel fascio delle curve J-V è dovuto solo al ΔE_v .

La figura 48 (simboli evidenziati da una curva in rosso) raccoglie i valori di FF a diverse temperature del contatto selettivo delle lacune della cella D mostrata in figura 47a, normalizzati rispetto al valore di temperatura ambiente; i dati mostrano che il valore FF raggiunge un massimo intorno a 240 K, che può essere visto come la temperatura di transizione verso la forma ad S nelle caratteristiche J-V.

La curva blu nella Figura 48 è derivata dalla valutazione dell'FF dal fascio di curve simulate nella Figura 47b. L'andamento del FF simulato in T è abbastanza simile a quello sperimentale; da questa somiglianza, si può dedurre che la forma a S vista nel fascio di caratteristiche J-V è dovuta solo all'offset della banda di valenza, indipendentemente dal valore E_{p-act} . E' da notare che in tutte le simulazioni è stato scelto un valore di D_{it} molto basso (10^9 cm^{-2}) all'etero-interfaccia, al fine di escludere questo parametro dalla discussione.

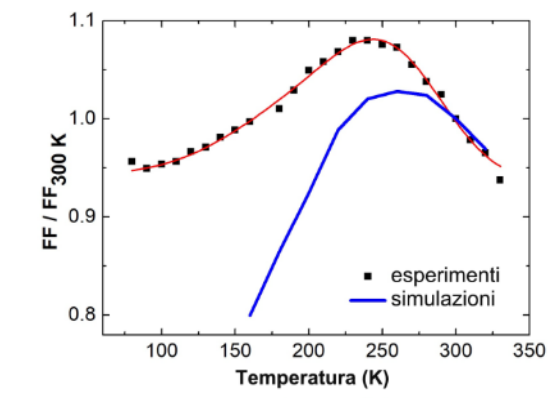


Figura 48. Valori normalizzati rispetto la temperatura ambiente del Fill Factor a diverse temperature delle caratteristiche J-V riportate in Figura 6: i simboli sono valori sperimentali riferiti alla cella D (figura 6a) mentre la linea blu è ottenuta dalle curve simulate di Figura 6c. Sia i dati sperimentali che quelli simulati mostrano tendenze simili.

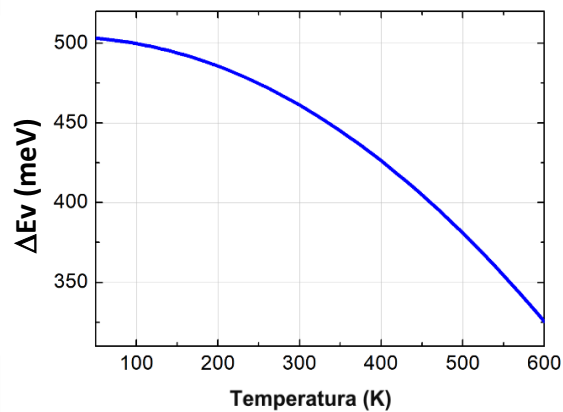


Figure 49. ΔE_v in funzione della temperatura nella interfaccia a-Si:H/c-Si

Poiché ΔE_v dipende dalla differenza tra il valore del gap energetico E_g di c-Si e (p) a-Si: H, e poiché con la diminuzione della temperatura c'è un aumento maggiore di E_g nel film a-Si:H rispetto a quello del wafer c-Si [32, 33], il corrispondente ΔE_v varia con la temperatura come mostrato in Figura 49. Di conseguenza, al di sotto di 240 K, quando ΔE_v aumenta, il campo elettrico non è sufficiente a garantire una completa emissione termoionica di lacune al di sopra di ΔE_v , di conseguenza compare la forma a S e il FF della cella si riduce. Queste simulazioni confermano indirettamente l'ipotesi che le affinità elettroniche di a-Si: H e c-Si dipendano in modo trascurabile dalla temperatura, in tal modo ΔE_v rimane come il parametro della cella più influenzato dalla temperatura di lavoro del dispositivo. Infine, è importante notare che l'effetto della bassa temperatura sopra descritto sulle celle solari SHJ non limita l'uso delle celle a temperatura ambiente o nell'intervallo di temperature di uso comune dei pannelli solari HJ.

3 Conclusioni

Il lavoro svolto nella linea di attività discussa ha riguardato lo sviluppo di materiali, processi e caratterizzazioni con l'obiettivo di sviluppare celle ad eterogiunzione di silicio caratterizzate da alte efficienze e da materiali e processi interessanti per possibili ricadute di tipo industriale.

Relativamente all'ossido di silicio, depositato mediante PECVD e già proposto come possibile passivante in alternativa al silicio amorfo tipicamente utilizzato nelle celle SHJ, sono state studiate le condizioni di deposizione in termini di potenza, temperatura e pressione in modo da ottenere film capaci di passivare in maniera efficace wafer di silicio di tipo n testurizzati. Sono stati anche testati trattamenti in plasma di idrogeno sulle superfici di film passivanti, che hanno evidenziato la potenzialità di migliorare il livello di passivazione e di preservare tale livello, almeno in parte, durante i processi di deposizione degli strati sovrastanti il film passivante.

Sono stati considerati come possibili contatti selettivi innovativi in celle SHJ film di: MoS_2 , TiO_2 , NiO e LiF . I materiali sono stati caratterizzati per valutarne le proprietà ottiche ed elettriche e testati in strutture di test per valutarne il loro comportamento quando inseriti in dispositivi. I film di $\text{MoS}_2\text{:Nb}$ depositati per sputtering hanno dato evidenza di poter essere utilizzati come strati trasportatori di elettroni; verifiche ulteriori sono, tuttavia, necessarie per valutare eventuali effetti della deposizione per sputtering sullo strato passivante. I film di NiO:Li depositati con tecnica di evaporazione e-beam sono stati testati come contatti selettivi per le lacune, realizzando delle celle che hanno tuttavia evidenziato prestazioni limitate da bassi valori di tensione di circuito aperto e FF. In particolare i bassi valori di V_{oc} sono stati attribuiti all'effetto del danneggiamento sulla passivazione ascrivibile al processo e-beam utilizzato per depositare i film di ossido di nichel. Sono stati realizzati film di $\text{TiO}_2\text{:W}$ mediante evaporazione termica che, tuttavia, al momento non hanno consentito di realizzare un contatto ohmico su wafer di tipo n. Con sottilissimi film di LiF (1.3 nm) si è ottenuto, invece, un promettente trasportatore per gli elettroni. Tale materiale è stato, infatti, utilizzato in dispositivi, ottenendo prestazioni del tutto simili a quelle ottenute con un film sottile di silicio di tipo n. Nel prossimo futuro è in programma la realizzazione di celle SHJ cosiddette "dopant free", realizzate cioè senza l'utilizzo di film sottili di silicio drogato, utilizzando anche il lavoro svolto in precedenza sullo sviluppo di film di ossido di molibdeno. Per quanto riguarda lo sviluppo di TCO per celle solari, sono stati realizzati e caratterizzati film di IWO e IZO depositati per sputtering. Entrambi i materiali hanno mostrato ottime proprietà elettro-ottiche con mobilità che hanno superato i $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e con basso assorbimento da elettroni liberi. I film di IZO sono anche stati testati in dispositivi le cui prestazioni hanno evidenziato un miglioramento in termini di corrente rispetto a quelle di analoghi dispositivi completati con ITO, grazie proprio alle promettenti proprietà del materiale.

Sono stati sviluppati processi testurizzazione dei wafer mediante attacchi wet, utilizzando soluzioni di idrossido di potassio e alcool isopropilico e valutando tempi e temperatura di trattamento per ottenere superfici testurizzate omogenee e uniformi. Studi ulteriori sono necessari per ottimizzare i processi sviluppati, rendendo il processo idoneo per la fase successiva di passivazione.

Infine sono state indagate misure J-V in temperatura per mettere a punto dei metodi utili a evidenziare la presenza di barriere alle interfacce tra silicio e trasportatori, comprendendo i meccanismi che le determinano.

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 57)", Progress Photovolt. Res. Appl., 29 (2021) 3–15.
2. Kunta Yoshikawa*, Hayato Kawasaki, Wataru Yoshida, Toru Irie, Katsunori Konishi, Kunihiro Nakano, Toshihiko Uto, Daisuke Adachi, Masanori Kanematsu, Hisashi Uzu and Kenji Yamamoto, Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%, NATURE ENERGY 2, 17032 (2017).
3. Amran Al-Ashouri, Eike Köhnen, Bor Li, Artiom Magomedov, Hannes Hempel, Pietro Caprioglio, José A. Márquez, Anna Belen Morales Vilches, Ernestas Kasparavicius, Joel A. Smith^{6,7}, Nga Phung⁶, Dorothee Menzel¹, Max Grischek^{1,4}, Lukas Kegelmann¹, Dieter Skroblin, Christian Gollwitzer, Tadas Malinauskas,

- Marko Jošt, Gašper Matic, Bernd Rech, Rutger Schlatmann, Marko Topic, Lars Korte, Antonio Abate, Bernd Stannowski, Dieter Neher, Martin Stollerfoht, Thomas Unold, Vytautas Getautis, Steve Albrecht, Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction, *Science*, 370, 1300–1309 (2020)
4. L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, et.al “Studio dei processi di passivazione dei wafer di silicio”, Report RdS/PAR2016/047 (2017).
 5. L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, G. De Cesare, M. Tucci, “Studio dei processi di passivazione dei wafer di silicio”, Report RdS/PAR2015/290 (2016).
 6. Mathias Mews, Tim F. Schulze, Nicola Mingirulli, and Lars Korte, Hydrogen plasma treatments for passivation of amorphous-crystalline silicon-heterojunctions on surfaces promoting epitaxy, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 102, 122106 (2013).
 7. L. V. Mercaldo, Eugenia Bobeico, Iurie Usatii, Marco Della Noce, Laura Lancellotti, Luca Serenelli, Massimo Izzi, Mario Tucci, Paola Delli Veneri, Potentials of mixed-phase doped layers in p-type Si heterojunction solar cells with ZnO:Al, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 169 (2017) 113–121.
 8. Wenjie Lin, Julie Dréon, Sihua Zhong, Vincent Paratte, Luca Antognini, Jean Cattin, Zongtao Liu, Zongcun Liang, Pingqi Gao, Hui Shen, Christophe Ballif, and Mathieu Boccard, Dopant-Free Bifacial Silicon Solar Cells, *Sol. RRL* 2021, 5, 2000771
 9. 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.
 10. 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 MoOx e WOx come trasportatori di lacune in celle in silicio e processi di testurizzazione dei wafer di Si, Report RdS/PTR2019/154 (2020).
 11. K. K. Kam and B. A. Parkinson. Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VI transition metal dichalcogenides. *J. Phys. Chem.*, 86:463 – 467, 1982.
 12. J. A. Wilson and A. D. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18:193 – 335, 1969. doi: 10.1080/00018736900101307.
 13. T. Shimada, F. S. Ohuchi, and B. A. Parkinson. Work function and photothreshold of layered metal dichalcogenides. *Jap. J. Appl. Phys.*, 33:2696–2698, 1994. doi: 10.1143/JJAP.33.2696.
 14. F. Menchini, M.L. Grilli, T. Dikonimos, A. Mittiga, L. Serenelli, E. Salza, R. Chierchia, M. Tucci, “*Application of NiOx thin films as p-type emitter layer in heterojunction solar cells*”, *physica status solidi c*, 2016, **13**(10-12): p. 1006-1010. DOI: 10.1002/pssc.201600121.
 15. T.S. Rajaraman, Sachin P. Parikh, Vimal G. Gandhi, “Black TiO2: A review of its properties and conflicting trends”, *Chemical Engineering Journal*, Volume 389, 2020, 123918.
 16. 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
 17. Wenjie Lin, Mathieu Boccard, Sihua Zhong, Vincent Paratte, Quentin Jeangros, Luca Antognini, Julie Dréon, Jean Cattin, Jonathan Thomet, Zongtao Liu, Zhiming Chen, Zongcun Liang, Pingqi Gao, Hui Shen, and Christophe Ballif, Degradation Mechanism and Stability Improvement of Dopant-Free ZnO/LiF/Al Electron Nanocontacts in Silicon Heterojunction Solar Cells, *ACS Appl. Nano Mater.* 2020, 3, 11391–11398.

18. Bobeico E., Mercaldo L.V., Morvillo P., Usatii I., Della Noce M., Lancellotti L., Sasso C., Ricciardi R., Delli Veneri P., Evaporated MoOx as general back-side hole collector for solar cells, *Coatings*, Volume 10, Issue 8 (2020), Article number 763.
19. H. Fujiwara and M. Kondo, "Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO:Ga and In₂O₃:Sn studied by spectroscopic ellipsometry: Analysis of free-carrier and band-edge absorption," *Phys. Rev. B*, vol. 71, pp. 075109–1–075109-10, Feb. 2005.
20. S. Calnan and A. N. Tiwari, "High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 1839–1849, Jan. 2010.
21. Z. C. Holman M. Filipic, A. Descoedres, S. De Wolf, F. Smole, M. Topic, and C. Ballif, "Infrared light management in high-efficiency silicon heterojunction and rear-passivated solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, pp. 013107–1–013107-13, Jan. 2013.
22. K. M. Yu *et al.*, "Ideal transparent conductors for full spectrum photovoltaics," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, pp. 123505–1–123505-5, Jun. 2012.
23. F. Meng, J. Shi, Z. Liu, Y. Cui, Z. Lu, and Z. Feng, "High mobility transparent conductive W-doped In₂O₃ thin films prepared at low substrate temperature and its application to solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 122, pp. 70 – 74, 2014.
24. J. Perkins, T. Gennett, M. Galante, D. Gillaspie, and D. Ginley, Amorphous Indium-Zinc-Oxide Transparent Conductors for thin film PV, Conference paper 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2011).
25. H.-W. Fang, T.-E. Hsieh, J.-Y. Juang, Photo-detection characteristics of In-Zn-O/SiO_x/n-Si heterojunctions, *Applied Surface Science* 345 (2015) 295–300
26. Monica Morales-Masis, Silvia Martin De Nicolas, Jakub Holovsky, Stefaan De Wolf, and Christophe Ballif, Low-Temperature High-Mobility Amorphous IZO for Silicon Heterojunction Solar Cells, *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol.5, No 5 (2015) 1340-1347.
27. S.DeWolf, A. Descoedres, Z. C.Holman, and C. Ballif, "High-efficiency silicon heterojunction solar cells: A review," *Green*, vol. 2, pp. 7–24, Feb. 2012.
28. L. Barraud *et al.*, "Hydrogen-doped indium oxide/indium tin oxide bilayers for high-efficiency silicon heterojunction solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 115, pp. 151–156, Aug. 2013.
29. R. Martins, P. Almeida, P. Barquinha, L. Pereira, A. Pimentel, I. Ferreira, and E. Fortunato, "Electron transport and optical characteristics in amorphous indium zinc oxide films," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, pp. 1471–1474, Jun. 2006.
30. I. Hamberg and C.G. Granqvist, Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) R123.
31. J. I. Pankove, "Absorption edge of impure gallium arsenide," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A2059–A2065, Dec. 1965.
32. F. Urbach, "The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids," *Phys. Rev.*, vol. 92, p. 1324, Oct. 1953.
33. S. Schonau, F. Ruske, S. Neubert, and B. Rech, "Analysis of Urbach-like absorption tails in thermally treated ZnO:Al thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, pp. 192108–1–192108-4, Nov. 2013.
34. K. Nomura *et al.*, "Subgap states in transparent amorphous oxide semiconductor, In-Ga-Zn-O, observed by bulk sensitive x-ray photoelectron spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, pp. 2202117–1–2202117-3, May 2008.
35. W. Körner, D. F. Urban, and C. Elsässer, "Generic origin of subgap states in transparent amorphous semiconductor oxides illustrated for the cases of In–Zn–O and In–Sn–O," *Phys. Status Solidi A*, vol. 212, pp. 1–6, Feb. 2015.

36. R. Khanal, D. B. Buchholz, R. P. H. Chang, and J. E. Medvedeva, "Composition-dependent structural and transport properties of amorphous transparent conducting oxides," *Phys. Rev. B*, vol. 91, pp. 205203–1–205203-13, May 2015.
37. Kendall, D.L., 1979. Vertical etching of silicon at very high aspects ratios. In: Huggins, R.A. (Ed.), *Annual Review of Materials Science*, vol. 9, pp. 373–403.
38. Z. Xi, D. Yang, D. Que, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77 (3) (2003) 255.
39. P. A. Alvi et al. A Study on Anisotropic Etching of (100) silicon in aqueous KOH solution *Int. J. Chem. Sci.*: 6(3), 2008, 1168-1176
40. E. Manea_, E. Budianu, M. Purica, D. Cristea, I. Cernica, R. Muller, V. Moagar Poladian Optimization of front surface texturing processes for high-efficiency silicon solar cells *Solar Energy Materials & Solar Cells* 87 (2005) 423–431.
41. Martini L, Serenelli L, Menchini F, Izzi M, Tucci M. Silicon heterojunction solar cells toward higher fill factor. *Prog Photovolt Res Appl.* 2020; 28: 307-320.
42. Anderson RL. Experiments on Ge-GaAs heterojunctions. *Solid-State Electronics* 1962; 5(5): 341-351.
43. Tucci M, de Cesare G. 17% efficiency heterostructure solar cell based on p-type crystalline silicon. *J Non-Cryst Solids.* 2004; 338(1): 663-667.
44. Green MA. *Solar Cell: Operating Principles, technology and System Applications*, the University of New South Wales, Photovoltaics Centre, 1998.

5 Abbreviazioni ed acronimi

SHJ : Silicon Hetero-Junction

UV-VIS-NIR: Ultra Violet-Visible-Near Infrared (Ultravioletto-Visibile-Vicino Infrarosso)

XRD: X-Ray Diffraction (Diffrazione da raggi-x)

TCO: Transparent Conductive Oxide (ossido trasparente e conduttivo)

IZO : In_2O_3 -ZnO (ossido di indio e zinco)

ITO : In_2O_3 :Sn (ossido di indio drogato stagno)

IWO: In_2O_3 :W (ssido di indio drogato con tungsteno)

AZO : ZnO:Al (ossido di zinco drogato alluminio)

IOH : In_2O_3 :H (ossido di indio drogato idrogeno)

FCA : Free Carrier Absorption (Assorbimento da elettroni liberi)