



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



MINISTERO DELLA
TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Valutazione di materiali a film sottile per contatti selettivi in celle solari ad eterogiunzione di silicio

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



Università degli Studi
di Roma
"La Sapienza"

VALUTAZIONE DI MATERIALI A FILM SOTTILE PER CONTATTI SELETTIVI IN CELLE SOLARI AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO

L. Martini¹, F. Menchini², L. Serenelli², D. Caputo¹, M. Tucci², G. de Cesare¹

1 Università “La Sapienza” - Dipartimento di Ingegneria Elettronica

2 ENEA – TERIN-FSD-IIF

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package 2: Fotovoltaico Piano

Linea di attività LA2.5 - Celle solari ad alta efficienza: Valutazione di materiali a film sottile per contatti selettivi in celle solari ad eterogiunzione di silicio

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “Sviluppo di materiali e processi a film sottile per contatti selettivi in celle solari ad eterogiunzione di silicio”

Responsabile scientifico ENEA: Mario Tucci

Responsabile scientifico Università di Roma “Sapienza”: Giampiero de Cesare

Indice

Sommario	4
1 Introduzione	5
2 Descrizione delle attività svolte e risultati.....	5
2.1 Preparazione dei substrati su cui sono stati svolti gli esperimenti	5
2.2 Crogiolo in allumina.....	6
2.3 Crogiolo in ossido di magnesio	8
2.4 Crogiolo in zirconia	12
2.5 Crogioli metallici in tantalio e tungsteno	13
3 Conclusioni	15
4 Appendice.....	15

Sommario

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

Il lavoro di sperimentazione descritto nel presente rapporto tecnico è stato rivolto allo studio di contatti selettivi per celle ad eterogiunzione che coinvolgessero materiali diversi dal silicio amorfo idrogenato drogato, tipicamente utilizzato. Infatti se da un lato l'uso del silicio amorfo idrogenato è la chiave del successo delle celle ad eterogiunzione silicio amorfo/silicio cristallino, dall'altra esso rappresenta una limitazione. Il silicio amorfo, infatti, è caratterizzato da una gap ottica che assorbe parte della radiazione incidente prima che questa raggiunga l'assorbitore in silicio cristallino, senza contribuire alla fotocorrente del dispositivo. Inoltre sono altamente tossici i gas di processo, fosfina e diborano, utilizzati per il drogaggio dei film sottili amorfi.

Per ovviare ad uno o entrambi i problemi è possibile modificare i materiali amorfi affinché le loro gap siano le più ampie possibili, oppure sostituire i film amorfi con altri materiali. In questo rapporto verranno illustrati i risultati relativi ai tentativi di evaporazione termica dell'ossido di nichel drogato con litio (NiO:Li) usato come emitter al posto del silicio amorfo idrogenato drogato p. La deposizione di film di questo materiale è tipicamente eseguita mediante fascio elettronico, come precedentemente descritto nel Report RdS_PTR_2020_231, ma a causa del danneggiamento della passivazione dei wafer di silicio dovuto ai raggi X emessi durante il processo e-beam, si è deciso di investigare il processo di evaporazione termica, che non presenta questo inconveniente. Sono state testate diverse combinazioni di riscaldatori e crogioli refrattari per verificare la possibilità di evaporare termicamente questo materiale ceramico alto-fondente.

1 Introduzione

Con l'obiettivo di realizzare celle ad eterogiunzione su silicio con contatti selettivi senza l'uso di gas precursori tossici, la ricerca si è concentrata sui TMO (Transition Metal Oxide – ossidi di metalli di transizione) come sostituti di film in silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) drogati. In particolare la ricerca si è focalizzata sull'ossido di nichel drogato con litio (NiO:Li), usato come contatto selettivo per l'estrazione di lacune al posto dell'emitter di a-Si:H drogato p, in celle HJ basate su silicio cristallino drogato n. L'ossido di nichel non si deposita in maniera stechiometrica mediante evaporazione termica e spontaneamente presenta vacanze di nichel nel reticolo del cristallo, rendendolo quindi un semiconduttore di tipo p. Inoltre la workfunction del NiO (stimabile intorno a 4.4-4.7eV) permette l'allineamento del livello di Fermi sulla banda di valenza del silicio cristallino, permettendo quindi la corretta estrazione delle lacune. La scelta di drogare questo materiale con il litio è dovuta alla necessità di avere un materiale più conduttivo rispetto allo stesso materiale intrinseco in modo da evitare che si svuotino di portatori quando è posto a contatto con il substrato di silicio di tipo n. In tal modo esso provocherà uno spostamento del livello di Fermi nel silicio cristallino, drogato di tipo n, verso la banda di valenza. Se ciò avviene in modo efficace, si forma una giunzione p-n all'interno del wafer di silicio ed in questo modo la giunzione stessa, trovandosi più all'interno nel wafer, non risentirà della superficie del cristallo, sede di dangling bonds, dovuti alla fine del cristallo, e difetti di interfaccia. L'alta trasparenza del NiO:Li, che ha una gap ottica di 3.7 eV contro gli 1.7 eV del silicio amorfo idrogenato, garantisce una finestra ottica trasparente più ampia nello spettro fino al rosso aumentando di conseguenza la luce passante attraverso il contatto selettivo e quindi assorbibile dal silicio cristallino.

Essendo un materiale ceramico, il NiO:Li è difficile da evaporare termicamente in quanto richiede temperature di processo molto alte (almeno 3000°C) e il modo più comune per depositarlo in film sottili è l'evaporazione mediante fascio elettronico (e-beam), tecnologia con cui il materiale è già stato testato nella scorsa annualità nei laboratori ENEA come descritto nel Report RdS_PTR_2020_231. Nonostante la deposizione del materiale sia avvenuta con successo, sono stati ottenuti dei dispositivi fotovoltaici caratterizzati da parametri di conversione molto scarsi, soprattutto in termini di tensione di circuito aperto (Voc), a causa dell'esposizione dei campioni ai raggi X, generati dagli elettroni del fascio (e-beam) incidenti sul target di NiO:Li, con il risultato di compromettere definitivamente la passivazione del substrato di silicio cristallino ed impedire di valutare le reali potenzialità del NiO:Li come estrattore di lacune. Per questo motivo si è deciso di continuare gli esperimenti sul NiO:Li mediante evaporazione termica, anche se questo metodo presenta maggiori difficoltà tecniche: occorre infatti trovare un crogiolo inerte e refrattario in grado di raggiungere le temperature richieste all'evaporazione senza reagire con il materiale da evaporare o con il riscaldatore. Lo studio per l'evaporazione termica del NiO:Li è stato eseguito presso il Dipartimento di Ingegneria Elettronica e Telecomunicazioni (DIET) dell'università di Roma Sapienza.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Preparazione dei substrati su cui sono stati svolti gli esperimenti

Tutte le deposizioni sono state realizzate su wafer di silicio monocristallino Czochralski testurizzati su entrambe le facce, di spessore 160 µm e conducibilità 1-5 Ωcm. I wafer sono stati puliti mediante il processo RCA standard e sono stati immersi in una soluzione di acido fluoridrico (HF) subito prima di iniziare il processo di realizzazione del dispositivo. La passivazione superficiale dei wafer è stata realizzata mediante la deposizione di 5.5 nm di ossido di silicio amorfo idrogenato (a-SiOx:H) con la tecnica Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). I parametri di deposizione usati sono stati i seguenti: temperatura substrato=300°C, pressione=4000 mTorr, potenza RF @ 15.36 MHz=9 W (plasma innescato a 11 W per 5 secondi), silano (SiH₄) diluito in Ar al 5%=120 sccm, idrogeno (H₂)=200 sccm, anidride carbonica (CO₂)=1.6 sccm.

I lifetime di tutti i wafer così trattati sono risultati di circa 1 ms, valore molto buono se si considera ottenuto con spessori di 5.5 nm di film di a-SiOx:H come passivazione superficiale.

2.2 Crogiolo in allumina

Nel primo esperimento di evaporazione termica del NiO:Li, dopo la passivazione si è provveduto a realizzare il contatto di base della cella depositando uno strato di a-Si:H drogato n di spessore 11 nm su una faccia del wafer mediante PECVD con i seguenti parametri di deposizione: temperatura substrato=206°C, pressione=300 mTorr, potenza RF @15.36 MHz=10 W, SiH₄=40 sccm, fosfina (PH₃) diluita in silano al 10%=20 sccm, H₂=50 sccm. Il lifetime del dispositivo è cresciuto a circa 1.5 ms dopo la deposizione dello strato di a-Si:H drogato n, confermando l'atteso miglioramento del lifetime dovuto all'aumento complessivo dello spessore di silicio amorfo passivante la superficie del silicio.

Dopo aver realizzato il contatto di base della cella si è passati all'evaporazione del film di NiO:Li. Si è scelto di provare un crogiolo di allumina (Al₂O₃), nota per la sua refrattarietà e il suo comportamento inerte ad alta temperatura. Per riscaldare uniformemente il crogiolo di Al₂O₃ si è scelto un riscaldatore in tungsteno con una schermatura (di tungsteno) laterale in modo da concentrare il calore intorno al crogiolo, evitandone stress termici, in modo da raggiungere omogeneamente le temperature necessarie all'evaporazione del NiO:Li; in figura 1 è mostrato il crogiolo di allumina posto all'interno del riscaldatore di tungsteno.

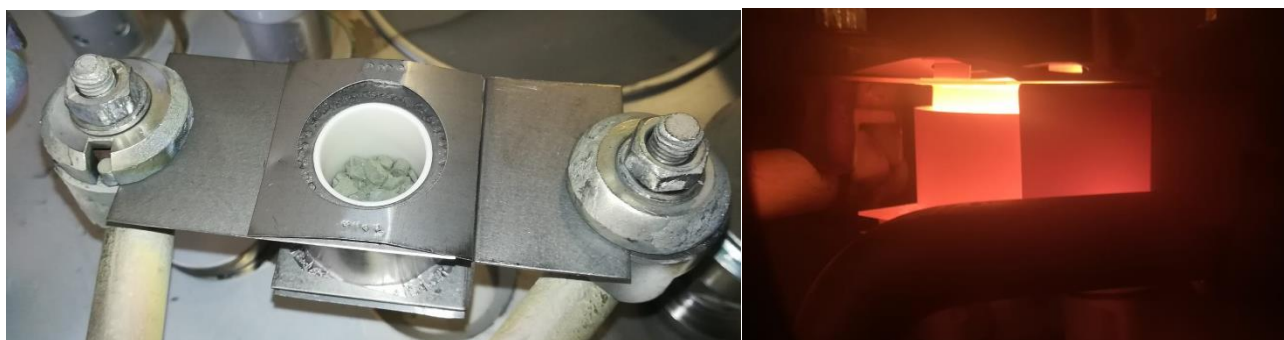


Figura 1. Riscaldatore in tungsteno con crogiolo di allumina riempito di NiO:Li; a destra il riscaldatore durante l'evaporazione: notare che le parti incandescenti visibili sono i due schermi termici protettivi del riscaldatore interno (non visibile) che in questa configurazione può raggiungere alte temperature senza rompersi per stress termici dovuti a disomogeneità della temperatura lungo il bordo esterno.

L'evaporazione è stata eseguita in alto vuoto (10^{-7} mbar) con un rate di deposizione molto basso, compreso tra 0.01 e 0.02 nm/s, a causa della difficoltà di raggiungere temperature più alte senza compromettere il riscaldatore e il crogiolo. Infatti già con questi rate il riscaldatore di tungsteno viene stressato molto e dopo massimo tre evaporazioni purtroppo si rompe. Lo spessore di NiO:Li depositato è risultato essere pari a 7 nm con una evaporazione di circa 10 minuti. Il lifetime del wafer dopo la deposizione del NiO:Li è sceso sotto i 100 μ s indicando una possibile diffusione di una fase metallica attraverso lo strato passivante di a-SiOx:H, fenomeno presente ma non analizzato nei precedenti esperimenti di evaporazione mediante e-beam a causa dei danni alla passivazione dovuti ai raggi X che mascheravano il danneggiamento dovuto alla diffusione di metalli.

Il NiO:Li evaporato termicamente con questo metodo è stato depositato anche su un vetrino Corning Eagle (borosilicato) per la caratterizzazione ottica e di conducibilità del materiale stesso. La caratterizzazione ottica è stata eseguita misurando la riflettanza e la trasmittanza del film sul vetro, dalle quali è stata estrapolata una gap ottica di 3.7 eV, corrispondente alle attese per questo materiale. La misura di conducibilità è stata svolta applicando una tensione di 100 V e misurando la corrente che scorre fra due pad di argento lunghi 1

cm e distanti 1 mm depositati sulla superficie del NiO:Li. Note le dimensioni fisiche del sistema, è stata calcolata la conducibilità del materiale, pari a circa $10^{-2}(\Omega\text{cm})^{-1}$.

Sullo strato di NiO:Li e sul contatto di base sono stati depositati mediante magnetron sputtering 80 nm di IWO, come TCO e come strato antiriflesso, secondo i seguenti parametri di deposizione: $P_{\text{RF}}=150$ W, $p=10^{-2}$ mbar, flusso Ar=40 sccm, temperatura ambiente. Il lifetime già compromesso dopo l'evaporazione è ulteriormente diminuito a causa dei noti danni fisici da bombardamento causati dallo sputtering. Tuttavia nel caso di celle con silicio amorfo idrogenato questi danni vengono usualmente recuperati completamente con un trattamento termico (annealing).

Per completare la cella, sono state realizzate mediante evaporazione termica: una griglia di argento sull'emitter e un contatto di argento dello spessore di 2 μm omogeneo su tutta la superficie del contatto di base; successivamente il campione è stato trattato termicamente a 200°C per 15 minuti, per favorire il recupero del danneggiamento da sputtering. Purtroppo il lifetime della cella non è migliorato dopo l'annealing termico, mostrando che il degrado del lifetime non è stato dovuto ai danni da sputtering, altrimenti recuperabili. In figura 2 sono mostrate le caratteristiche J-V (densità di corrente - tensione) in luce e al buio della cella così realizzata, per confronto sono riportate le caratteristiche della cella evaporata mediante e-beam.

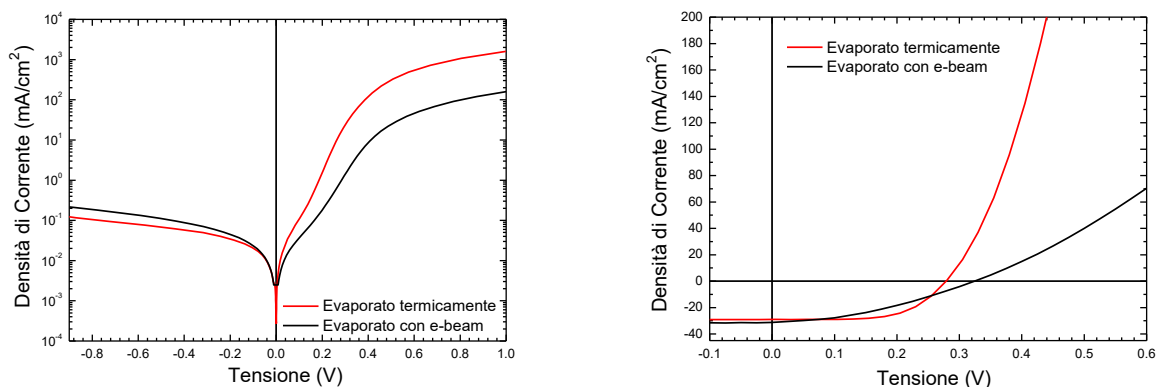


Figura 2. Confronto tra caratteristiche J-V in luce (dx) e in buio (sx) della cella con il NiO:Li evaporato termicamente ed evaporato mediante fascio elettronico.

Come si nota dalle caratteristiche J-V, la V_{oc} della cella con NiO:Li evaporato termicamente, di 280 mV, non è migliore rispetto alla V_{oc} della cella evaporata mediante e-beam (320 mV), mentre la caratteristica complessiva mostra un Fill Factor decisamente migliore; la J_{sc} è analoga per entrambe le celle in quanto i difetti indotti sulla passivazione non inficiano le proprietà di trasparenza del film di NiO:Li. Sembrerebbe inoltre che in entrambi i casi riportati il built-in indotto dal film di NiO:Li nel silicio cristallino sia basso come si evince dalla V_{oc} che non può essere giustificata solo con la passivazione compromessa della cella. Osservando le curve J-V sembrerebbe che la giunzione formata sia più di tipo Schottky, quindi metallo-semiconduttore, come se una fase metallica del materiale evaporato abbia raggiunto la superficie passivata del silicio cristallino. Questo spiegherebbe sia il lifetime degradato sia la V_{oc} anche più bassa rispetto al film evaporato da e-beam.

Per analizzare la presenza di eventuali metalli contaminanti all'interno del film evaporato oltre al nichel e litio che ci si aspetta di trovare, è stato depositato un film spesso 20 nm di NiO:Li direttamente sulla superficie del silicio e si è caratterizzato il materiale depositato mediante Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES). Questa tecnica consiste nell'etching della superficie del campione mediante sputtering con un plasma di Argon e l'analisi dell'emissione luminosa della scarica del plasma contenente gli elementi estratti dalla superficie del campione; dallo spettro di emissione del plasma è possibile risalire agli elementi contenuti nel film esaminato. Questa tecnica è distruttiva per il film e l'analisi è fatta all'avanzare dell'etching all'interno del film fino a penetrare nel bulk del substrato, ottenendo quindi un grafico dell'intensità dell'emissione dei

vari elementi analizzati in funzione del tempo (e quindi intuitivamente dello spessore di materiale eroso dallo sputtering di Ar). L'analisi degli elementi del film è mostrata in figura 3. L'intensità dei segnali non è correlata al rapporto quantitativo degli elementi presenti nel film, ma solo alla quantità relativa del singolo elemento; questo rende l'analisi qualitativa e non quantitativa. L'andamento è in funzione del tempo di etching e non della vera profondità, essendo il rate di sputtering dipendente anche dagli stessi materiali e da diversi parametri e quindi non predeterminabile a priori. Tuttavia, nel momento in cui i segnali sono paragonabili al rumore di fondo, si può considerare l'elemento considerato assente e quindi completata l'erosione del corrispondente film.

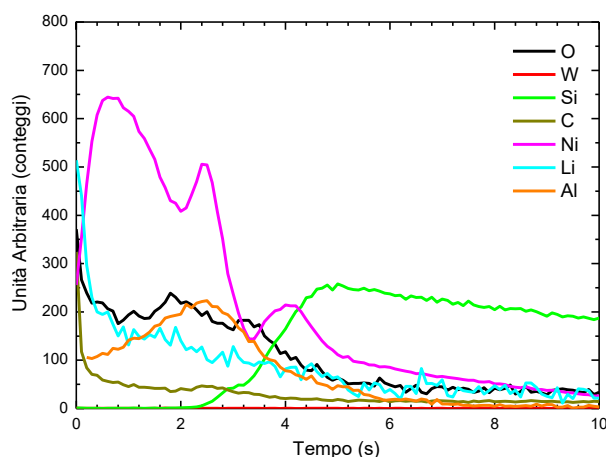


Figura 3. Analisi GDOES degli elementi presenti nel film di NiO:Li evaporato termicamente e nel crogiolo di allumina con riscaldatore di tungsteno.

Come si vede dall'immagine, l'analisi è stata eseguita sui seguenti elementi: Ni, Li, W, Al, O, Si e C che sono gli elementi che ci si può aspettare di trovare nel film per presenza intrinseca e per eventuale contaminazione. È interessante notare come sia presente, oltre al nichel e al litio, anche l'alluminio, mentre il segnale del tungsteno rimane all'interno del rumore di fondo, mostrando quindi una contaminazione trascurabile. La presenza di alluminio nel film conferma che durante l'evaporazione termica l'alluminio contenuto nel crogiolo di allumina è evaporato, contaminando il film. La presenza di ossigeno conferma che il film presenta una fase ossidata, invece la presenza di carbonio indica una contaminazione ambientale dovuta a composti organici. Il crescere del segnale del silicio (in verde) indica la fine del film e l'inizio della superficie del wafer (il film è stato depositato su un wafer di silicio non passivato), è evidente che nichel e alluminio siano diffusi anche all'interno della superficie del silicio.

Questa analisi ha suggerito di investigare altri materiali per il crogiolo da usare nell'evaporazione termica del NiO:Li nella speranza che possano permettere un'evaporazione del materiale meno contaminata da elementi non voluti. Quindi sono stati acquistati alcuni crogioli di materiali notoriamente refrattari come la zirconia e l'ossido di magnesio (MgO). Per i riscaldatori sono stati testati anche il molibdeno e il tantalio oltre al tungsteno.

2.3 Crogiolo in ossido di magnesio

Il primo crogiolo testato è stato di MgO con il riscaldatore di tungsteno simile a quello utilizzato con il crogiolo di allumina visibile in figura 1. A causa dello spessore elevato del crogiolo e alla sua conducibilità termica non elevata, durante l'evaporazione è stato necessario fornire una potenza molto alta al riscaldatore che purtroppo tende ad assottigliare localmente nei punti più stressati il riscaldatore stesso fino a portarlo alla rottura. Nonostante la difficoltà di evaporazione, sono stati depositati circa 8 nm di materiale con un rate di

circa 0.01 nm/s (l'evaporazione è durata poco più di 10 minuti). Questo film è stato depositato sia su un wafer passivato, come descritto sopra, sia su un vetrino Corning Eagle, sia su un substrato di silicio per l'analisi con GDOES. Dalla misura dedotta dal GDOES e mostrata in figura 4 si nota come oltre a nichel, litio e ossigeno, ovviamente presenti, sia presente anche il magnesio, indicando che purtroppo anche in questo caso il materiale del crogiolo, sebbene refrattario ad alte temperature, non è sufficientemente stabile ed evapora in piccola parte contaminando il film di NiO:Li. È interessante notare come la presenza di tungsteno sia trascurabile, nonostante il riscaldatore si sia assottigliato fino alla rottura: quindi la schermatura laterale del crogiolo durante l'evaporazione termica è un buon modo per contenere la contaminazione da parte del riscaldatore. La presenza di ossigeno all'interno del film conferma la presenza della fase ossidata del NiO:Li.

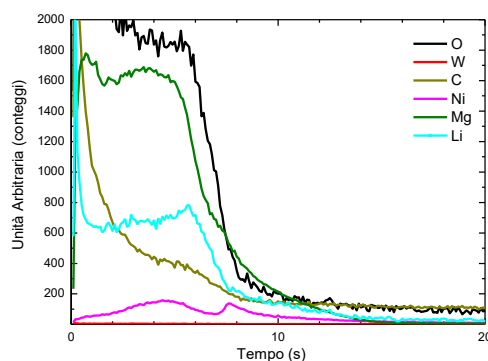


Figura 4. Analisi GDOES degli elementi presenti nel film di NiO:Li evaporato termicamente con crogiolo di MgO e riscaldatore di tungsteno.

Il lifetime del wafer dopo la deposizione del NiO:Li è sceso a meno di 100 μ s indicando di nuovo una interazione non voluta tra il film, lo strato passivante e la superficie del silicio cristallino. Anche in questo caso è stato depositato sopra il NiO:Li un film di IWO di 80 nm di spessore per poter misurare la cella e anche in questo caso i danni da sputtering al lifetime sono nascosti dal lifetime già basso del campione. In questo caso non è stato completato il contatto di base, che, invece, è stato realizzato rimuovendo chimicamente lo strato passivante e contattando direttamente il silicio cristallino con un eutettico di Indio e Gallio (InGa) in grado di formare un contatto ohmico sul silicio cristallino di tipo n grazie alla sua workfunction che si allinea correttamente sulla banda di conduzione del c-Si. La caratteristica J-V della mezza cella è mostrata in figura 5.

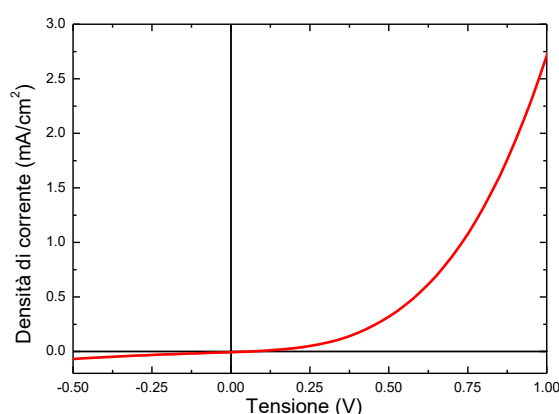


Figura 5. Caratteristica J-V della mezza cella ottenuta evaporando il NiO:Li con il crogiolo di MgO e il riscaldatore di tungsteno.

Come si vede dalla caratteristica il dispositivo non si sta comportando come una cella fotovoltaica: l'andamento è sicuramente rettificante, tuttavia non si vede una fotocorrente nel quarto quadrante ma solo

un accenno nel terzo. Questo fenomeno fa supporre la presenza di una barriera di potenziale non voluta che si oppone alla raccolta delle lacune, che si è formata tra il silicio cristallino e il film di NiO:Li, probabilmente a causa della contaminazione da magnesio del film. Infatti, a tensioni inverse più alte, la fotocorrente aumenta fino a saturare a un livello prossimo alla J_{sc} che ci si sarebbe aspettati di osservare a 0 V. Questa barriera si aggiunge al comportamento di tipo giunzione metallo-semiconduttore dovuta alla fase metallica di nichel che ha diffuso nello strato passivante fino ad arrivare sulla superficie del silicio cristallino. La durata eccessiva dell'evaporazione con un rate decisamente basso e una potenza sul riscaldatore ai limiti della rottura dello stesso, possono aver influito negativamente sulla stechiometria del film facendoci supporre che la caratteristica J-V misurata sia dovuta non solo alla contaminazione da MgO ma anche al processo di evaporazione stesso. Per questo motivo si è provato a riscaldare il crogiolo di MgO poggiandolo direttamente su un riscaldatore di molibdeno in modo da scaldare prevalentemente il fondo del crogiolo dove è situato il materiale da evaporare. Anche in questo caso, contrariamente a quanto sperato, la potenza necessaria per scaldare il crogiolo per evaporare il materiale è stata molto elevata, ma, contrariamente al riscaldatore di tungsteno, il molibdeno sembra reagire con il crogiolo di MgO corrodendosi nei punti di contatto con il crogiolo stesso fino a rompersi.

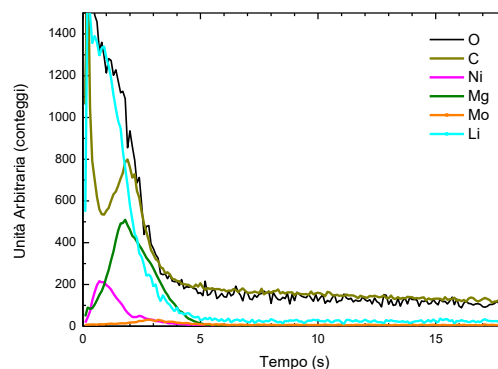


Figura 6. Analisi GDOES degli elementi presenti nel film di NiO:Li evaporato termicamente con crogiolo di MgO e riscaldatore di molibdeno.

Prima della rottura del riscaldatore sono stati comunque evaporati 7 nm di film di NiO:Li, poi analizzati con il GDOES come mostrato in figura 6. Dal grafico si vede che, oltre al segnale del Li, Ni e O, è presente il magnesio come contaminante; inoltre si osserva un segnale basso, ma non nullo riferito al molibdeno, confermando che il riscaldatore non è stabile ad alta temperatura a contatto con l'MgO. Anche in questo caso il lifetime del wafer passivato è sceso al di sotto dei 100 μs . Per questo motivo dopo l'analisi con il GDOES del film non si è ritenuto inutile completare il dispositivo.

L'ultimo tentativo con il crogiolo di MgO è stato fatto usando un riscaldatore di tantalio e, avendo a disposizione anche dei fogli di tantalio, è stato realizzato uno schermo a spirale in modo da confinare il calore sul crogiolo evitando che si raffreddasse per irraggiamento. Il crogiolo con il riscaldatore usato è mostrato in figura 7.

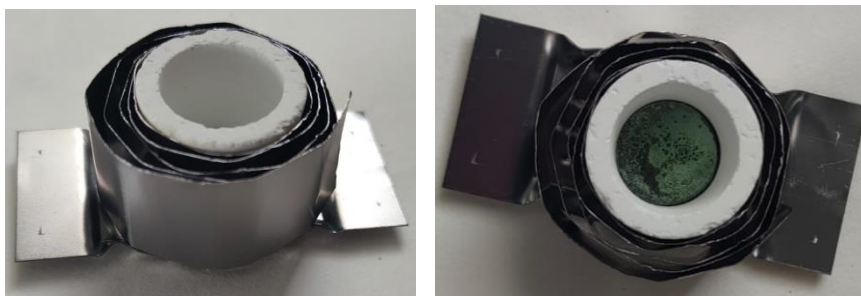


Figura 7. Crogiolo in MgO con riscaldatore e shield di tantalio.

La soluzione dello schermo intorno al crogiolo si è rilevata buona e ha permesso di ottenere un rate di evaporazione non troppo basso (intorno a 0.03 nm/s) impiegando una potenza del riscaldatore non compromettente per se stesso. Dall'analisi GDOES del film, mostrata in figura 8, si vede come la contaminazione da Mg sia comunque presente, mentre non vi è contaminazione di tantalio, mostrando come il riscaldatore non sia evaporato.

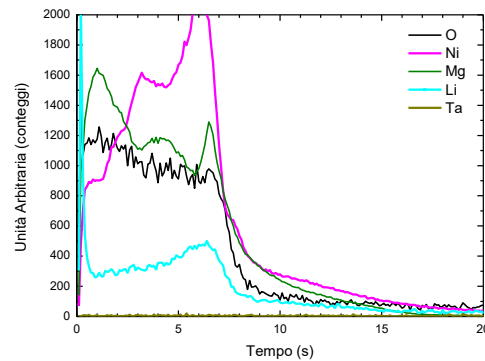


Figura 8. Analisi GDOES degli elementi presenti nel film di NiO:Li evaporato termicamente con crogiolo di MgO e riscaldatore e shield di tantalio.

Guardando il crogiolo dopo l'evaporazione, si è notato che sul fondo, a contatto con il tantalio, esso si è corroso confermando che parte del crogiolo è evaporato, mentre il riscaldatore non sembra aver subito effetti né di assottigliamento né di corrosione.

Il lifetime del wafer dopo l'evaporazione scende nuovamente sotto i 100 μ s e vi rimane anche dopo la deposizione dello strato di IWO di 80 nm ed il successivo annealing termico a 200°C per 15 minuti. Ciò conferma che anche in questo caso si è verificata una diffusione di nichel e/o magnesio attraverso lo strato di a-SiOx:H, compromettendo la passivazione. È stata misurata la caratteristica J-V della mezza cella, dove il contatto di base è stato ottenuto di nuovo mediante rimozione chimica del a-SiOx:H e l'applicazione dell'eutettico di InGa.

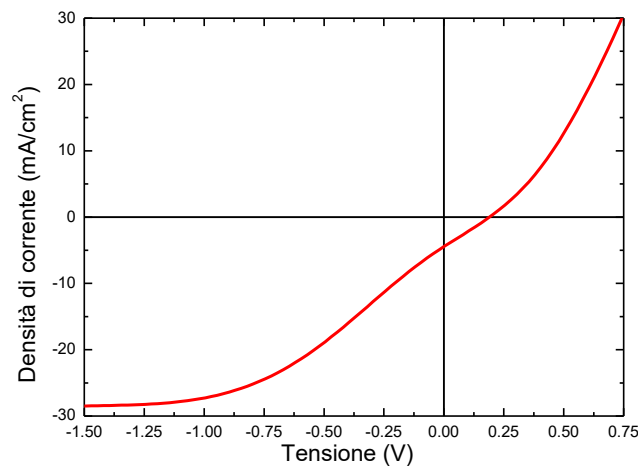


Figura 9. Caratteristica J-V della cella con NiO:Li evaporato termicamente con un crogiolo di MgO e riscaldatore e shield di tantalio.

Dalla caratteristica J-V di figura 9 è evidente un problema di trasporto di carica, dovuto ad un probabile forte disallineamento delle bande tra il NiO:Li e il resto dell'eterostruttura: il livello di Fermi all'interno del NiO:Li è tale da creare una barriera superabile solo con un campo elettrico imposto dall'esterno, infatti la corrente satura nel terzo quadrante quando la polarizzazione della cella è in inversa di circa 1 V. Anche la Voc della

cella è molto bassa a causa della limitata inversione delle bande indotta dal NiO:Li sulla superficie del silicio cristallino.

2.4 Crogiolo in zirconia

Dopo aver testato il crogiolo di MgO e aver trovato in ogni caso una contaminazione di Mg all'interno del film di NiO:Li, si è provato un crogiolo di zirconia. La prima evaporazione è stata testata con un riscaldatore cilindrico di tungsteno senza il fondo come mostrato in figura 10. Durante la rampa di riscaldamento lo stress termico indotto dal riscaldatore sul crogiolo ha provocato la rottura del crogiolo stesso per distacco del fondo.

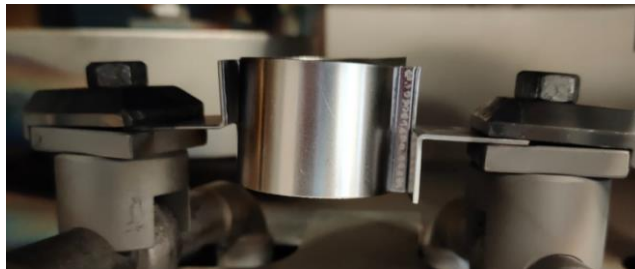


Figura 10. Riscaldatore cilindrico al cui interno è collocato il crogiolo di zirconia.

Pensando che il problema fosse dovuto alla diversa temperatura tra le pareti ed il fondo del crogiolo si è provato ad appoggiare il crogiolo su un riscaldatore di molibdeno, scaldandolo il più lentamente possibile per ridurre stress termici. Nonostante la rampa di riscaldamento molto lenta, ad una certa temperatura il crogiolo si è spaccato esattamente in due parti come visibile in figura 11.

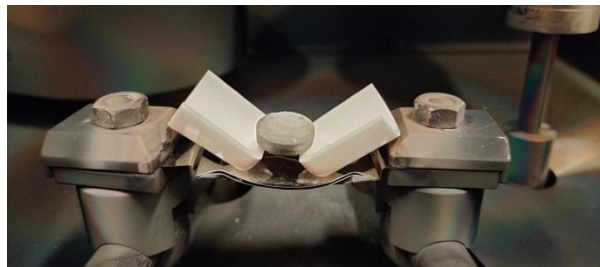


Figura x.11. Crogiolo di zirconia spezzato a metà a causa dello stress termico, al centro la pasticca di NiO:Li.

L'ultima prova di evaporazione con il crogiolo di zirconia è stata fatta con un riscaldatore ed uno schermo di tantalio, come nel caso della figura 7, in modo da riscaldare il più uniformemente possibile il crogiolo di zirconia. La rampa di riscaldamento del crogiolo è stata la più lenta possibile, ma nonostante questo il crogiolo si è crepato al crescere della temperatura. Grazie allo schermo di tantalio intorno al crogiolo che ha tenuto insieme il crogiolo nonostante le crepe, è stato comunque possibile evaporare il film di NiO:Li per poterlo analizzare al GDOES come mostrato in figura 12.

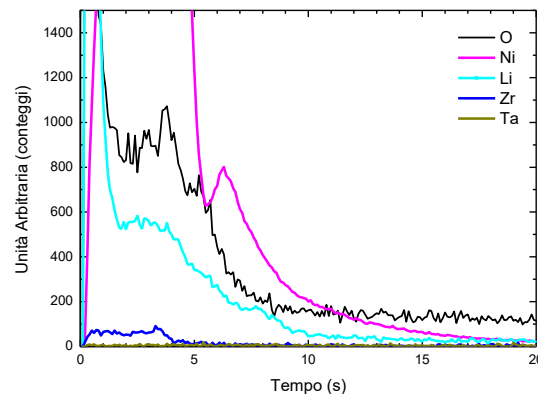


Figura 12. Analisi GDOES degli elementi presenti nel film di NiO:Li evaporato termicamente con crogiolo di zirconia e riscaldatore e shield di tantalio.

Come visibile in figura oltre agli elementi attesi presenti nel film, si nota la presenza non voluta dello zirconio. La curva del tantalio invece è paragonabile al rumore di fondo, escludendo quindi una contaminazione del Ta nel film di NiO:Li. Osservando il crogiolo ed il riscaldatore dopo l'evaporazione, è risultato evidente che è avvenuta una interazione nei punti di contatto tra il riscaldatore e il crogiolo: si è formato un alone circolare della dimensione del fondo del crogiolo su entrambe le facce del riscaldatore, suggerendo che la zirconia sia diffusa pesantemente nel tantalio ad alta temperatura. Anche in questo caso il lifetime del wafer è risultato compromesso pesantemente e si è deciso di non continuare la realizzazione della cella.

2.5 Crogioli metallici in tantalio e tungsteno

Sono stati condotti altri due esperimenti di evaporazione del NiO:Li direttamente sul riscaldatore metallico. Il primo esperimento è stato fatto mettendo il NiO:Li direttamente sul riscaldatore di tantalio: durante la rampa di riscaldamento, ad una determinata temperatura, il NiO:Li ha reagito in maniera violenta con il riscaldatore di tantalio corrodendolo e rompendolo. Probabilmente con una rampa più lenta sarebbe stato possibile evaporare in maniera controllata il film, ma il prodotto sarebbe comunque stato una lega di NiO:Li e tantalio, quindi non sono stati fatti ulteriori esperimenti.

Il secondo esperimento è stato fatto evaporando NiO:Li direttamente sul riscaldatore di tungsteno. In questo caso la rampa di riscaldamento è stata molto lenta perché non era noto se il NiO:Li reagisse o meno con il tungsteno ad alta temperatura. Scaldando molto lentamente si è visto che effettivamente al salire della temperatura il NiO:Li iniziava a reagire con il tungsteno, pertanto è stata limitata la potenza del riscaldatore appena ha iniziato ad evidenziare una reazione. In questo modo è stato possibile evaporare un film di NiO:Li senza che il riscaldatore si rompesse; quindi il film è stato analizzato al GDOES come riportato in figura 13.

Dal grafico si nota la presenza di un segnale del tungsteno più alto del segnale del nichel, il che non significa che ci sia più tungsteno che nichel nel film, ma fa capire, confrontandolo con le misure precedenti, che la presenza di tungsteno in questo caso sia ben più di una contaminazione. Probabilmente, durante l'evaporazione, l'ossigeno contenuto nel NiO ha ossidato il tungsteno formando del WO_x, materiale che evapora a temperatura relativamente bassa rispetto al NiO; infatti il crogiolo di tungsteno risulta corrosivo dalla reazione con il NiO.

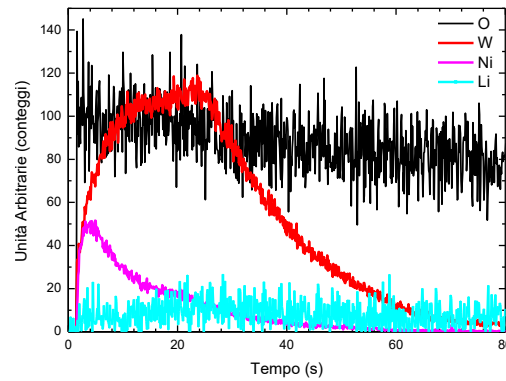


Figura 13. Analisi GDOES degli elementi presenti nel film di NiO:Li evaporato termicamente direttamente sul riscaldatore di tungsteno.

In questo caso, sopra il film è stato depositato uno strato di 80 nm di IWO per poter successivamente misurare la caratteristica J-V, usando ancora come contatto di base l'eutettico di InGa. Il lifetime del wafer passivato anche in questo caso è compromesso dall'evaporazione (scende sotto i 100 μ s) ma dopo l'IWO e il successivo annealing termico a 200°C per 15 minuti il lifetime è salito a circa 200 μ s; sebbene sia un valore molto basso, esso è migliorativo rispetto agli esperimenti precedenti. In figura 14 è mostrata la caratteristica J-V della cella con il contatto di base in InGa. Come si vede dalla caratteristica, anche in questo caso è presente una barriera di potenziale probabilmente dovuta al disallineamento delle bande causato da una workfunction del NiO:Li troppo bassa, che tende a imporre il livello di Fermi verso metà gap del silicio cristallino invece di indurre una giunzione nel silicio. Anche in questo caso quindi la fotocorrente compare solo applicando un campo elettrico esterno polarizzando il dispositivo in inversa.

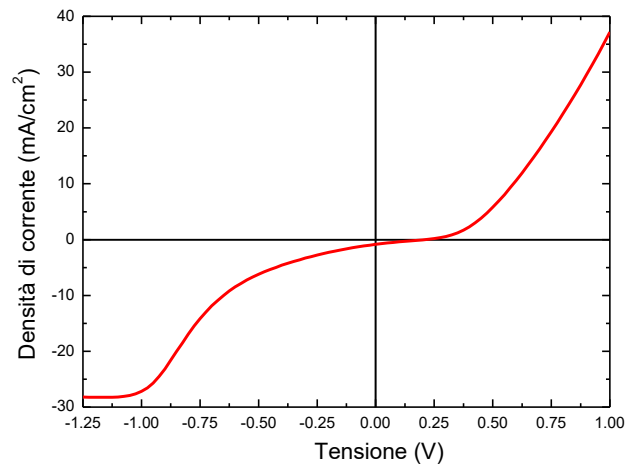


Figura 14. Caratteristica J-V della cella con NiO:Li evaporato termicamente direttamente sul crogiolo di tungsteno.

3 Conclusioni

Dagli esperimenti condotti si è compreso che l'evaporazione termica del NiO:Li con i crogioli provati non è possibile a meno di non contaminare il film depositato con altri metalli. Il lifetime dei campioni è sempre compromesso dopo l'evaporazione e fa supporre che il nichel stesso presenti una fase metallica che diffonde all'interno dello strato passivante andando a comprometterne l'efficacia. Per evitare questo si è pensato alla possibilità di evaporare il NiO:Li in presenza di ossigeno in modo da diminuire la fase metallica durante l'evaporazione e favorire la fase ossidata che dovrebbe evitare la diffusione del nichel. Un altro sviluppo futuro può essere l'inserimento di un film ionico molto sottile (<2 nm) come ad esempio il fluoruro di litio (LiF) tra il passivante e il NiO:Li in modo da creare una barriera fisica alla diffusione dei metalli all'interno dello strato passivante. Per quanto riguarda il crogiolo per l'evaporazione si potrebbe testare un crogiolo di iridio che potrebbe risolvere i problemi di stabilità chimica e contaminazione.

4 Appendice

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività.

Il gruppo di ricerca è costituito dai Professori Giampiero de Cesare e Domenico Caputo e si avvale della collaborazione di diversi centri di ricerca universitari e industriali su progetti specifici. Dal 1990, l'attività di ricerca si è focalizzata sullo studio ed applicazioni dei film sottili in elettronica a larga area e a basso costo e comprende, attualmente, l'intero sviluppo di progettazione, fabbricazione e caratterizzazione dei dispositivi. L'apparecchiatura fondamentale per questo tipo di attività è un sistema Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) a radio-frequenza, tracamere in ultra alto vuoto, per la deposizione di strati singoli o strutture multilayer di silicio amorfo idrogenato (a-Si:H), di silicio-carbonio amorfo (a-SiC:H) intrinseci e/o drogati, di strati isolanti di nitruro di silicio e di ossido di silicio. Tale apparecchiatura è parte integrante di un'intera area dedicata alle tecnologie microelettroniche, presente nel Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione, Elettronica e Telecomunicazioni dell'Università di Roma "La Sapienza". Questa area comprende inoltre un laboratorio depolverizzato in cui sono disponibili i seguenti sistemi di deposizione di film sottili: 1) sputtering per la crescita di ossidi trasparenti e conduttivi, 2) evaporazione di metalli e film dielettrici 3) etching wet e dry, 4) fotolitografia UV. Il gruppo di ricerca gestisce anche un laboratorio informatico con software di progettazione di strutture omo/etero-giunzione silicio amorfo silicio cristallino e laboratori di caratterizzazione elettrica ed ottica di materiali e dispositivi.

I risultati delle varie fasi della ricerca hanno trovato un'ottima accoglienza nella comunità scientifica e industriale, portando alla pubblicazione numerosi articoli internazionali, di diversi brevetti industriali e al coinvolgimento di numerosi progetti di ricerca, finanziati da soggetti pubblici e privati nazionali ed internazionali. Partendo dalla ottimizzazione delle proprietà elettriche ed ottiche del materiale l'attività di ricerca del gruppo ha portato allo sviluppo di dispositivi in silicio amorfo, in molti casi innovativi, per applicazioni nel campo della conversione fotovoltaica (progetto europeo Mophet (2003): "celle solari ad eterostruttura silicio amorfo silicio cristallino", Progetto MICA (2001): "celle solari in silicio amorfo ad effetto di campo"), dei dispositivi elettronici per il pilotaggio di matrici attive, e in campo sensoristico (progetto PRIN MIUR: "uv microarray for dna identification", Progetto di trasferimento tecnologico finanziato FILAS Opticon 2000 SpA (2007): "termometro a film sottile per chirurgia oftalmica", progetto europeo FPVII (2008) "novel photosensor for rapid and quantitative ochratoxin a determination in wine beer and feed. Più in dettaglio sono state realizzate celle solari a singola e a doppia giunzione p-i-n con efficienze di conversione fotovoltaica rispettivamente del 9.4% e del 7%. Attualmente, è in corso un progetto con il centro ENEA Casaccia, per lo sviluppo di celle solari innovative ad eterostruttura c-Si/a-Si, con lo scopo di utilizzare fette di silicio cristallino più sottili, e quindi più economiche, di quelle attualmente utilizzate nella fabbricazione delle celle solari. Attraverso una tecnica diagnostica non distruttiva di celle solari a film sottili basata su caratterizzazione C-V, a temperatura e frequenza variabile, è stata ottimizzata la progettazione della interfaccia silicio cristallino/silicio amorfo portando alla realizzazione di una cella ad eterostruttura su substrato di tipo p con 17% di efficienza.