

Ricerca di Sistema elettrico



Utilizzo della tecnica di ALD per la deposizione di film sottili di materiali innovativi da usare come estrattori di carica in celle solari a base di silicio (LA1.23)

S. Binetti, M. Acciarri, V. Trifiletti, E. Fabbretti, V. Di Palma

C. Malerba, L. Serenelli

UTILIZZO DELLA TECNICA DI ALD PER LA DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI DI MATERIALI INNOVATIVI DA USARE COME ESTRATTORI DI CARICA IN CELLE SOLARI A BASE DI SILICIO (LA1.23)

S. Binetti¹, M. Acciarri¹, V. Trifiletti¹, E. Fabbretti¹, V. Di Palma¹, C. Malerba², L. Serenelli¹

¹Università di Milano Bicocca

²ENEA

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.1 "Fotovoltaico ad alta efficienza"

Linea di attività: LA1.23

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Università di Milano Bicocca

Mese inizio previsto: 13

Mese inizio effettivo: 13

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di Collaborazione: "Utilizzo della tecnica di ALD per la deposizione di film sottili di materiali innovativi da usare come estrattori di carica in celle solari a base di silicio"

Responsabile scientifico ENEA: Claudia Malerba

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Simona Binetti

Indice

1	Risultati attesi	7
2	Risultati ottenuti.....	8
3	Prodotti attesi	9
4	Prodotti sviluppati	10
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	11
6	Sintesi delle attività svolte	12
7	Dettaglio delle attività svolte.....	13
7.1	Deposizioni di strati di TiO_2 via ALD termico e plasma.....	14
7.1.1	Primi test del TiO_2 come ETL in eterogiunzioni in Silicio e scelta del contatto elettrico	16
7.1.2	Confronto tra TiO_2 via <i>thermal</i> e <i>plasma</i> ALD come ETL nelle HJ ed effetto del SiO_x 18	
7.1.3	Esperimenti su wafer di silicio non passivati.....	21
7.2	Deposizione via ALD di WO_x e test come HTL nelle eterogiunzioni in Si.....	22
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	30
9	Pubblicazioni scientifiche	31
10	Eventi di disseminazione	32

Indice delle figure

Figura 1: Foto del reattore ALD utilizzato per le deposizioni del TiO_2 e del WO_x	13
Figura 2 – Foto dei campioni usati per il test di omogeneità del TiO_2 per la deposizione di 3.0 nm (ottenuto con un processo ALD termico di 66 cicli). Sul portacampioni da 4" sono stati posti due quarti di wafer nell'area in cui la deposizione risultava più omogenea. Su ciascun quarto di wafer sono indicati i punti su cui è stato misurato lo spessore per mezzo dell'ellissometria spettroscopica. Per ciascun punto sono state effettuate due misurazioni, i cui valori sono riportati in Tabella 2.	14
Figura 3: Misure ottiche di trasmittanza (T) e riflettanza (R) su film di TiO_2 da circa 7 nm, depositati via plasma ALD a 90°C, 120°C e 150°C e per via termica a 175°C. Il trend che si nota al variare di Tdep potrebbe suggerire un progressivo cambiamento della microstruttura del materiale.	16
Figura 4: Campioni di TiO_2 su vetro utilizzati per le caratterizzazioni elettriche in planare con contatti in argento evaporati termicamente.	16
Figura 5: Schema dei dispositivi realizzati per i test del TiO_2 come ETL in eterogiunzioni in silicio: wafer di silicio di tipo n, passivazione con SiO_x da 5nm, strato ETL in TiO_2 di spessore variabile (1.5 / 3.0 nm) e contatto elettrico finale in Ti o MgF_2/Ti . Il contatto posteriore utilizzato per le caratterizzazioni elettriche è realizzato con un eutettico di InGa, depositato direttamente sul c-Si, dopo aver rimosso lo strato di passivazione posteriore, utilizzato per proteggere il retro del campione negli step di processo precedenti e per le misure dei tempi di vita.	17
Figura 6: confronto delle caratteristiche densità di corrente-tensione (JV) delle strutture realizzate per lo sviluppo di contatti di base su n-c-Si con TiO_2 depositato via thermal ALD, misurate as-deposited (sx) o dopo un annealing termico da 10 minuti a 150°C (dx). Lo schema del dispositivo è mostrato nell'inset. Il minore valore della corrente per basse tensioni inverse (tra 0 e -1V) indica una minore ricombinazione dei portatori (migliore interfaccia), in accordo con le misure dei tempi di vita riportati in Tabella 4 e ripetuti in figura per maggior chiarezza.	18
Figura 7: JV di dispositivi con TiO_2 via thermal (sx) e via plasma-ALD (dx), misurati as-deposited (dashed cruves) e annealed (solid lines).	20
Figura 8: Misure JV dei contatti di base realizzati con TiO_2 di diverso spessore depositato via thermal ALD e plasma ALD su un wafer di n-c-Si passivato con 5 nm di SiO_x e contatto metallico di $\text{MgF}_2(1\text{nm})/\text{Ti}(40\text{nm})$. Il contatto posteriore è realizzato con un eutettico di InGa direttamente su wafer di silicio. Le misure sono state effettuate sui dispositivi as-deposited (in alto), ovvero subito dopo la deposizione dei contatti, che dopo un annealing termico di 10 minuti a 150°C (in basso). Il minore valore della corrente per basse tensioni inverse che si osserva nel caso di TiO_2 termico indica una migliore interfaccia, con una ridotta ricombinazione rispetto ai dispositivi con TiO_2 via plasma, in accordo con i valori di lifetime misurati.....	21
Figura 9: JV dei dispositivi con TiO_2 direttamente su n-c-Si e contatto in MgF_2/Ti , misurati as-deposited e dopo l'annealing. Tutti i contatti sono rettificanti con inverse da 3 (TiO_2 da 3 nm) a 20 mA/cm^2 (TiO_2 da 1.5nm). Nelle strutture con TiO_2 via plasma le correnti sono più alte, da 200 (TiO_2 da 1.5 nm) a 600 mA/cm^2 (TiO_2 da 3 nm) e restano alte anche dopo l'annealing. Dai grafici in scala lineare (non riportati) si vede un contatto rettificante con S-shape, segno di una barriera indesiderata, ma le correnti sono sufficientemente alte da garantire un buon contatto elettrico.	22

Figura 10: Schema delle strutture realizzate per i test del WO_x come HTL nelle HJ in silicio. Tutti i substrati hanno uno strato di passivazione sul retro che permette la misura dei *lifetime* e che viene rimosso prima della deposizione del InGa (vedi Figura 5). Al fine di proteggere la superficie dei wafer, i substrati privi di passivazione, dopo la pulizia RCA, sono protetti da uno strato di ossido (non passivante) che viene rimosso in HF subito prima dell'inserimento in camera per la deposizione del WO_x . Il contatto frontale è realizzato con uno strato di In-doped Tungsten Oxide (IWO), usato come TCO, depositato per sputtering..... 23

Figura 11: Caratterizzazione ottica di film di WO_x da 14 nm, depositati su vetro via plasma ALD a temperature di deposizione crescenti (100, 200, 300°C) e con diversi rapporti dei flussi dei gas $F=O_2/Ar$ (5, 1.25 e 0.3). Il trend che si osserva sia nella T che nella R suggerisce una variazione progressiva delle proprietà micrstrutturali del film. Dal Tauc Plot a sinistra si ricava una bandgap ottica variabile tra 3.6 e 3.75 eV. 25

Figura 12: Analisi delle caratteristiche JV di una struttura a eterogiunzione su silicio cristallino di tipo n con strato di passivazione in SiO_x (5nm), HTL in WO_x depositato via plasma-ALD a 200°C e contatto frontale in IWO/Ag (schema nell'inset). Una analisi analoga è stata ripetuta sui campioni senza passivazione, prodotti su wafer di tipo n e di tipo p, per deposizioni di WO_x a 100°C e a 200°C..... 25

Figura 13: Confronto delle caratteristiche JV di strutture a HJ su n-c-Si/ SiO_x (in alto), n-c-Si (centrale) e p-c-Si (in basso), con HTL in WO_x depositato via plasma ALD a 100°C e a 200°C con diversi rapporti dei gas $F=O_2/Ar$ e contatto frontale in IWO/Ag. I risultati suggeriscono un aumento della WF del WO_x al crescere di Tdep: aumenta la Voc su n-c-Si e diminuisce la barriera con il p-c-Si (migliora il contatto ohmico). Lo stesso trend si osserva con l'*annealing*. L'effetto dei flussi non è sempre evidente o univoco, in ogni caso il rapporto O_2/Ar non influenza drasticamente le proprietà dei dispositivi. 26

Figura 14: Confronto tra le caratteristiche JV misurate in eterogiunzioni con WO_x depositato via plasma ALD con rapporto dei flussi (F) $O_2/Ar = 5$ a 100, 200 e 300°C su n-c-Si passivato con 5 nm di SiO_x (sx), n-c-Si (centro) e p-c-Si (dx), tutti sottoposti ad un annealing termico di 10 minuti a 150°C. Risultati simili si osservano per F=0.3. 29

Indice delle tabelle

Tabella 1: Condizioni di deposizione del TiO_2 con processo ALD termico: Temperatura di deposizione (Tdep), numero di cicli di deposizione, spessore del film e velocità di crescita... 14

Tabella 2: Misure di spessore effettuate via ellissometria per testare omogeneità e spessore per il processo di deposizione termico di TiO_2 . Su ciascun punto sono state effettuate due misurazioni. Lo spessore medio e la deviazione standard ottenuti dal test sono rispettivamente 3.03 nm ± 0.07 nm per il Campione 1 e 3.00 nm ± 0.04 nm per il Campione 2. 15

Tabella 3: Condizioni di deposizione dei campioni depositati via plasma ALD. Sono riportati. L'atempertura di deposizione Tdep, il numero di cicli ALD, lo spessore e la velocità di crescita derivati da misure ellissometriche su diversi substrati di c-Si distribuiti sul portacampioni da 4" di diametro. Il processo a 90°C è quello con la velocità maggiore (0.070 nm/ciclo), seguito da quello a 120°C (0.061 nm/ciclo) e a 150°C (0.055 nm/ciclo). La tabella riporta, per confronto, anche i parametri del processo termico sviluppato a 175°C per la deposizione di un film di pari spessore..... 15

Tabella 4: Tempi di vita (τ) dei portatori minoritari in un wafer di Silicio flat di tipo-n, misurato inizialmente subito dopo la passivazione con SiO_x da 5 nm (τ_{ini}), dopo la deposizione <i>thermal ALD</i> del TiO_2 ($\tau_{\text{-TiO}_2}$) e dopo l'evaporazione del contatto elettrico in $\text{MgF}_2(1\text{nm})/\text{Ti}(35\text{nm})$ o in $\text{Ti}(35\text{nm})$. Viene anche riportata la variazione percentuale del τ dopo ogni step di processo (indicata con $\Delta\tau(\%)/\tau$ e definita come $(\tau_2-\tau_1)/\tau_1 \cdot 100$. Infine vengono riportati i lifetime misurati dopo un <i>annealing</i> di 10 minuti a 150°C ($\tau_{\text{-ann}}$) e le relative variazioni percentuali rispetto al τ prima dell' <i>annealing</i> (<i>pre-ann</i>) o rispetto al $\tau_{\text{-ini}}$	17
Tabella 5: Schema delle deposizioni di TiO_2 sui substrati di n-c-Si con diversi spessori dello strato di passivazione in SiO_x	18
Tabella 6: Tempi di vita dei portatori minoritari (<i>lifetime</i> , τ) in un wafer di Silicio flat di tipo-n dopo diversi step di processo: passivazione con uno strato di SiO_x da 3 o 5 nm (τ_{ini}); dopo le deposizioni di strati di TiO_2 ($\tau_{\text{-TiO}_2}$) di diverso spessore (1.5 e 3 nm) via <i>thermal</i> o <i>plasma ALD</i> ; dopo l'evaporazione del contatto elettrico in $\text{MgF}_2(1\text{nm})/\text{Ti}(35\text{nm})$ e dopo un annealing termico di 10 minuti a 150°C . La label "cut-pre-ann" è usata per indicare che la misura è fatta su un pezzo del campione, tagliato e misurato prima di essere sottoposto all' <i>annealing</i> , mentre il pezzo rimanente viene conservato <i>as-deposited</i> . Per la misura dei <i>lifetime</i> , tutti i substrati hanno uno strato di passivazione da 15 nm sul retro, rimosso in HF solo prima di depositare l'InGa nel dispositivo finale.	19
Tabella 7: Lifetime misurati su wafer di n-c-Si con retro non passivato dopo la deposizione del TiO_2 , del contatto MgF_2/Ti e dell' <i>annealing</i> a 150°C . Nonostante il basso valore del <i>lifetime</i> dovuto all'assenza di passivazione sul retro, si osserva un piccolo miglioramento nel caso dei processi termici.....	22
Tabella 8: Parametri delle ricette plasma-ALD utilizzate per la deposizione di film di WO_x : flussi di O_2 e Ar utilizzati nella miscela gassosa, rapporto tra i flussi $F = \text{O}_2/\text{Ar}$ e temperatura di deposizione (T_{dep}).....	23
Tabella 9: Prima serie di deposizioni di WO_x : substrati utilizzati, condizioni di deposizione del WO_x , spessore del film e valori dei <i>lifetime</i> misurati sul wafer iniziale ($\tau_{\text{-ini}}$) e dopo ogni step di processo, ovvero dopo la deposizione del WO_x ($\tau_{\text{-WO}_x}$) e dopo la deposizione del TCO via <i>sputtering</i> e successivo <i>annealing</i> ($\tau_{\text{-IWO-ANN}}$) del dispositivo. L' <i>annealing</i> è effettuato in azoto, per 10 minuti a 150°C e permette un parziale recupero del <i>lifetime</i> , dopo il danneggiamento della passivazione causato dal bombardamento associato al processo di <i>sputtering</i> , usato per la deposizione del IWO.	23
Tabella 10: parametri fotovoltaici delle celle in eterogiunzione su wafer di silicio di tipo n passivato con 5 nm di SiO_x (n-s-Si/ SiO_x) e su wafer n-c-Si senza passivazione, con WO_x depositato via plasma ALD con diverse condizioni di processo. Tutti i dispositivi sono misurati <i>as-deposited</i> (<i>asdep</i>) e dopo un annealing termico di 10 min 150°C (<i>ANN</i>).	27
Tabella 11: Seconda serie di deposizioni di WO_x a $T_{\text{dep}}=300^\circ\text{C}$ su n-c-Si/ SiO_x , n-c-Si e p-c-Si. Per ogni deposizione sono riportati: i substrati utilizzati, le condizioni di deposizione del WO_x , lo spessore del film e i valori dei <i>lifetime</i> misurati sul wafer iniziale ($\tau_{\text{-ini}}$) e dopo ogni step di processo, ovvero dopo la deposizione del WO_x ($\tau_{\text{-WO}_x}$) e dopo la deposizione del TCO via <i>sputtering</i> e successivo <i>annealing</i> ($\tau_{\text{-IWO-ANN}}$) del dispositivo 150°C per 10 minuti in atmosfera di azoto.	28
Tabella 12: Parametri fotovoltaici delle celle in eterogiunzione con HTL in WO_x depositato a 300°C su n-s-Si/ SiO_x e su n-c-Si senza passivazione, con diverse condizioni di plasma (F_5 e	

F0.3). Tutti i dispositivi sono misurati *as-deposited (asdep)* e dopo un *annealing* termico di 10 min 150°C (ANN).29

1 Risultati attesi

Il TiO_2 verrà depositato via ALD, utilizzando i processi sia termico che plasma già disponibili ed ottimizzati, per la deposizione del materiale su opportuni substrati. La successiva caratterizzazione chimica, fisica ed elettrica permetterà eventualmente di selezionare il processo ideale per la preparazione del TiO_2 secondo gli scopi del progetto. Il fine controllo dello spessore via ALD permetterà inoltre di ottimizzare a livello nanometrico lo spessore del TiO_2 , in un'ottica di ottimizzazione delle proprietà del materiale e dei dispositivi finali.

Il materiale verrà caratterizzato con tecniche spettroscopiche e quindi verrà depositato come ETL sulle celle in Si e ne verrà valutata la capacità di estrazione della carica e l'effetto del processo sulle prestazioni delle celle.

Per quanto riguarda il WO_x , il processo verrà sviluppato andando a selezionare il precursore tra quelli riportati in letteratura. Successivamente si procederà alla deposizione del WO_x testando sia il processo termico, che utilizza H_2O come co-reagente, che il processo via plasma di O_2/Ar .

Le proprietà chimiche, fisiche ed elettriche del materiale depositato con i due diversi metodi verranno confrontate. Nel caso in cui non ci dovessero essere differenze sostanziali, verrà studiato l'effetto del rapporto tra i flussi di O_2 e Ar all'interno del plasma, con l'intento di modificare il rapporto stechiometrico ossigeno/tungsteno all'interno del film. Il materiale verrà dunque depositato come HTL sulle celle al Si e ne verrà valutata la capacità di estrazione della carica.

2 Risultati ottenuti

Sono stati sviluppati protocolli per la deposizione di strati di TiO_2 mediante processi ALD termico e plasma, ottenendo in entrambi i casi un controllo elevato sia dello spessore che dell'omogeneità dei film

Sulla base delle caratterizzazioni elettro-ottiche, sono state individuate le condizioni del processo ALD ritenute più promettenti per l'impiego del TiO_2 come strato trasportatore di elettroni (ETL) nelle eterogiunzioni (HJ) su silicio. Sono stati realizzati i primi dispositivi su wafer di tipo n passivati con SiO_x depositato per PECVD (n-c-Si/ SiO_x), consentendo un'ottimizzazione preliminare della struttura. In particolare sono stati valutati diversi spessori di TiO_2 ed è stato identificando il contatto metallico frontale più idoneo (considerando la sua resistenza ai trattamenti termici e la capacità di preservare la passivazione).

Successivamente, sono stati prodotti dispositivi con strati di TiO_2 depositati tramite ALD termico e plasma, e sono state confrontate le proprietà dei materiali ottenuti con i due processi. In entrambi i casi, su wafer n-c-Si/ SiO_x i dispositivi hanno mostrato un comportamento rettificante, suggerendo la formazione di una barriera indesiderata e la necessità di ulteriori ottimizzazioni delle condizioni di deposizione.

Su wafer n-c-Si nudi (senza SiO_x) si è invece riusciti ad ottenere un contatto ohmico utilizzando il TiO_2 depositato via plasma-ALD, che sembra essere quindi quello più promettente per le applicazioni. Ulteriori studi permetteranno di determinare se il risultato ottenuto derivi effettivamente da un corretto allineamento di banda o se invece il comportamento ohmico sia dovuto a un contatto ricombinante, dovuto a una scarsa passivazione. Esperimenti preliminari suggeriscono che rispetto al TiO_2 termico, il processo plasma non sembra promuovere una passivazione adeguata del wafer di silicio (affidata alla crescita spontanea di un SiO_2 nativo) e sarà dunque necessario ottimizzare le condizioni di processo per ottenere, oltre alle proprietà elettriche desiderate, anche le proprietà di passivazione necessarie a garantire successivamente una efficienza elevata dei dispositivi finali.

Per quanto riguarda il WO_x , dopo una prima valutazione del processo ALD termico (risultato inadeguato per la deposizione del materiale) è stato ottimizzato il processo via plasma, raggiungendo un elevato controllo dello spessore e dell'omogeneità dei film. Sono stati prodotti diversi strati variando il rapporto O_2/Ar nella miscela di gas di processo e la temperatura di deposizione, quest'ultima individuata come parametro chiave per le proprietà elettriche del WO_x come strato trasportatore di buche (HTL). Tutti i materiali sono stati infatti testati come HTL all'interno di HJ su n-c-Si, con e senza passivazione in SiO_x , e su wafer di tipo p. L'analisi dei dispositivi ha rivelato che l'aumento della temperatura di deposizione (così come l'annealing termico) genera un aumento della *workfunction* del WO_x che migliora le prestazioni delle celle solari su n-c-Si e il contatto ohmico su p-c-Si.

Sono state realizzate celle solari funzionanti con efficienza massime di 5.5% e 7.5%, rispettivamente per strutture con e senza SiO_x , e sono stati identificati i fattori principali che limitano le prestazioni. In particolare, nei dispositivi con SiO_x è stata rilevata la formazione di una barriera indesiderata (che limita fortemente il FF), assente nelle HJ senza SiO_x . Tutti i dispositivi risultano comunque limitati dalla bassa Voc, dovuta al basso valore del *lifetime* dei portatori sia nei wafer passivati che in quelli senza SiO_x , (dove la passivazione è affidata all'ossido nativo). I risultati ottenuti evidenziano la necessità di ulteriori ottimizzazioni dei processi di deposizione ALD al fine di migliorare la qualità della passivazione, preservando il SiO_x sottostante (nel caso di wafer già passivati) o promuovendo la crescita di un SiO_2 nativo più passivante (su substrati n-c-Si puliti).

3 Prodotti attesi

Report tecnico-scientifico dal titolo: "Utilizzo della tecnica di ALD per la deposizione di film sottili di materiali innovativi da usare come estrattori di carica in celle solari a base di silicio"

4 Prodotti sviluppati

Il presente Report tecnico-scientifico dal titolo "Utilizzo della tecnica di ALD per la deposizione di film sottili di materiali innovativi da usare come estrattori di carica in celle solari a base di silicio" - RdS_PTR 22-24_PR1.1_LA1.23_414

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Lo sviluppo del processo ALD termico per la deposizione del WO_x non è andato a buon fine. Ciò potrebbe essere dovuto alla scarsa reattività del precursore nei confronti dell'acqua allo stato vapore nell'intervallo di temperature esplorate (100- 300°C). Le difficoltà nello sviluppo di un processo di deposizione erano state presentate nel Piano di rischio. Si è proceduto dunque a mettere in atto le azioni di mitigazione/soluzioni indicate. Nello specifico, anziché confrontare i due processi (termico e plasma) come inizialmente pianificato, è stato preso in considerazione il processo plasma e sono stati modificati i parametri del processo. Dunque sono state studiate le proprietà del WO_x depositato al variare della temperatura di deposizione e del rapporto tra O_2/Ar che alimentano il plasma durante la deposizione.

I risultati non si discostano dalle previsioni.

6 Sintesi delle attività svolte

Sviluppo dei processi ALD per la deposizione del TiO_2 per via termica e plasma. Caratterizzazione dei materiali in termini di spessore, omogeneità, trasparenza e proprietà elettriche. Test del TiO_2 come ETL nei dispositivi ad eterogiunzione (HJ) su wafer di silicio di tipo-n, con e senza strato di passivazione in $\text{a-SiO}_x\text{:H}$. Valutazione dei tempi di vita, caratterizzazione del comportamento elettrico e confronto tra i due processi sui diversi substrati.

Valutazione del metodo di deposizione ALD-termico del WO_x e sviluppo dei processi per la deposizione via plasma. Studio dei parametri di processo: rapporto tra i gas O_2/Ar e temperatura di deposizione. Valutazione di spessore, velocità di crescita, omogeneità e caratterizzazione elettro-ottica dei materiali. Test del WO_x come HTL nelle HJ su wafer di silicio di tipo n con e senza passivazione in $\text{a-SiO}_x\text{:H}$ e su wafer di tipo-p. Valutazione dei tempi di vita, realizzazione e caratterizzazione delle celle solari prodotte.

7 Dettaglio delle attività svolte

La prima parte del lavoro ha riguardato la messa a punto di un protocollo di crescita per la deposizione dei film di TiO_2 e WO_x , da utilizzare rispettivamente come ETL ed HTL in celle ad eterogiunzione (HJ) in silicio. Lo strumento utilizzato è un reattore ALD (Picosun™ R-200 Advanced, Figura 1) a pareti calde con sorgente plasma remota alimentata da Ar, O_2 e N_2 . Una pre-camera per il caricamento dei campioni permette di inserire nel reattore un wafer intero da 4", 6" o 8". I film sono stati depositati utilizzando il tetrakis(dimetilammino)titanio (TDMATi) come precursore di titanio e il bis(tert-butylimino)bis(dimethylamino)tungsteno (BTBMW) come precursore di tungsteno. I co-reagenti utilizzati nella deposizione dei film sono rispettivamente acqua deionizzata per il processo termico e una miscela di O_2 e Ar per il processo plasma.



Figura 1: Foto del reattore ALD utilizzato per le deposizioni del TiO_2 e del WO_x .

Dopo la messa a punto dei processi di crescita, i materiali sono stati testati all'interno di dispositivi completi grazie alla collaborazione con ENEA, per verificare le loro proprietà come ETL e HTL. I test sono stati effettuati sia su wafer passivati con a- SiO_x :H depositato via PECVD (di seguito SiO_x) che su wafer nudi, nei quali la passivazione è affidata a un sottile strato di ossido (SiO_2 quasi stechiometrico), che cresce spontaneamente sulla superficie del wafer durante il processo ALD. In quest'ultimo caso, per minimizzare le contaminazioni superficiali, il processo di pulizia RCA dei wafer viene terminato con un'ossidazione per proteggere la superficie. Lo strato di ossido (che così prodotto non è passivante) viene poi rimosso in HF subito prima dell'inserimento in camera.

7.1 Deposizioni di strati di TiO₂ via ALD termico e plasma

Il processo termico (*thermal ALD*) per la deposizione del TiO₂, generalmente condotto a 250°C, è stato riadattato per la deposizione a 175°C, temperatura più compatibile per una deposizione su celle solari in silicio passivate con SiO_x. Per le applicazioni come ETL nelle HJ in silicio devono essere impiegati strati di TiO₂ tipicamente inferiori a 5 nm [1-3], che richiedono un controllo molto accurato dello spessore.

Prima della deposizione sui substrati forniti da ENEA, sono stati condotti test per valutare la velocità di crescita (0.045 nm/ciclo) e l'omogeneità del processo, misurando lo spessore su 7 substrati di c-Si distribuiti sul portacampioni da 4" di diametro, tramite misure di ellissometria. I risultati mostrano un'elevata uniformità, con uno spessore medio di 13.60 ± 0.12 nm per 300 cicli (Tabella 1). Un ulteriore test su un campione da 3 nm su due quarti di wafer (Figura 2) ha confermato la riproducibilità del processo, con spessori medi di 3.03 nm ± 0.07 nm e 3.00 nm ± 0.04 nm (Tabella 2).

Tabella 1: Condizioni di deposizione del TiO₂ con processo ALD termico: Temperatura di deposizione (Tdep), numero di cicli di deposizione, spessore del film e velocità di crescita.

Processo ALD	T dep	Numero di cicli	Spessore (nm)	Velocità di crescita (nm/ciclo)
TiO ₂ termico	175°C	300	13.6 ± 0.12	0.045
TiO ₂ termico	175°C	156	7.3	0.046
TiO ₂ termico	175°C	66	3.03 ± 0.07	0.045
TiO ₂ termico	175°C	66	3.00 ± 0.04	0.045

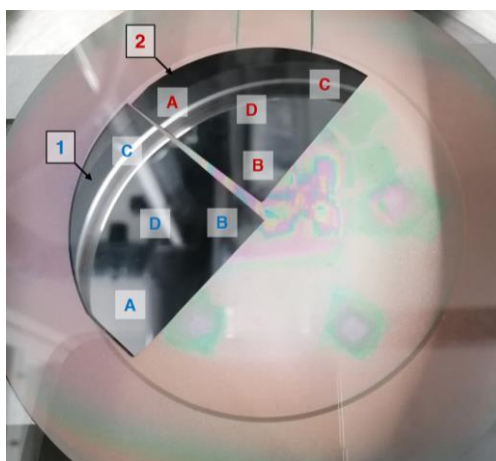


Figura 2 - Foto dei campioni usati per il test di omogeneità del TiO₂ per la deposizione di 3.0 nm (ottenuto con un processo ALD termico di 66 cicli). Sul portacampioni da 4" sono stati posti due quarti di wafer nell'area in cui la deposizione risultava più omogenea. Su ciascun quarto di wafer sono indicati i punti su cui è stato misurato lo spessore per mezzo dell'ellissometria spettroscopica. Per ciascun punto sono state effettuate due misurazioni, i cui valori sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2: Misure di spessore effettuate via ellissometria per testare omogeneità e spessore per il processo di deposizione termico di TiO₂. Su ciascun punto sono state effettuate due misurazioni. Lo spessore medio e la deviazione standard ottenuti dal test sono rispettivamente 3.03 nm ± 0.07 nm per il Campione 1 e 3.00 nm ± 0.04 nm per il Campione 2.

Campione	Campione 1					Campione 2				
	Posizione	A	B	C	D	media	A	B	C	D
Spessore misurato (nm)	2.98	2.98	3.14	2.98	3.03 ± 0.07	2.92	3.01	3.01	3.03	3.00 ± 0.04
	3.00	3.00	3.15	3.00		2.94	3.02	3.03	3.04	

Oltre alla deposizione termica, sono stati messi a punto i processi ALD via plasma (*plasma-ALD*), per confrontare le proprietà dei materiali ottenuti con le diverse tecniche. In questo caso il co-reagente è costituito da un plasma freddo di Ar/O₂ a bassa pressione, parzialmente ionizzata da un campo a radiofrequenza (RF).

A differenza del processo termico, i processi plasma consentono deposizioni anche a basse temperature. Sono stati effettuati dei test preliminari a 90°C, 120°C e 150°C, verificando la velocità di deposizione, lo spessore e l'omogeneità dei film tramite misure ellissometriche su substrati di c-Si (Tabella 3). Tutti i processi testati hanno mostrato una omogeneità ottima su un'area di 4", con deviazioni standard sullo spessore medio tra 0.1 e 0.2 nm.

Tabella 3: Condizioni di deposizione dei campioni depositati via plasma ALD. Sono riportati: L temperatura di deposizione T_{dep}, il numero di cicli ALD, lo spessore e la velocità di crescita derivati da misure ellissometriche su diversi substrati di c-Si distribuiti sul portacampioni da 4" di diametro. Il processo a 90°C è quello con la velocità maggiore (0.070 nm/ciclo), seguito da quello a 120°C (0.061 nm/ciclo) e a 150°C (0.055 nm/ciclo). La tabella riporta, per confronto, anche i parametri del processo termico sviluppato a 175°C per la deposizione di un film di pari spessore.

Processo ALD	T dep	Numero di cicli	Spessore (nm)	Velocità di crescita (nm/ciclo)
TiO ₂ plasma	90°C	100	7.1	0.070
TiO ₂ plasma	120°C	115	7.0	0.061
TiO ₂ plasma	150°C	128	7.1	0.055
TiO ₂ termico	175°C	156	7.3	0.045

I film sono stati depositati anche su vetro borosilicato per le caratterizzazioni elettro-ottiche. Le misure spettrofotometriche (Figura 3) hanno rivelato un'ottima trasparenza, con una gap di circa 3.2 eV indipendentemente da T_{dep}, analoga anche a quella dei campioni depositati per via termica a 175°C.

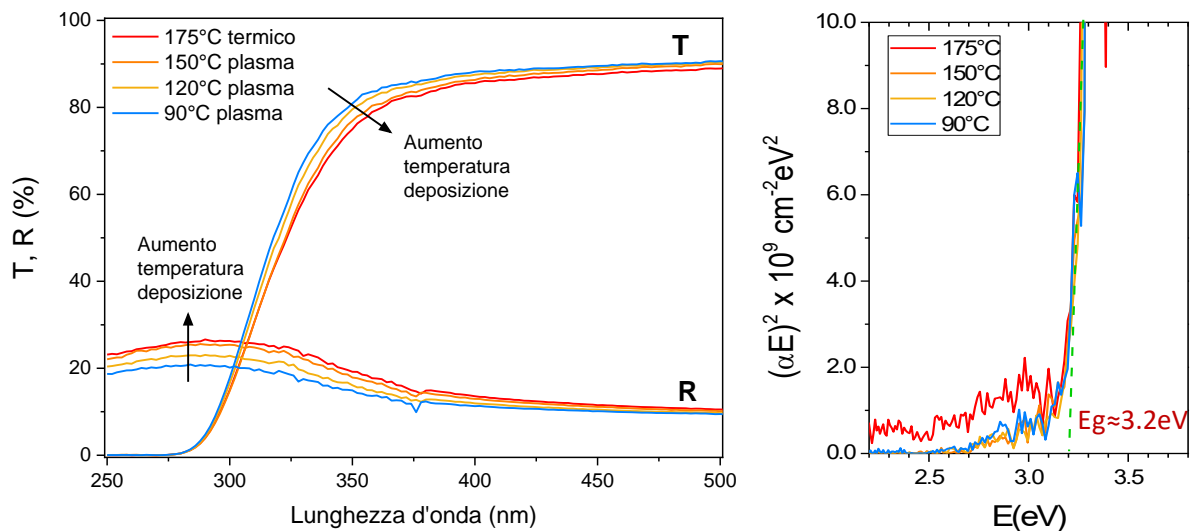


Figura 3: Misure ottiche di trasmittanza (T) e riflettanza (R) su film di TiO_2 da circa 7 nm, depositati via plasma ALD a 90°C , 120°C e 150°C e per via termica a 175°C . Il trend che si nota al variare di T_{dep} potrebbe suggerire un progressivo cambiamento della microstruttura del materiale.

Le caratterizzazioni elettriche sono state effettuate sugli stessi campioni tramite misure in planare di corrente-tensione (J-V), evaporando dei contatti di argento sulla superficie (Figura 4).

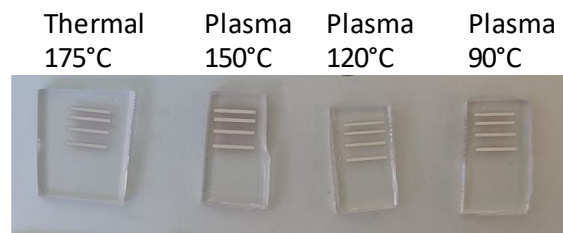


Figura 4: Campioni di TiO_2 su vetro utilizzati per le caratterizzazioni elettriche in planare con contatti in argento evaporati termicamente.

Dei quattro campioni, solo il film di TiO_2 via *thermal-ALD* a 175°C ha mostrato una resistività misurabile, $\rho \sim 4500 \Omega \cdot \text{cm}$, mentre tutti quelli via plasma (a T_{dep} più basse) hanno mostrato resistività almeno 10^4 volte maggiori. Guardando alle applicazioni come ETL, una maggiore conducibilità del TiO_2 suggerisce una *workfunction* (WF) minore, più adatta a promuovere un contatto ohmico su n-Si. Pertanto, per le prove nei dispositivi, si è deciso di procedere dapprima con le deposizioni termiche a 175°C , testando a questa temperatura le eventuali differenze tra il processo termico e quello assistito da plasma.

7.1.1 Primi test del TiO_2 come ETL in eterogiunzioni in Silicio e scelta del contatto elettrico

I primi esperimenti sono stati effettuati con il TiO_2 depositato via *thermal ALD*, con l'obiettivo di sviluppare una struttura preliminare del contatto di base, individuando cioè lo spessore ottimale del TiO_2 e il tipo di contatto elettrico. Sono state dunque realizzate strutture con TiO_2 da 1.5 nm (33 cicli) e 3.0 nm (66 cicli) su substrati n-c-Si/ SiO_x (5nm) (spessore tipico usato nelle HJ), protetti sul retro da uno strato di SiO_x da 15 nm (per garantire la passivazione). I campioni

sono stati poi inviati ai laboratori ENEA per la deposizione (via evaporazione termica) di diversi tipi di contatto frontale: singolo strato di titanio (circa 35 nm) o doppio strato $MgF_2(1nm)/Ti(35nm)$ (Figura 5). La scelta del Titanio è motivata dalla sua bassa WF (~ 3.9 eV), mentre il layer di MgF_2 (attraversato per effetto tunnel) viene introdotto per isolare lo strato di Ti da quello di passivazione in SiO_x . Lo sviluppo di un contatto trasparente prevederà in futuro la sostituzione del Ti con un TCO di WF adeguata (<4 eV). La contattatura posteriore viene fatta con un eutettico di InGa, rimuovendo in HF lo strato di SiO_x da 15nm.

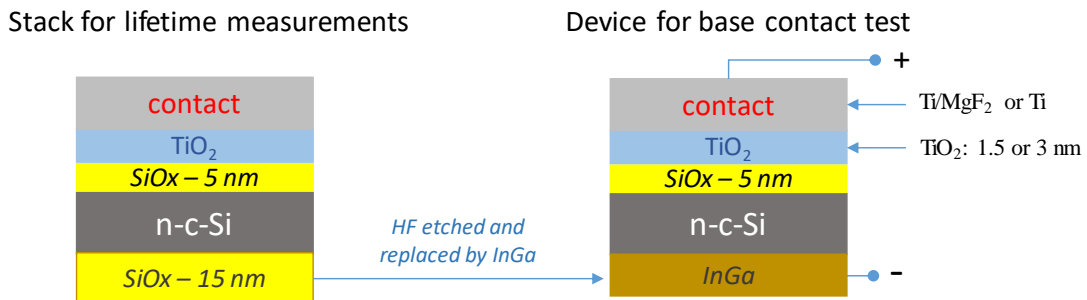


Figura 5: Schema dei dispositivi realizzati per i test del TiO_2 come ETL in eterogiunzioni in silicio: wafer di silicio di tipo n, passivazione con SiO_x da 5nm, strato ETL in TiO_2 di spessore variabile (1.5 / 3.0 nm) e contatto elettrico finale in Ti o MgF_2/Ti .

Il contatto posteriore utilizzato per le caratterizzazioni elettriche è realizzato con un eutettico di InGa, depositato direttamente sul c-Si, dopo aver rimosso lo strato di passivazione posteriore, utilizzato per proteggere il retro del campione negli step di processo precedenti e per le misure dei tempi di vita.

Dopo la deposizione di ciascuno strato sono stati misurati i tempi di vita dei portatori minoritari (*lifetime*) per valutare la passivazione del n-c-Si (

Tabella 4). La

Tabella 4 riporta anche i *lifetime* dopo un *annealing* termico da 10 min a $150^\circ C$, effettuato per testare la resistenza dei dispositivi alle temperature tipiche della metallizzazione finale del TCO nelle HJ.

Tabella 4: Tempi di vita (τ) dei portatori minoritari in un wafer di Silicio flat di tipo-n, misurato inizialmente subito dopo la passivazione con SiO_x da 5 nm (τ_{ini}), dopo la deposizione *thermal ALD* del TiO_2 (τ_{TiO_2}) e dopo l'evaporazione del contatto elettrico in $MgF_2(1nm)/Ti(35nm)$ o in $Ti(35nm)$. Viene anche riportata la variazione percentuale del τ dopo ogni step di processo (indicata con $\Delta\tau(\%)/\tau$ e definita come $(\tau_2-\tau_1)/\tau_1 \cdot 100$. Infine vengono riportati i *lifetime* misurati dopo un *annealing* di 10 minuti a $150^\circ C$ (τ_{ann}) e le relative variazioni percentuali rispetto al τ prima dell'*annealing* (*pre-ann*) o rispetto al τ_{ini} .

Campione	Spessore TiO_2 termico (nm)	τ_{ini} (μs)	τ_{TiO_2} (μs)	$\frac{\Delta\tau}{\tau_{ini}}$ (%)	Contatto evap.	$\tau_{MgF_2/Ti}$ (μs)	$\frac{\Delta\tau}{\tau_{TiO_2}}$ (%)	$\frac{\Delta\tau}{\tau_{ini}}$ (%)	τ_{ann} (μs)	$\frac{\Delta\tau}{\tau_{pre-ann}}$ (%)	$\frac{\Delta\tau}{\tau_{ini}}$ (%)
SiOx427A	1.5	820	1608	96	MgF₂/Ti	560	-	-31.71	647	15.54	-21.10
SiOx427B	1.5	980	1894	93	Ti	640	-	34.69	40	-93.44	-95.71
SiOx427C	3	1600	1755	10	MgF₂/Ti	1240	-	22.31	1930	55.67	20.94
SiOx427D	3	1100	1438	31	Ti	870	-	20.91	180	-79.20	-

I risultati indicano un miglioramento del τ dopo il TiO_2 (l'effetto sembra migliore per film da 1.5 nm, anche se questo potrebbe dipendere dal *lifetime* iniziale più basso nei campioni A e B).

L'evaporazione del contatto porta a un degrado del τ (più marcato nel caso del TiO_2 da 1.5 nm), parzialmente/completamente recuperato dopo l'annealing nei dispositivi con MgF_2 . La passivazione risulta invece irreversibilmente danneggiata nel caso di contatti con solo titanio, che verranno quindi abbandonati nei test successivi.

Dal punto di vista elettrico, le misure J-V (Figura 6) hanno mostrato proprietà rettificanti in tutti i campioni, con densità di correnti inverse inferiori a 4 mA/cm^2 , rivelando la formazione di una barriera indesiderata. Questo risultato potrebbe dipendere sia da proprietà non ottimali del TiO_2 , che da caratteristiche indesiderate delle interfacce (formazione di dipoli/difetti). Allo stesso tempo, un basso valore della corrente potrebbe anche essere correlato a uno spessore eccessivo del bilayer $\text{SiO}_x/\text{TiO}_2$, che verrà quindi ridotto negli esperimenti successivi.

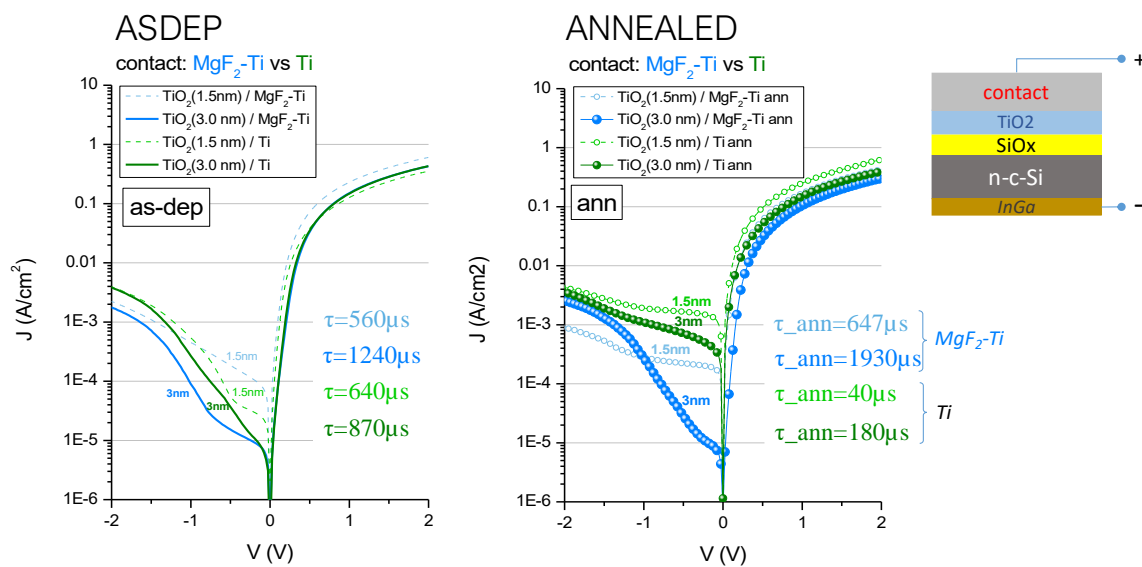


Figura 6: confronto delle caratteristiche densità di corrente-tensione (JV) delle strutture realizzate per lo sviluppo di contatti di base su n-c-Si con TiO_2 depositato via thermal ALD, misurate as-deposited (sx) o dopo un annealing termico da 10 minuti a 150°C (dx). Lo schema del dispositivo è mostrato nell'inset. Il minore valore della corrente per basse tensioni inverse (tra 0 e -1V) indica una minore ricombinazione dei portatori (migliore interfaccia), in accordo con le misure dei tempi di vita riportati in

Tabella 4 e ripetuti in figura per maggior chiarezza.

7.1.2 Confronto tra TiO_2 via thermal e plasma ALD come ETL nelle HJ ed effetto del SiO_x

La sperimentazione è proseguita con ulteriori test, depositando il TiO_2 sia via thermal ALD che via plasma-ALD per confrontare i diversi processi, valutando l'effetto dello spessore sia del TiO_2 (1.5 e 3 nm) che del SiO_x (usando substrati con passivazione standard da 5 nm o da 3 nm). La Tabella 5 elenca le caratteristiche dei campioni prodotti, mentre lo schema dei dispositivi realizzati è riportato in Figura 7. I tempi di vita dei portatori minoritari nel wafer di silicio sono stati misurati dopo i vari step di processo e sono riportati in Tabella 6.

Tabella 5: Schema delle deposizioni di TiO_2 sui substrati di n-c-Si con diversi spessori dello strato di passivazione in SiO_x .

Deposizione	sample ID	Substrati	TiO_2 - Processo ALD	Contatto evaporato
1	455A	nSi/ SiO_x (5nm)	1.5 nm TiO_2 termico	$\text{MgF}_2 + \text{Ti}$
	456A	nSi/ SiO_x (3nm)		
2	455B	nSi/ SiO_x (5nm)	3.0 nm TiO_2 termico	$\text{MgF}_2 + \text{Ti}$
	456B	nSi/ SiO_x (3nm)		

3	455C	nSi/SiO _x (5nm)	1.5 nm TiO ₂ plasma	MgF ₂ + Ti
	456C	nSi/SiO _x (3nm)		
4	455D	nSi/SiO _x (5nm)	3.0 nm TiO ₂ plasma	MgF ₂ + Ti
	456D	nSi/SiO _x (3nm)		

Tabella 6: Tempi di vita dei portatori minoritari (*lifetime*, τ) in un wafer di Silicio flat di tipo-n dopo diversi step di processo: passivazione con uno strato di SiO_x da 3 o 5 nm (τ_{ini}); dopo le deposizioni di strati di TiO₂ (τ_{TiO_2}) di diverso spessore (1.5 e 3 nm) via *thermal* o *plasma* ALD; dopo l'evaporazione del contatto elettrico in MgF₂(1nm)/Ti(35nm) e dopo un annealing termico di 10 minuti a 150°C. La label "cut-pre-ann" è usata per indicare che la misura è fatta su un pezzo del campione, tagliato e misurato prima di essere sottoposto all'*annealing*, mentre il pezzo rimanente viene conservato *as-deposited*. Per la misura dei *lifetime*, tutti i substrati hanno uno strato di passivazione da 15 nm sul retro, rimosso in HF solo prima di depositare l'InGa nel dispositivo finale.

Campioni	τ_{ini}	τ_{TiO_2}	$\frac{\Delta\tau}{\tau_{ini}}$	$\tau_{MgF_2/Ti}$	$\frac{\Delta\tau}{\tau_{TiO_2}}$	$\tau_{cut\ pre-ann}$	τ_{ann}	$\frac{\Delta\tau}{\tau_{pre-ann}}$	$\frac{\Delta\tau}{\tau_{ini}}$
	(μ s)	(μ s)	(%)	(μ s)	(%)	(μ s)	(μ s)	(%)	(%)
TiO₂ thermal-ALD									
SiO _x 455A 5nm - TiO₂ 1.5nm th	3881	3980	2.5	1560	-60	1514	1720	14	-55
SiO _x 455B 5nm - TiO₂ 3nm th	3745	2820	-25	1700	-40	1037	1140	10	-69
SiO _x 456A 3nm - TiO₂ 1.5nm th	156	1150	637	440	-61	430	850	98	447
SiO _x 456B 3nm - TiO₂ 3nm th	193	270	40	320	18	427	370	13	91
TiO₂ plasma-ALD									
SiO _x 455C 5nm - TiO₂ 1.5nm pl	2695	1600	-40	1000	37	906	1270	40	-53
SiO _x 455D 5nm - TiO₂ 3nm pl	2351	1360	-42	1350	-0.7	1230	1520	23	-35
SiO _x 456C 3nm - TiO₂ 1.5nm pl	201	50	-75	80	60	71	68	3	-66
SiO _x 456D 3nm - TiO₂ 3nm pl	158	55	-65	280	409	294	166	43	5

In accordo con gli esperimenti precedenti, il TiO₂ termico da 1.5 nm migliora sempre la passivazione e sembra preferibile rispetto al TiO₂ da 3 nm, soprattutto nel caso del SiO_x da 3nm che sembra risentire negativamente del processo termico più lungo. Tuttavia, dopo l'evaporazione del contatto e dell'*annealing* finale, per passivazioni standard da 5 nm le differenze tra 1.5 e 3 nm di TiO₂ non sono critiche e possono rientrare nelle normali variabilità di processo.

I processi ALD plasma sembrano invece avere un effetto sistematicamente dannoso sulla passivazione, specialmente nel caso del SiO_x sottile (3 nm) dove il *lifetime* degrada in modo irreversibile dopo il TiO₂ e non mostra un recupero sufficiente dopo l'*annealing*. Nei campioni con SiO_x da 5 nm l'*annealing* porta invece a un parziale recupero del lifetime che, sebbene degradato, resta comunque intorno a 1.2-1.5 ms.

Dal punto di vista elettrico si continua a osservare un comportamento rettificante in tutti i campioni (Figura 7), con correnti inverse inferiori a 10mA/cm², evidenziando la necessità di una ulteriore ottimizzazione dei materiali per le applicazioni come ETL. Il confronto tra due

processi (a parità di spessore di TiO_2 e SiO_x) (Figura 8) conferma una minore ricombinazione nel caso delle deposizioni termiche, in accordo con i tempi di vita misurati.

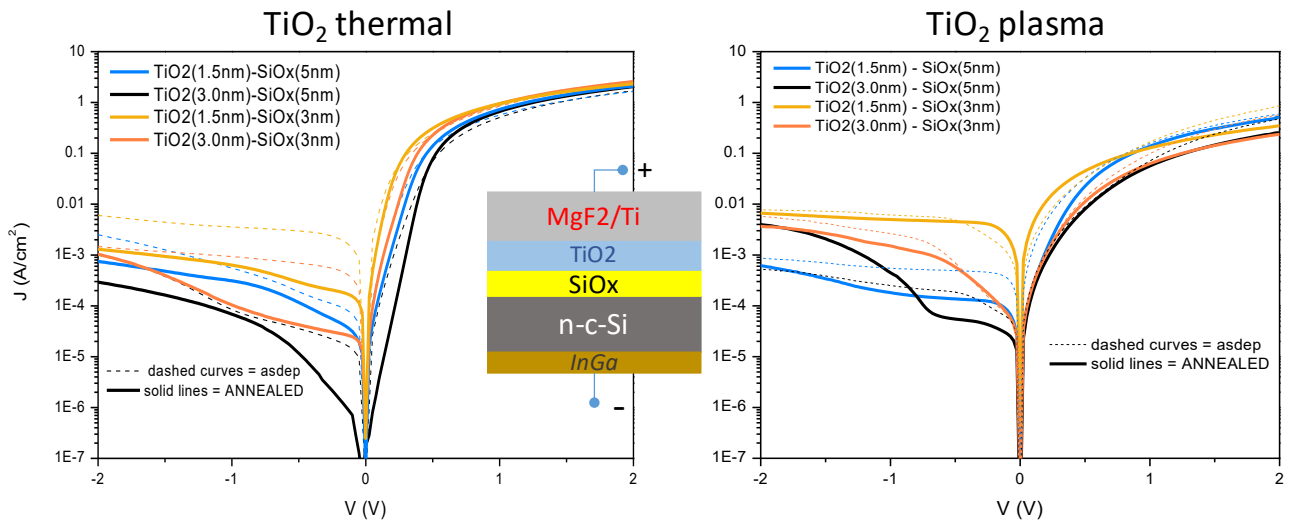


Figura 7: JV di dispositivi con TiO_2 via thermal (sx) e via plasma-ALD (dx), misurati *as-deposited* (dashed curves) e *annealed* (solid lines).

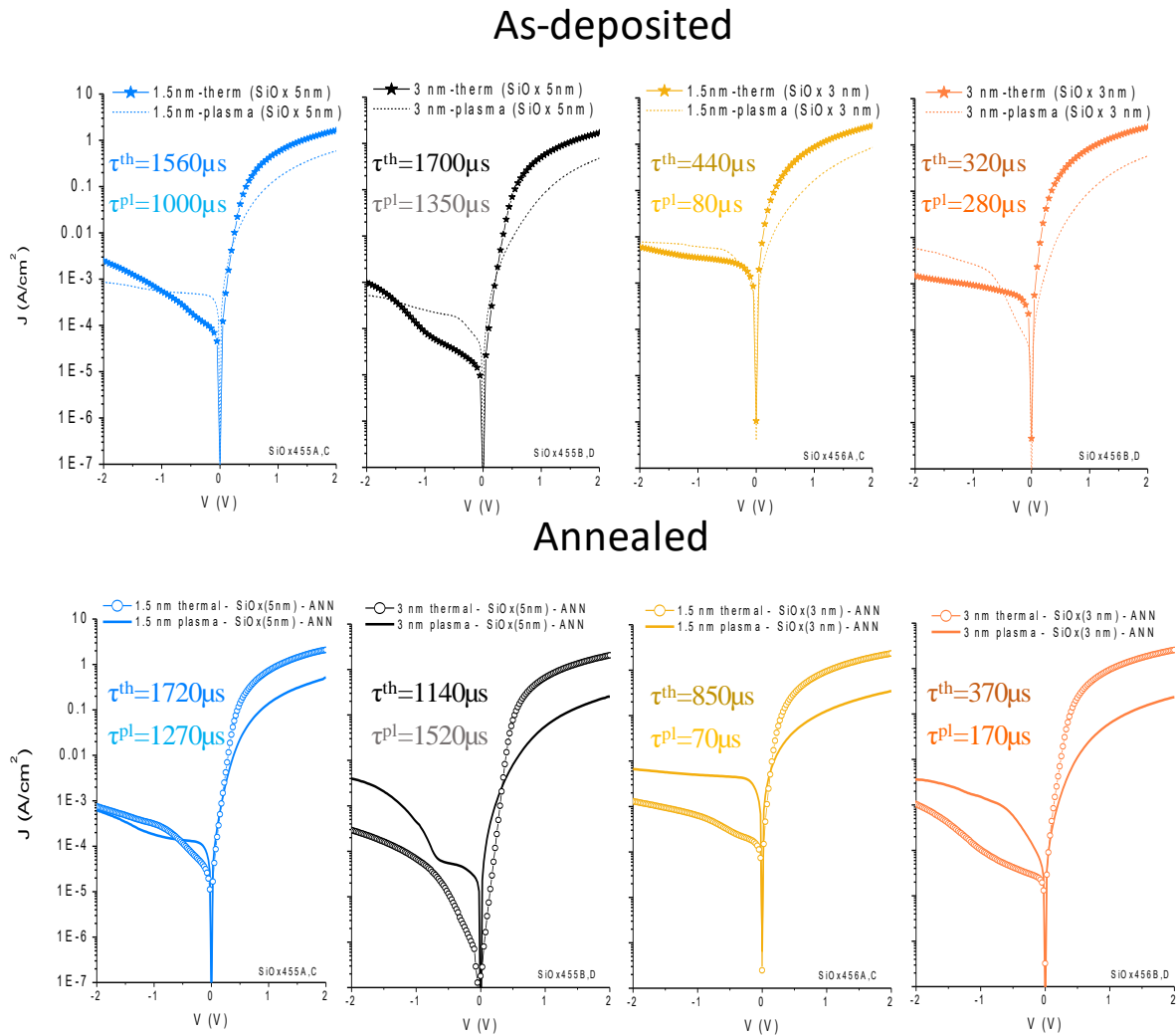


Figura 8: Misure JV dei contatti di base realizzati con TiO₂ di diverso spessore depositato via *thermal ALD* e *plasma ALD* su un wafer di n-c-Si passivato con 5 nm di SiO_x e contatto metallico di MgF₂(1nm)/Ti(40nm). Il contatto posteriore è realizzato con un eutettico di InGa direttamente su wafer di silicio. Le misure sono state effettuate sui dispositivi *as-deposited* (in alto), ovvero subito dopo la deposizione dei contatti, che dopo un *annealing* termico di 10 minuti a 150°C (in basso). Il minore valore della corrente per basse tensioni inverse che si osserva nel caso di TiO₂ termico indica una migliore interfaccia, con una ridotta ricombinazione rispetto ai dispositivi con TiO₂ via plasma, in accordo con i valori di *lifetime* misurati.

7.1.3 Esperimenti su wafer di silicio non passivati

Gli esperimenti sono stati condotti anche su wafer n-c-Si nudi, dove il processo ALD dovrebbe promuovere la formazione di un SiO₂ nativo con proprietà passivanti. Esperimenti preliminari su n-c-Si senza passivazione sul retro sembrano suggerire un effetto benefico del processo termico (*lifetime* in Tabella 7). Le J-V in Figura 9 evidenziano tuttavia un contatto rettificante nel caso dei processi termici, mentre si osserva la formazione di un contatto quasi ohmico con TiO₂ via plasma. Il basso valore del *lifetime* potrebbe tuttavia indicare un contatto di tipo ricombinante. Per gli sviluppi futuri di questa tecnologia sarà necessario ottimizzare i processi per ottenere, insieme a un comportamento ohmico del contatto, un buon livello di passivazione adatto a garantire un'alta efficienza delle celle.

Tabella 7: Lifetime misurati su wafer di n-c-Si con retro non passivato dopo la deposizione del TiO₂, del contatto MgF₂/Ti e dell'*annealing* a 150°C. Nonostante il basso valore del *lifetime* dovuto all'assenza di passivazione sul retro, si osserva un piccolo miglioramento nel caso dei processi termici.

Sample	τ_{ini} (μ s)	τ_{TiO2} (μ s)	$\tau_{MgF2/Ti}$ (μ s)	τ_{ann} (μ s)
nSiA-TiO ₂ therm 1.5 nm	3	21	4	<5
nSiB-TiO ₂ therm 3 nm	3	23	4	<5
nSiC-TiO ₂ plasma 1.5 nm	3	3	4	<5
nSiD-TiO ₂ plasma 3 nm	3	3	4	<5

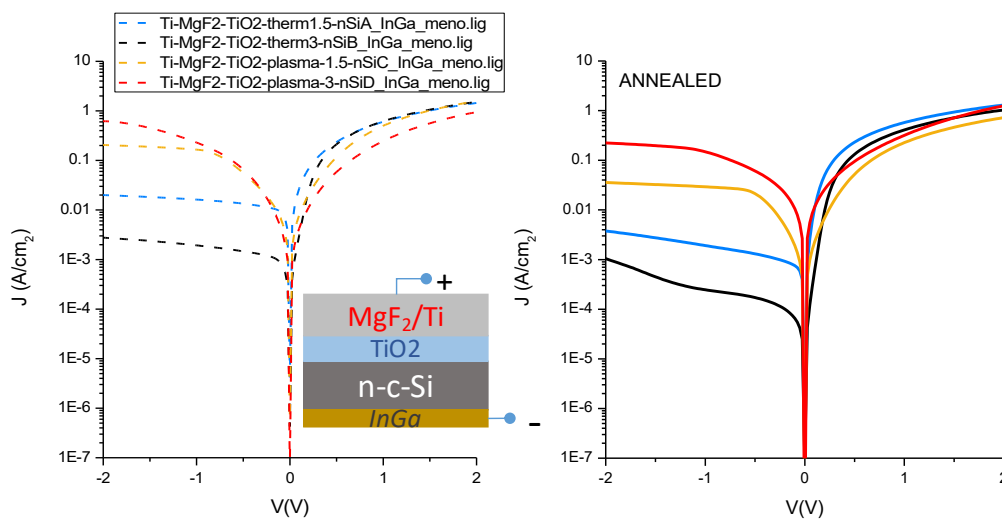


Figura 9: JV dei dispositivi con TiO₂ direttamente su n-c-Si e contatto in MgF₂/Ti, misurati *as-deposited* e dopo *annealing*. Tutti i contatti sono rettificanti con inverse da 3 (TiO₂ da 3 nm) a 20 mA/cm² (TiO₂ da 1.5nm). Nelle strutture con TiO₂ via plasma le correnti sono più alte, da 200 (TiO₂ da 1.5 nm) a 600 mA/cm² (TiO₂ da 3 nm) e restano alte anche dopo *annealing*. Dai grafici in scala lineare (non riportati) si vede un contatto rettificante con S-shape, segno di una barriera indesiderata, ma le correnti sono sufficientemente alte da garantire un buon contatto elettrico.

7.2 Deposizione via ALD di WO_x e test come HTL nelle eterogiunzioni in Si

Per la deposizione via ALD del WO_x si è tentato inizialmente lo sviluppo del processo termico, che tuttavia non ha portato alla deposizione e si è deciso di puntare sul processo *plasma*. Dopo una prima fase di sviluppo del processo, è stata ottimizzata l'omogeneità raggiungendo, su un'area di 4", una deviazione standard di 0.7 nm per uno spessore medio di 14.0 nm.

Sono state eseguite diverse deposizioni (Tabella 8) variando il rapporto (F) tra O₂ e Ar nella miscela che alimenta il plasma, con l'obiettivo di cambiare la concentrazione di vacanze di ossigeno e quindi la conducibilità del materiale. Un altro parametro che è stato esplorato è la temperatura deposizione (Tdep).

Tabella 8: Parametri delle ricette plasma-ALD utilizzate per la deposizione di film di WO_x: flussi di O₂ e Ar utilizzati nella miscela gassosa, rapporto tra i flussi F = O₂/Ar e temperatura di deposizione (T_{dep}).

Nome ricetta plasma ALD	Flusso O ₂ (sccm)	Flusso Ar (sccm)	rapporto tra i flussi F=O ₂ /Ar	T _{dep} (°C)
WO _x plasma F5	250	50	5	100, 200, 300
WO _x plasma F1.25	125	100	1.25	100, 200
WO _x plasma F0.3	60	200	0.3	100, 200, 300

Per i test del materiale nei dispositivi sono stati utilizzati diversi substrati forniti da ENEA: n-c-Si passivato con SiO_x(5 nm), wafer non passivati di tipo n e di tipo p (Figura 10), mentre il vetro borosilicato è stato usato per le caratterizzazioni elettro-ottiche (Figura 11).

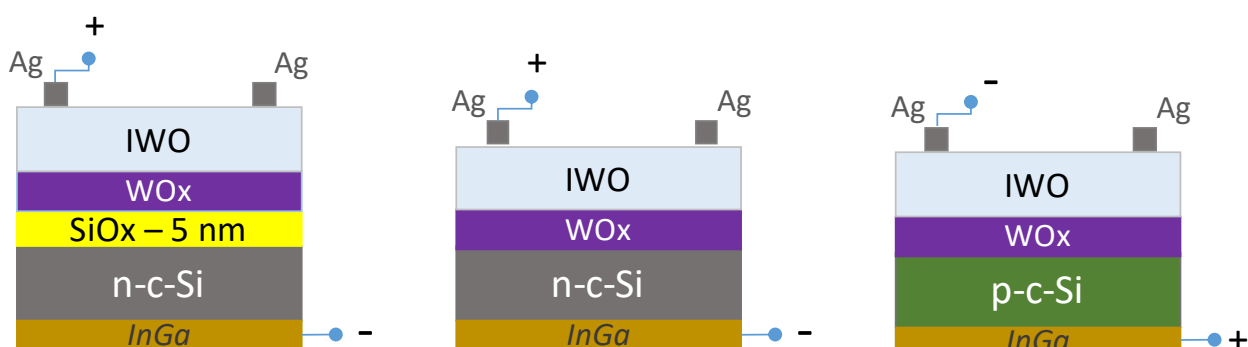


Figura 10: Schema delle strutture realizzate per i test del WO_x come HTL nelle HJ in silicio. Tutti i substrati hanno uno strato di passivazione sul retro che permette la misura dei *lifetime* e che viene rimosso prima della deposizione del InGa (vedi Figura 5). Al fine di proteggere la superficie dei wafer, i substrati privi di passivazione, dopo la pulizia RCA, sono protetti da uno strato di ossido (non passivante) che viene rimosso in HF subito prima dell'inserimento in camera per la deposizione del WO_x. Il contatto frontale è realizzato con uno strato di In-doped Tungsten Oxide (IWO), usato come TCO, depositato per sputtering.

Nelle Si-HJ, il WO_x dovrebbe agire come HTL grazie alla sua elevata affinità elettronica (>5eV). Pertanto, pur essendo un materiale di tipo n, il suo livello di fermi EF(WO_x) è vicino alla banda di valenza del c-Si, inducendo di conseguenza una giunzione p-n su n-c-Si e un contatto *tunnelling* su silicio p.

Tabella 9: Prima serie di deposizioni di WO_x: substrati utilizzati, condizioni di deposizione del WO_x, spessore del film e valori dei *lifetime* misurati sul wafer iniziale (τ_{ini}) e dopo ogni step di processo, ovvero dopo la deposizione del WO_x (τ_{WOx}) e dopo la deposizione del TCO via *sputtering* e successivo *annealing* ($\tau_{IWO-ANN}$) del dispositivo. L'*annealing* è effettuato in azoto, per 10 minuti a 150°C e permette un parziale recupero del *lifetime*, dopo il danneggiamento della passivazione causato dal bombardamento associato al processo di *sputtering*, usato per la deposizione del IWO.

ID Campioni	substrato	Ricetta ALD	$F = \frac{O_2}{Ar}$	T _{dep} (°C)	spessore (nm)	τ_{ini} (μs)	τ_{WOx} (μs)	$\tau_{IWO-ANN}$ (μs)
SiO _x 519 A	nSi	WO _x plasma - F5	5	100	14.3	7	11	7
SiO _x 520_A	pSi					4	7	4

SiO_x 521_A	nSi/SiO _x					1366	460	480
SiO_x 519_B	nSi	WO_x plasma - F1.25	1.25	100	14.7	7	9	7
SiO_x 520_B	pSi					4	6	4
SiO_x 521_B	nSi/SiO _x					1193	321	905
SiO_x 519_C	nSi	WO_x plasma - F0.3	0.3	100	13.1	7	11	7
SiO_x 520_C	pSi					4	5	4
SiO_x 521_C	nSi/SiO _x					1380	258	923
SiO_x 524_A	nSi	WO_x plasma - F5	5	200	15.1	7	8	7
SiO_x 523_A	pSi					4	4	4
SiO_x 522_A	nSi/SiO _x					1788	1140	576
SiO_x 524_B	nSi	WO_x plasma - F1.25	1.25	200	13.7	7	8	7
SiO_x 523_B	pSi					4	4	4
SiO_x 522_B	nSi/SiO _x					1790	781	514
SiO_x 524_C	nSi	WO_x plasma - F0.3	0.3	200	12.8	7	8	7
SiO_x 523_C	pSi					4	4	4
SiO_x 522_C	nSi/SiO _x					2100	947	611

I tempi di vita dei portatori minoritari, misurati dopo ogni *step* di processo (Tabella 9), mostrano un notevole degrado della passivazione dopo la deposizione del WO_x (soprattutto per T_{dep}=100°C), e anche dopo la deposizione del TCO e il successivo *annealing*, il *lifetime* finale resta comunque significativamente più basso rispetto al valore iniziale. Sui substrati senza SiO_x non si osserva alcun effetto di passivazione promosso dal processo ALD, evidenziando la necessità di future ottimizzazioni.

Le caratteristiche JV sono state misurate prima e dopo un *annealing* termico (10 min. a 150°C) su tutti i dispositivi, valutando l'effetto dei parametri di processo, F e T_{dep}, sui vari substrati. La Figura 12 mostra, come esempio, il tipo di analisi che è stata fatta per ogni campione, mentre in Figura 13 è riportato il confronto di tutti i risultati. I parametri fotovoltaici di tutti i dispositivi sono riportati in Tabella 10.

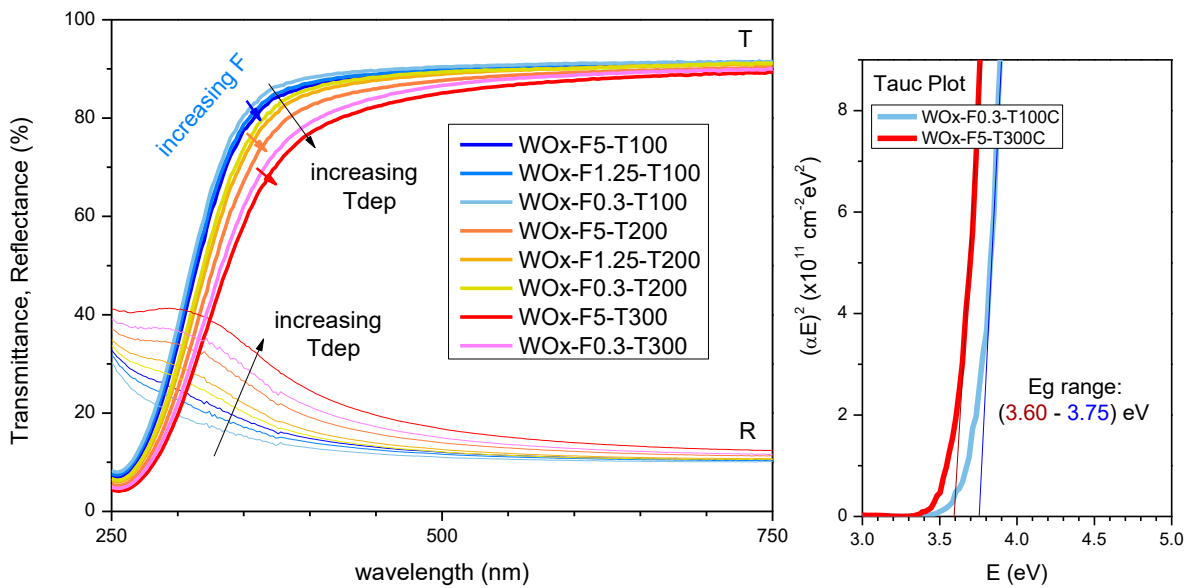


Figura 11: Caratterizzazione ottica di film di WO_x da 14 nm, depositati su vetro via plasma ALD a temperature di deposizione crescenti (100, 200, 300°C) e con diversi rapporti dei flussi dei gas $F=O_2/Ar$ (5, 1.25 e 0.3). Il trend che si osserva sia nella T che nella R suggerisce una variazione progressiva delle proprietà micrstrutturali del film. Dal Tauc Plot a sinistra si ricava una bandgap ottica variabile tra 3.6 e 3.75 eV.

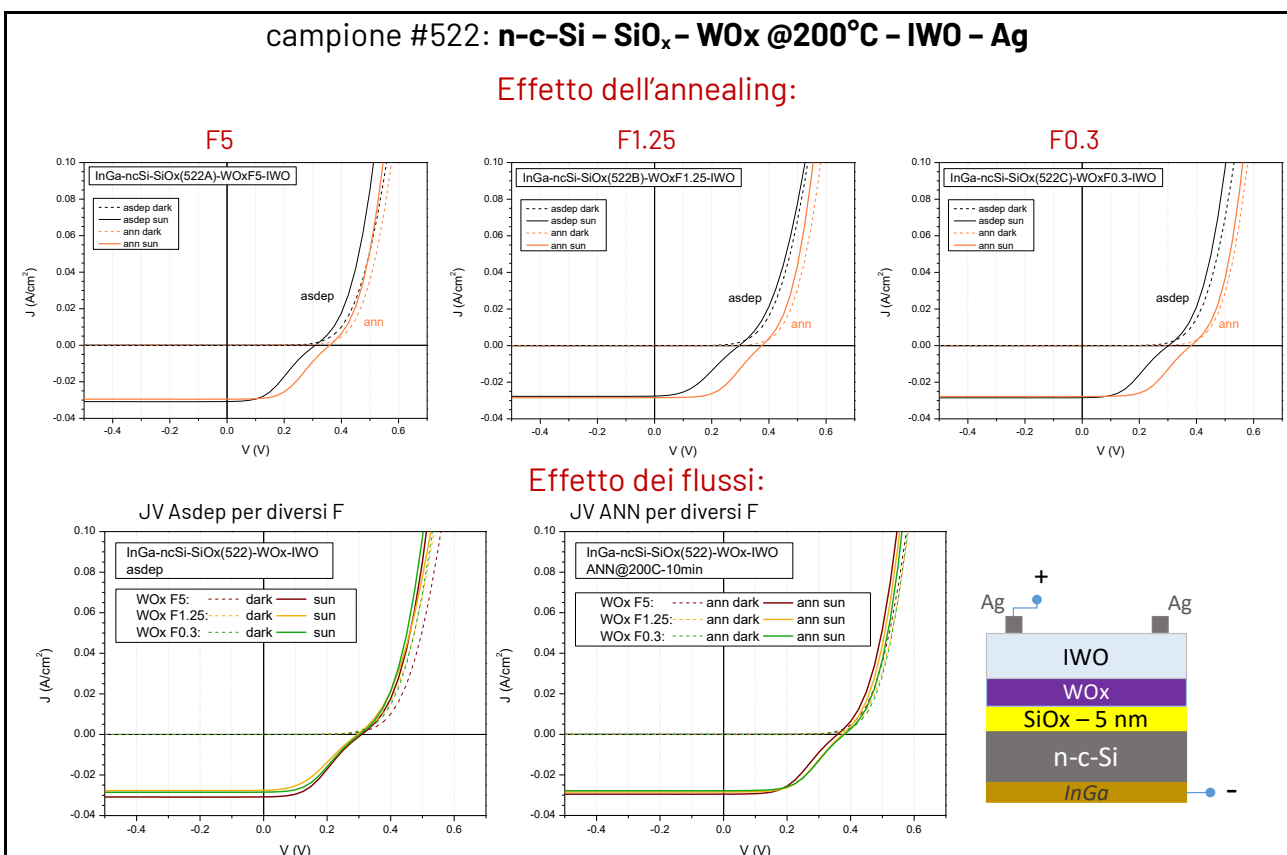
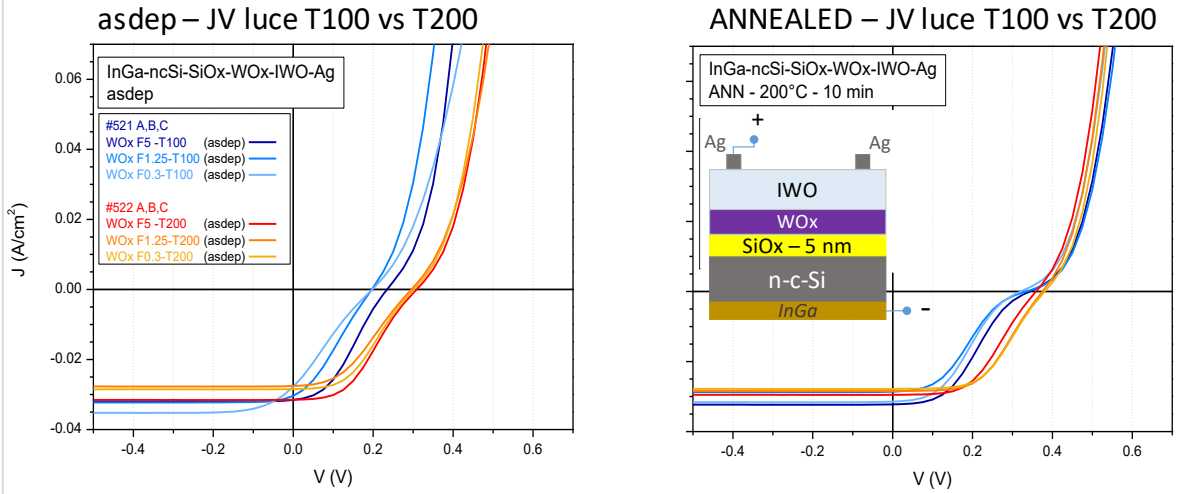


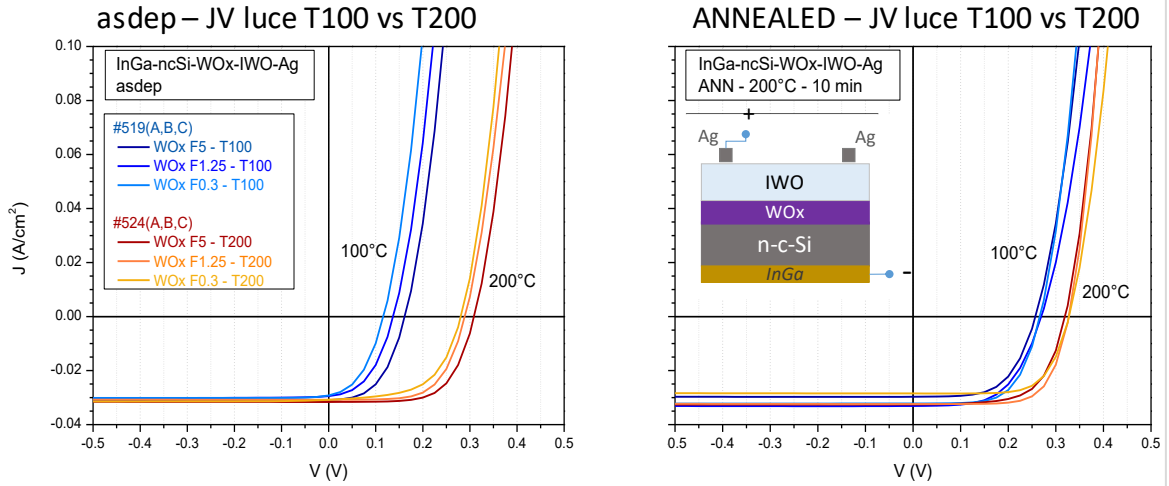
Figura 12: Analisi delle caratteristiche JV di una struttura a eterogiunzione su silicio cristallino di tipo n con strato di passivazione in SiO_x (5nm), HTL in WO_x depositato via plasma-ALD a 200°C e contatto frontale in IWO/Ag (schema nell'inset). Una analisi analoga è stata ripetuta sui campioni senza passivazione, prodotti su wafer di tipo n e di tipo p, per deposizioni di WO_x a 100°C e a 200°C.

CONFRONTO DEI RISULTATI a 100°C e a 200°C

n-c-Si passivato: n-c-Si/SiO_x/WO_x/IWO-Ag



n-c-Si non passivato: n-c-Si/WO_x/IWO-Ag



p-c-Si non passivato: p-c-Si/WO_x/IWO-Ag

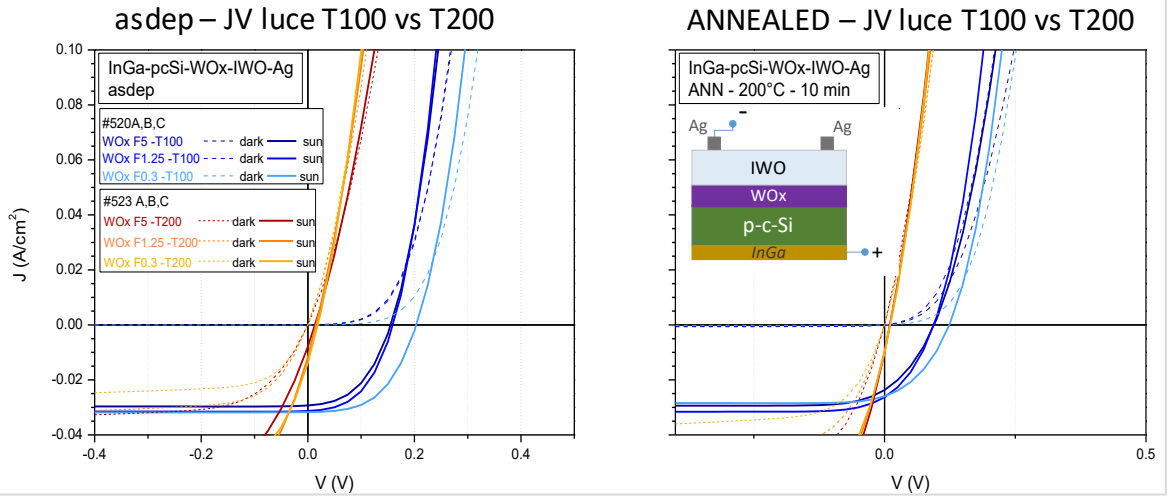


Figura 13: Confronto delle caratteristiche JV di strutture a HJ su n-c-Si/SiO_x (in alto), n-c-Si (centrale) e p-c-Si (in basso), con HTL in WO_x depositato via plasma ALD a 100°C e a 200°C con diversi rapporti dei gas F=O₂/Ar e contatto frontale in IWO/Ag. I risultati suggeriscono un aumento della WF del WO_x al crescere di Tdep: aumenta la Voc su n-c-Si e diminuisce la barriera con il p-c-Si (migliora il contatto ohmico). Lo stesso trend si osserva con l'annealing. L'effetto dei flussi non è sempre evidente o univoco, in ogni caso il rapporto O₂/Ar non influenza drasticamente le proprietà dei dispositivi.

I risultati principali possono essere riassunti nei seguenti punti.

Eterogiunzioni su wafer di tipo-n (n-c-Si / SiO_x / WO_x e n-c-Si/WO_x):

- Tutte le giunzioni su silicio di tipo n mostrano un effetto fotovoltaico.
- Su wafer passivati, le curve JV mostrano una evidente *S-shape*, indicativa di una barriera indesiderata, non presente su wafer non passivati e quindi legata probabilmente all'interfaccia con il SiO_x
- Le prestazioni delle celle migliorano sia con l'aumento di Tdep che dopo l'*annealing*, suggerendo un aumento della WF del WO_x e di conseguenza un maggiore svuotamento del n-c-Si all'interfaccia (che si traduce in un aumento della Voc nella giunzione p-n indotta).
- Nei dispositivi *asdep* le prestazioni migliorano all'aumentare del rapporto F (O₂/Ar), ma non si osserva un trend chiaro dopo l'*annealing*. L'effetto di F non sembra comunque critico.
- L'efficienza massima è 5.5% su n-c-Si/SiO_x e 7.5% su n-c-Si.
- Le prestazioni sono limitate dalle basse Voc (< 380 mV su n-c-Si/SiO_x e < 330 su n-c-Si), dovute alla passivazione scadente e dal basso FF nei dispositivi su SiO_x (*S-shape*).

Eterogiunzioni su wafer di tipo-p (p-c-Si / WO_x)

- Per Tdep=100°C, il contatto non è ohmico, ma si osserva una Voc sotto luce che suggerisce una WF del WO_x troppo bassa rispetto a quella del p-c-Si, probabilmente a causa di una bassa affinità elettronica del WO_x. Si potrebbe anche ipotizzare un WO_x (di tipo n) molto sottostechiometrico, quindi con EF(WO_x) vicino alla banda di conduzione, ma questo porterebbe a una conducibilità elevata del materiale, in contrasto con le misure elettriche, (che hanno rivelato $\rho > 10^7$ ohm cm).
- Dopo l'*annealing* la Voc si riduce e alzando Tdep a 200°C il contatto diventa quasi ohmico, indicando un aumento della WF del WO_x, coerente con quanto osservato su n-c-Si (dove invece la Voc aumenta).

Tabella 10: parametri fotovoltaici delle celle in eterogiunzione su wafer di silicio di tipo n passivato con 5 nm di SiO_x (n-s-Si/SiO_x) e su wafer n-c-Si senza passivazione, con WO_x depositato via plasma ALD con diverse condizioni di processo. Tutti i dispositivi sono misurati as-deposited (*asdep*) e dopo un *annealing* termico di 10 min 150°C (ANN).

cella	CELLE SU n-c-Si/SiO _x : struttura		Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	A (cm ²)
521A	n-c-Si-SiO _x -WO _x F5- T100 -IWO-Ag	asdep	235	31.47	37.0	2.73	0.18
521B	n-c-Si-SiO _x -WO _x F1.25- T100 -IWO-Ag	asdep	197	30.10	29.6	1.75	0.20
521C	n-c-Si-SiO _x -WO _x F0.3- T100 -IWO-Ag	asdep	198	27.48	23.6	1.28	0.39
521A	n-c-Si-SiO _x -WO _x F5- T100 -IWO-Ag	ANN	341	32.19	37.39	4.16	0.30
521B	n-c-Si-SiO _x -WO _x F1.25 T100 -IWO-Ag	ANN	332	28.57	34.4	3.27	0.20
521C	n-c-Si-SiO _x -WO _x F0.3 T100 -IWO-Ag	ANN	319	31.41	36.3	3.63	0.21
	@200°C						
522A	n-c-Si-SiO _x -WO _x F5- T200 -IWO-Ag	asdep	309	30.79	41.3	3.92	0.29
522B	n-c-Si-SiO _x -WO _x F1.25- T200 -IWO-Ag	asdep	296	27.54	39.3	3.20	0.29
522C	n-c-Si-SiO _x -WO _x F0.3- T200 -IWO-Ag	asdep	302	28.44	42.5	3.65	0.26
522A	n-c-Si-SiO _x -WO _x F5- T200 -IWO-Ag	ANN	359	29.5	49.1	5.20	0.26
522B	n-c-Si-SiO _x -WO _x F1.25- T200 -IWO-Ag	ANN	376	28.40	52.0	5.55	0.20

522C	n-c-Si-SiO _x -WO _x F0.3- T200 -IWO-Ag	ANN	381	27.81	52.5	5.55	0.20
------	--	-----	-----	-------	------	------	------

cella	CELLE SU n-c-Si : struttura		Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	A (cm ²)
519A	n-c-Si-WO _x F5- T100 -IWO-Ag	asdep	165	30.92	51.0	2.60	0.206
519B	n-c-Si-WO _x F1.25- T100 -IWO-Ag	asdep	140	29.34	46.8	1.92	0.2
519C	n-c-Si-WO _x F0.3- T100 -IWO-Ag	asdep	118	28.97	44.8	1.53	0.29
519A	n-c-Si-WO _x F5- T100 -IWO-Ag	ANN	261	29.70	60.1	4.65	0.214
519B	n-c-Si-WO _x F1.25- T100 -IWO-Ag	ANN	270	33.10	57.8	5.17	0.25
519C	n-c-Si-WO _x F0.3- T100 -IWO-Ag	ANN	269	32.17	63.9	5.52	0.19
	@200°C						
524A	n-c-Si-WO _x F5- T200 -IWO-Ag	asdep	312	31.6	65.4	6.45	0.21
524B	n-c-Si-WO _x F1.25- T200 -IWO-Ag	asdep	292	30.8	64.2	5.77	0.22
524C	n-c-Si-WO _x F0.3- T200 -IWO-Ag	asdep	284	30.8	57.6	5.03	0.17
524A	n-c-Si-WO _x F5- T200 -IWO-Ag	ANN	321	32.54	65.0	6.78	0.13
524B	n-c-Si-WO _x F1.25- T200 -IWO-Ag	ANN	330	32.37	69.9	7.47	0.13
524C	n-c-Si-WO _x F0.3- T200 -IWO-Ag	ANN	331	28.45	68.8	6.47	0.21

Sulla base di questi risultati si è deciso di provare ad aumentare la temperatura di deposizione a 300°C (Tabella 11 e Tabella 12). Il confronto tra risultati alle diverse Tdep (esempio in Figura 14, per F=5) mostra che questa temperatura danneggia l'interfaccia con il SiO_x peggiorando la S-shape (e il FF), mentre senza passivazione si conferma l'aumento della Voc su n-c-Si e un contatto quasi ohmico su p-c-Si, senza tuttavia miglioramenti significativi rispetto a Tdep 200°C (efficienze massime intorno a 7.5% sia a 200°C che a 300°C). Ulteriori sviluppi mireranno all'ottimizzazione delle condizioni di deposizione del WO_x per migliorare la passivazione dei wafer di silicio e le proprietà elettriche del materiale per ottimizzare l'allineamento di banda nelle HJ.

Tabella 11: Seconda serie di deposizioni di WO_x a Tdep=300°C su n-c-Si/SiO_x, n-c-Si e p-c-Si. Per ogni deposizione sono riportati: i substrati utilizzati, le condizioni di deposizione del WO_x, lo spessore del film e i valori dei *lifetime* misurati sul wafer iniziale (τ_{ini}) e dopo ogni step di processo, ovvero dopo la deposizione del WO_x (τ_{WOx}) e dopo la deposizione del TCO via *sputtering* e successivo *annealing* ($\tau_{IWO-ANN}$) del dispositivo 150°C per 10 minuti in atmosfera di azoto.

ID Campioni	substrato	Ricetta ALD	$F = \frac{O_2}{Ar}$	T_dep (°C)	spessore (nm)	τ_{ini} (μs)	τ_{WOx} (μs)	$\tau_{IWO-ANN}$ (μs)
SiO _x 519_D	nSi	WO _x plasma F5	5	300	15.5	7	10	7
SiO _x 520_D	pSi					4	7	4
SiO _x 521_D	nSi/SiO _x					1556	855	350
SiO _x 524_D	nSi	WO _x plasma F0.3	0.3	300	12.6	7	13	7
SiO _x 523_D	pSi					4	6	4
SiO _x 522_D	nSi/SiO _x					2105	1106	380

Tabella 12: Parametri fotovoltaici delle celle in eterogiunzione con HTL in WO_x depositato a 300°C su n-s-Si/SiO_x e su n-c-Si senza passivazione, con diverse condizioni di plasma (F5 e F0.3). Tutti i dispositivi sono misurati *as-deposited* (*asdep*) e dopo un *annealing* termico di 10 min 150°C (ANN).

cella	CELLE SU n-c-Si/SiO _x : struttura		Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	A (cm ²)
522D	n-c-Si-SiO _x -WO _x F5-T300-IWO-Ag	asdep	270	25.57	21.2	1.46	0.26
521D	n-c-Si-SiO _x -WO _x F0.3-T300-IWO-Ag	asdep	261	23.13	15.4	0.93	0.24
522D	n-c-Si-SiO _x -WO _x F5-T300-IWO-Ag	ANN	302	25.61	17.3	1.33	0.32
521D	n-c-Si-SiO _x -WO _x F0.3-T300-IWO-Ag	ANN	290	25.39	16.9	1.24	0.27
cella	CELLE SU n-c-Si: struttura		Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	A (cm ²)
524D	n-c-Si-WO _x F5-T300-IWO-Ag	asdep	345	28.66	66.0	6.53	0.36
519D	n-c-Si-WO _x F0.3-T300-IWO-Ag	asdep	338	29.56	65.6	6.55	0.411
524D	n-c-Si-WO _x F5-T300-IWO-Ag	ANN	344	31.85	67.4	7.38	0.23
519D	n-c-Si-WO _x F0.3-T300-IWO-Ag	ANN	299	25.42	64.1	4.87	0.28

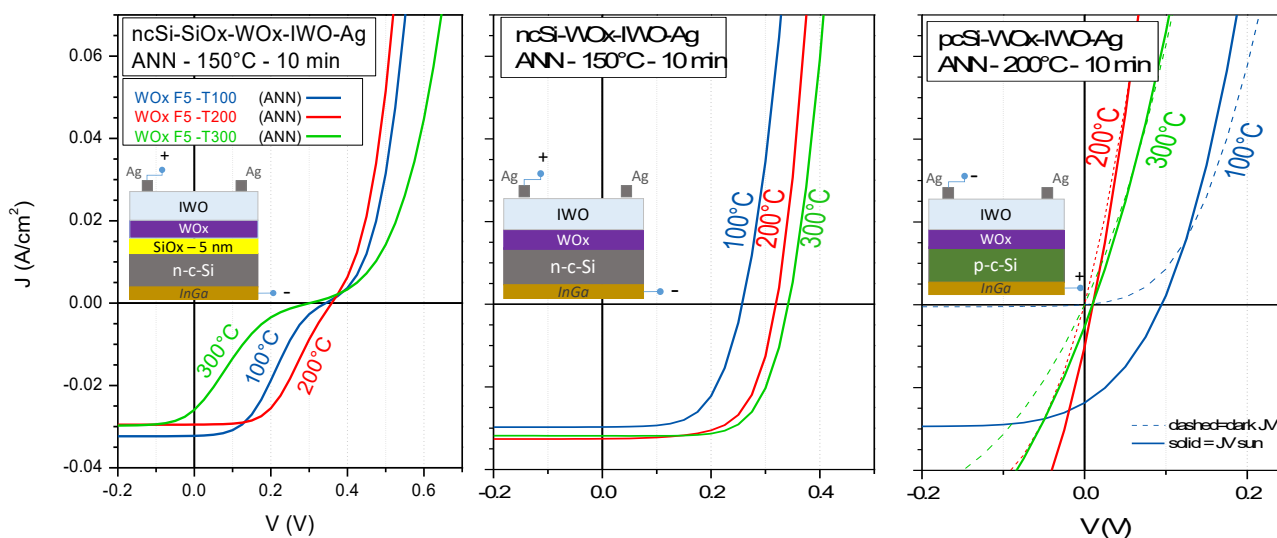


Figura 14: Confronto tra le caratteristiche JV misurate in eterogiunzioni con WO_x depositato via plasma ALD con rapporto dei flussi (F) O₂/Ar = 5 a 100, 200 e 300°C su n-c-Si passivato con 5 nm di SiO_x (sx), n-c-Si (centro) e p-c-Si (dx), tutti sottoposti ad un annealing termico di 10 minuti a 150°C. Risultati simili si osservano per F=0.3.

REFERENCE:

- [1] James Bullock et al., "Stable Dopant-Free Asymmetric Heterocontact Silicon Solar Cells with Efficiencies above 20%", ACS Energy Lett. 2018, 3, 508–513
- [2] Xinbo Yang et al., "Industrially feasible, dopant-free, carrier-selective contacts for high-efficiency silicon solar cells", Prog. Photovolt: Res. Appl. 2017; 25:896–904
- [3] Xinbo Yang et al., "Silicon heterojunction solar cells with electron selective TiO_x contact", Solar Energy Materials & Solar Cells 150 (2016) 32–38

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

9 Pubblicazioni scientifiche

10 Eventi di disseminazione