



Ricerca di Sistema elettrico

## Celle solari ad eterogiunzione su wafer in silicio di tipo p

M. Della Noce, L.V. Mercaldo, E. Bobeico, I. Usatii, L. Lancellotti,  
L. Verdoliva, M. Izzi, L. Serenelli, M. Tucci, P. Delli Veneri

## CELLE SOLARI AD ETEROGIUNZIONE SU WAFER TESTURIZZATO IN SILICIO DI TIPO P

M. Della Noce, L.V. Mercaldo, E. Bobeico, L. Lancellotti, L. Verdoliva, M. Izzi, L. Serenelli, M. Tucci,  
P. Delli Veneri (ENEA)

I. Usatii (Università del Sannio, Dipartimento di Ingegneria Divisione Optoelettronica)

Settembre 2016

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA


Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si - Ottimizzazione degli strati di silicio e trasferimento dei processi su wafer testurizzati

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 OTTIMIZZAZIONE DEGLI STRATI SOTTILI IN SILICIO .....	6
2.2 CELLE SOLARI SU WAFER FLAT E TESTURIZZATO .....	14
2.3 OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO CHIMICO DI TESTURIZZAZIONE.....	22
3 CONCLUSIONI.....	25
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	25
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	26

## Sommario

Il presente rapporto tecnico descrive le attività sperimentali svolte per migliorare alcuni processi di fabbricazione di una cella fotovoltaica ad eterogiunzione in silicio, con l'obiettivo di realizzare dispositivi con tensione a circuito aperto di almeno 700 mV e Fill Factor superiore al 73%.

L'introduzione (capitolo 1) inquadra e definisce la problematica affrontata, motivando l'attività sperimentale condotta al fine di analizzare e migliorare la struttura a film sottili in silicio. Il capitolo 2 è dedicato alla descrizione delle attività svolte ed ai risultati. Nel paragrafo 2.1 sono mostrati e commentati i risultati sperimentali, ottenuti con strutture di test atte a valutare il livello di passivazione di wafer di silicio cristallino di tipo p con superficie liscia, in funzione dell'insieme dei processi di deposizione dei vari strati sottili costituenti la cella solare ad eterogiunzione. Sulla base di tali risultati sono stati realizzati diversi dispositivi fotovoltaici, descritti nel paragrafo 2.2, pervenendo ad una configurazione ottimale che ha permesso di ottenere una cella solare ad eterogiunzione su wafer flat con efficienza su area attiva del 19.8 %. La sperimentazione su wafer testurizzato, condotta a valle dell'ottimizzazione dei processi chimici di testurizzazione descritti nel paragrafo 2.3, non ha potuto completarsi a causa di imprevisti malfunzionamenti degli impianti di deposizione, ma ha comunque fornito indicazioni utili grazie alla realizzazione di una cella solare ad eterogiunzione con un layer innovativo in ossido di molibdeno, con il quale si è ottenuta un'interessante efficienza di dispositivo del 18.1%. Nelle conclusioni del cap.3 vengono infine discussi i risultati ottenuti e viene tracciato il percorso da seguire per la realizzazione ottimale di dispositivi ad eterogiunzione su wafer testurizzato.

## 1 Introduzione

La struttura ad eterogiunzione (Silicon Hetero Junction, SHJ) in silicio amorfo/cristallino (a-Si/c-Si), comunemente composta da un wafer di silicio cristallino interposto tra sottili layer amorfi sia intrinseci che drogati, consente di ottenere dispositivi fotovoltaici ad alta efficienza [1]. Il record attuale del 25.6% di efficienza [2] è stato ottenuto con una cella solare SHJ basata su di un wafer di c-Si di tipo n (n-c-Si), piuttosto che di tipo p (p-c-Si). Una possibile spiegazione è da attribuire a fenomeni differenti tra SHJ basate su wafer di tipo n e p, legati alle differenti asimmetrie dei cosiddetti band offset ed alle differenti sezioni d'urto (capture cross-section) per gli stati di difetto alle interfacce [3]. Vi è comunque un forte interesse nel migliorare anche l'efficienza di dispositivi SHJ basati su wafer di tipo p, vista la loro maggiore diffusione in quanto largamente utilizzati nella produzione industriale di celle solari convenzionali in silicio, strutturate cioè con emitter ottenuto per diffusione termica.

La possibilità di raggiungere elevate efficienze di conversione per una cella solare SHJ è fortemente legata alla elevata tensione a circuito aperto (Voc), oltre 700 mV, potenzialmente ottenibile grazie alla struttura delle bande energetiche all'interfaccia a-Si/c-Si. La tensione Voc è però inficiata dalla presenza di stati di difetto superficiali all'interfaccia, consistenti soprattutto nei legami insaturi alla superficie del wafer di c-Si (dangling bonds) che agiscono come centri di ricombinazione per le cariche fotogenerate. Una comune soluzione al problema consiste nell'inserimento di un sottilissimo strato di silicio amorfo intrinseco tra il c-Si ed i layer drogati, necessari alla formazione della giunzione p/n e del back surface field (BSF), la cui funzione è quella passivare la superficie del wafer di c-Si saturando i dangling-bonds [4]. I layer intrinseci e drogati sono comunemente cresciuti a film sottile con tecnologia PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), deponendo sequenzialmente i vari strati formando uno stack. Il processo stesso di deposizione di uno stack può intervenire sull'efficacia della passivazione attuata dal layer intrinseco, inficiandola con la creazione di ulteriori stati di difetto all'interfaccia o migliorandola con una post-idrogenazione potenzialmente ottenibile con processi di deposizione ottenuti con elevata diluizione di gas tecnici in idrogeno. Un fattore chiave per il processo di ottimizzazione di una cella solare SHJ risulta quindi nel miglioramento degli stack dei layer intrinseco-drogato in termini di passivazione del wafer di c-Si al fine di ottenere elevati valori di Voc.

Un dispositivo fotovoltaico SHJ comprende anche elettrodi appropriati per la raccolta esterna delle cariche fotogenerate, tipicamente costituiti da una sovrapposizione di layer sottili di ossido conduttivo trasparente (TCO) e metallo. La scelta del materiale costituente il TCO e/o il metallo deve tener conto anche delle caratteristiche opto elettroniche del layer drogato sul quale viene depositato, soprattutto in termini di differenze di funzione lavoro (Work Function, WF), al fine di evitare un deterioramento in termini di Fill Factor (FF) della curva caratteristica tensione-corrente sotto illuminazione della cella solare [5]. In alternativa, per un tipo di materiale utilizzato per realizzare il contatto elettrico, si può scegliere il layer drogato dalle caratteristiche opto-elettroniche opportune. In tal senso la tecnologia di deposizione per PECVD viene in aiuto in quanto permette di realizzare film sottili drogati in silicio con bandgap e drogaggio variabili intervenendo sulla struttura stessa del materiale, come ad esempio nel caso di film a struttura micro/nano-cristallina ( $\mu\text{c-Si}$ ) o a fase mista con ossido di silicio ( $\mu\text{c-SiOx}$ ). I materiali microcristallini in particolare consentono una maggiore efficienza nel drogaggio, consentendo la possibilità di contenere eventuali problemi di contatto non ohmico con il layer di TCO sovrastante, ed inoltre offrono un minore assorbimento di luce nella regione blu-verde dello spettro, rispetto al silicio amorfo, e sono quindi anche adatti come layer frontali per contenere l'assorbimento parassita della radiazione incidente. Resta infine da considerare che la superficie del wafer di c-Si, soprattutto quella frontale, va opportunamente testurizzata per minimizzare la riflessione della radiazione incidente e per aumentare il cammino ottico all'interno del wafer assorbitore grazie allo scattering della luce, permettendo in tal modo di aumentare la densità di corrente fotogenerata e quindi l'efficienza del dispositivo. La deposizione di film estremamente sottili sulla superficie testurizzata può però comportare delle criticità legate ad esempio ad una crescita non conformale o a variazioni delle proprietà opto-elettroniche dei film in silicio e/o del TCO.

Nel presente rapporto tecnico è descritta l'attività di ricerca che è stata condotta per ottimizzare gli stack di film sottili in silicio in termini di passivazione della superficie flat di un wafer p-c-Si, realizzando al contempo dispositivi fotovoltaici per valutarne le prestazioni. È stato inoltre condotto uno studio sulla testurizzazione ottimale del p-c-Si sul quale si sono poi esportati i processi di deposizione ottimizzati per superfici flat, ottenendo quindi importanti indicazioni sulle criticità che emergono dalla deposizione di film sottili su superfici testurizzate. La fase sperimentale è proceduta per step successivi, valutando l'efficacia della passivazione su campioni basati su wafer p-c-Si flat a struttura simmetrica, ottenuti con differenti layer drogati di tipo p (p-layer) ed n (n-layer) e successivamente terminati con uno strato sottile di ossido di zinco drogato alluminio (ZnO:Al, AZO) utilizzato come TCO nel dispositivo finale. In particolare sono stati utilizzati due materiali di tipo p, amorfo (p-a-Si:H) e microcristallino (p- $\mu$ c-Si:H), mentre per i layer drogati di tipo n ci si è serviti di materiali microcristallino (n- $\mu$ c-Si:H) ed a fase mista con ossido di silicio (n- $\mu$ c-SiOx:H). Tale fase di sperimentazione iniziale e la successiva realizzazione di celle solari SHJ hanno evidenziato la necessità di ottimizzare lo stack di layer intrinseco/drogato/TCO nella sua interezza. Il conseguente studio su dispositivi basati su wafer testurizzati ha mostrato soprattutto la difficoltà nella creazione del BSF ad opera del layer in silicio drogato di tipo p, probabilmente dovuta a deposizione per PECVD non conforme. Tale problema è stato affrontato anche con un approccio alternativo, sostituendo cioè il layer in silicio di tipo p con un ossido di molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) ottenendo interessanti risultati in termini di efficienza e FF del dispositivo fotovoltaico finale.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Ottimizzazione degli strati sottili in silicio

#### **Layer intrinseco**

L'ottimizzazione del processo di deposizione per PECVD del silicio amorfo è stata oggetto di studio nelle precedenti annualità, dove in particolare si sono sperimentate diverse condizioni di processo, tra le quali la frequenza di eccitazione del plasma ed il rapporto tra i flussi dei gas tecnici necessari, ovvero silano ( $\text{SiH}_4$ ) ed idrogeno ( $\text{H}_2$ ). La sperimentazione fu condotta tenendo presente che le proprietà passivanti del a-Si:H risultano ottimali in corrispondenza di un rapporto di flussi di gas per il quale si è in prossimità della regione di transizione amorfo/microcristallino del film di silicio in crescita [6]. Qui si è svolta una fase iniziale di calibrazione e check dell'impianto di deposizione PECVD multicamera (MVSystems Inc.) testando la qualità della passivazione di layer intrinseci in a-Si:H depositati con spessore di circa 5 nm su entrambe le superfici di un wafer p-c-Si (FZ, <100>, 3.5  $\Omega\text{cm}$ , spessore 270  $\mu\text{m}$ ) variando il rapporto di flussi  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  e tenendo fissi: la somma dei flussi a 20 sccm, pressione di processo di 400 mTorr, temperatura  $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ , densità di potenza del segnale RF di 15  $\text{mW}/\text{cm}^2$  e frequenza standard di eccitazione del plasma (13.56 MHz). Lo spessore del film ultrasottile in a-Si:H è stato valutato mediante ellissometria spettroscopica ad angolo variabile (VASE, J.A. Wollam Co.). I campioni sono stati successivamente sottoposti ad un processo termico (annealing) a 180  $^\circ\text{C}$  per due ore in vuoto, procedura per la quale è noto che la passivazione migliori [7]. L'efficacia della passivazione viene valutata con la tecnica Quasi Steady State Photo-Conductance Decay (QSSPCD) (Sinton Consulting, WCT-100), che misura il tempo di vita media efficace dei portatori minoritari (lifetime,  $\tau_{\text{eff}}$ ) fotogenerati all'interno del wafer di c-Si dove entrambe le superfici sono passivate con deposizione del sottile layer in esame.

Il grafico in fig. 1 riporta l'andamento di  $\tau_{\text{eff}}$  valutato ad un livello di iniezione convenzionale di  $4 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$  in funzione della diluizione del silano in idrogeno. Il risultato migliore è in corrispondenza del rapporto  $\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 3.5/16.5$  per il quale  $\tau_{\text{eff}} \sim 800\text{ }\mu\text{s}$ , in linea con quanto riscontrato nella precedente annualità.

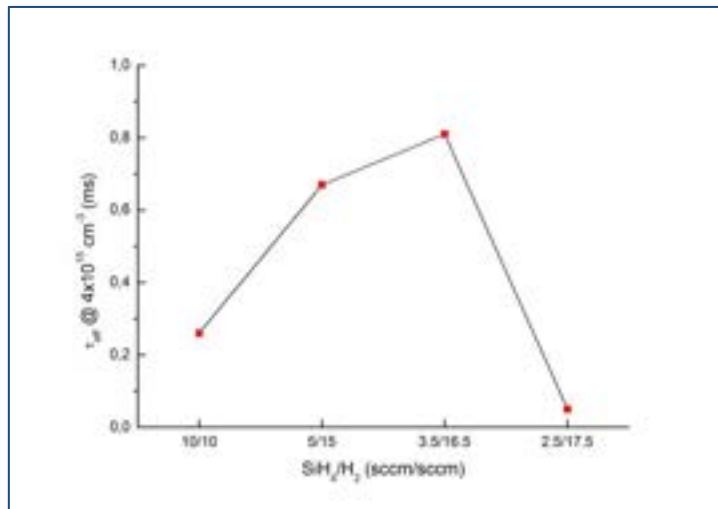


Fig. 1 –  $\tau_{eff}$  di un wafer p-c-Si passivato con a-Si:H per differenti rapporti di flussi SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>

### **Layer drogati**

La scelta dei materiali da utilizzare come layer drogati in una cella solare in silicio ad eterogiunzione è vincolata da diversi requisiti opto-elettronici interconnessi tra loro. Nel nostro caso ad esempio, dove l'architettura del dispositivo fotovoltaico prevede un emitter frontale realizzato con un sottile n-layer, bisogna tener conto dell'assorbimento parassita della radiazione incidente da parte dell'emitter. Per contenere questo inevitabile fenomeno si può all'occorrenza scegliere un materiale in silicio con grande bandgap, quale il n- $\mu$ c-SiOx:H, oppure un materiale con bandgap minore ma con basso coefficiente di assorbimento come il n- $\mu$ c-Si:H. I due materiali citati come esempio hanno però differenti proprietà elettroniche, legate soprattutto alla capacità di drogaggio ed alla densità di difetti presenti nella struttura del materiale. Risultano quindi differenti valori di energia di attivazione ( $E_a$ ), di conducibilità ( $\sigma$ ) e di WF, caratteristiche che si riflettono sui parametri delle curve tensione-densità di corrente (JV). Un disallineamento del diagramma a bande energetiche di una cella SHJ, dovuto ad esempio a differenti valori di WF tra l'emitter ed il TCO frontale, può comportare un'ulteriore giunzione alla relativa interfaccia (contro-diodo) e quindi ad una diminuzione della tensione Voc o ad una curva JV non ottimale (s-shaped) della cella solare.

Bisogna infine considerare, come ulteriore criticità, che il processo stesso di fabbricazione della cella può modificare le caratteristiche morfologiche, ottiche ed elettroniche dei materiali scelti per i layer drogati, così come può modificare la struttura dei materiali sui quali sono depositati. Nei risultati sperimentali ottenuti nella precedente annualità è stato infatti evidenziato come la deposizione di una layer drogato possa influenzare la passivazione attuata dal layer intrinseco sottostante. Il fenomeno può essere il risultato di una combinazione di meccanismi sia tecnologici che fisici. Il processo stesso di deposizione per PECVD ad esempio, può essere abbastanza aggressivo a causa del bombardamento ionico inerente e può causare danni anche strutturali al materiale sul quale si deposita, deteriorandone le capacità passivanti. Da un punto di vista fisico, il meccanismo di drogaggio di un materiale ne sposta il livello di Fermi verso l'estremo della banda di conduzione (tipo n) o di valenza (tipo p), imponendo di fatto uno spostamento del livello di Fermi anche nel materiale sul quale viene deposto, incrementandone al contempo la densità di difetti [8] soprattutto con materiali di tipo p ed a larga bandgap [9]. Tale criticità può emergere soprattutto in vista dell'estrema sottigliezza del layer intrinseco da utilizzare come passivante, in quanto l'influenza del drogaggio del layer sovrastante può estendersi su tutto lo spessore. Di contro, la deposizione per PECVD del film drogato su quello intrinseco, ottenuta in condizioni di alta diluizione in idrogeno, può apportare benefici alla passivazione grazie a possibili fenomeni di idrogenazione all'interfaccia a-Si/c-Si [10]. L'analisi della curva ottenuta da misure di  $\tau_{eff}$ , in funzione dell'iniezione di carica, può fornire utili indicazioni sui meccanismi dominanti che influenzano la passivazione del layer intrinseco ad opera del layer drogato, in

quanto variazioni omogenee o della forma della curva possono essere collegate rispettivamente a contributi chimici o a effetto di campo sulla passivazione [11].

E' stato quindi condotto uno studio sull'influenza che un layer drogato può apportare alla passivazione quando depositato su di un layer intrinseco in a-Si:H cresciuto in maniera ottimale su c-Si come descritto nel precedente paragrafo. Sono stati presi in considerazione 4 materiali differenti da confrontare come layer drogati, come già anticipato nell'introduzione del presente rapporto tecnico: n- $\mu$ C-Si:H e n- $\mu$ C-SiOx:H per l'emitter, p-a-Si:H e p- $\mu$ C-Si:H per il BSF. Per quanto riguarda gli n-layer si è voluto qui operare un confronto tra emitter innovativi a fase microcristallina, rispetto al convenzionale n-layer amorfo (n-a-Si), considerando che n- $\mu$ C-SiOx:H è caratterizzato da un'ampia bandgap e quindi adatto a contenere l'assorbimento parassita della luce incidente su di una cella solare, mentre n- $\mu$ C-Si:H può risultare ottimale grazie alla potenziale maggiore efficienza nel drogaggio e minore difettosità, proprietà che possono riflettersi sulla conducibilità e su un'ottimale curvatura delle bande energetiche di un dispositivo SHJ. La scelta dei p-layer si è basata sull'esperienza ottenuta dalla sperimentazione condotta nella precedente annualità, dove in particolare si è evidenziato che l'applicazione di p- $\mu$ C-Si:H come p-layer per il BSF in una cella solare SHJ comporta una tensione di Voc maggiore di 700 mV, mentre il p-a-Si:H permette di ottenere un miglior Fill Factor.

Si è proceduto inizialmente alla valutazione delle proprietà elettroniche dei suddetti materiali in termini di conducibilità ed energia di attivazione. Allo scopo si sono depositati per PECVD sottili layer di circa 30 nm su un supporto vetroso (Corning glass), dove lo spessore è sempre valutato mediante misure ellissometriche. Tutti i layer in esame sono stati depositati per PECVD ad una temperatura del substrato di 150°C, utilizzando due camere di reazione separate per i due tipi di drogaggio al fine di evitare contaminazioni. La temperatura di processo è stata scelta sufficientemente bassa (150°C) in modo da ridurre lo spessore di incubazione dei layer [12], vista l'estrema sottigliezza prevista per gli stati drogati nella cella solare. I materiali sono stati cresciuti con frequenza standard di eccitazione del plasma di 13.56 MHz tranne che per il p- $\mu$ C-Si:H per il quale si è utilizzato una frequenza di 40 MHz, condizione che favorisce una rapida nucleazione della fase nanocristallina [12] che notoriamente è sfavorita dalla presenza del Boro utilizzato come drogante [13].

La misura di conducibilità " $\sigma$ " è stata effettuata tramite contatti coplanari in argento depositati sulla superficie del layer drogato, mentre per l'energia di attivazione  $E_a$  si è utilizzato un criostato ad azoto liquido con range in temperatura di 40°C-130°C. In tab. 1 sono riassunti i parametri di processo di deposizione per PECVD e le misure di  $\sigma$  ed  $E_a$  dei 4 materiali drogati in esame.

Come si può evidenziare dai dati riportati in tab.1, le proprietà del p-layer microcristallino sono superiori rispetto a quello amorfo, sia per una maggiore conducibilità che per una minore  $E_a$  e ciò è probabilmente dovuto al fatto che la fase cristallina consente un maggior drogaggio. Per quanto concerne il drogaggio di tipo n, le proprietà ( $\sigma$ ,  $E_a$ ) risultano migliori per n- $\mu$ C-Si:H rispetto a n- $\mu$ C-SiOx:H probabilmente dovute ad una maggiore difettosità di quest'ultimo. Bisogna però tener conto che i dati riportati in tab.1 si riferiscono a campioni di spessore necessariamente maggiore (30 nm) di quello previsto nel dispositivo fotovoltaico (~20 nm) e devono quindi essere considerati come una stima relativa delle proprietà elettriche dei diversi materiali. In generale ci si aspetta che l'energia di attivazione cresca al diminuire dello spessore del materiale, come ad esempio risulta in uno studio sull'evoluzione di  $E_a$  per n- $\mu$ C-SiOx:H al variane dello spessore [5].

**Tab. 1 - Confronto di conducibilità ( $\sigma$ ) ed energia di attivazione ( $E_a$ ) tra diversi layer drogati**

Layer drogato	Flussi di gas (sccm)					Densità di potenza (mW/cm <sup>2</sup> )	Pressione (Torr)	$\sigma$ (S/cm)	$E_a$ (eV)
	SiH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	PH <sub>3</sub>	B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>				
p-a-Si:H	20	9.8	-	0.2	-	35	0.5	1x10 <sup>-7</sup>	0.245
p- $\mu$ C-Si:H	1	125	-	0.006	-	55	1.0	0.110	0.059
n- $\mu$ C-SiOx:H	0.98	200	0.02	-	1	40	2.5	0.003	0.121
n- $\mu$ C-Si:H	0.98	200	0.02	-	-	40	5.2	4.600	0.030

**Stack simmetrici drogato/intrinseco/p-c-Si/intrinseco/drogato**

I materiali intrinseci e drogati, i cui processi di deposizione sono stati ottimizzati come descritto nei precedenti paragrafi, sono stati depositati a film sottile in strutture di test (vedi fig. 2) per la valutazione dell'influenza sulla passivazione di un wafer p-c-Si da parte dei layer drogati.

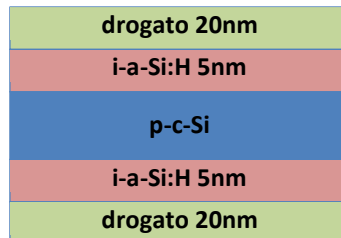


Fig. 2 – Schema della struttura simmetrica di test per la valutazione della passivazione

L'analisi comparativa è stata effettuata per passi successivi, depositando inizialmente un layer intrinseco in a-Si:H di 5 nm su entrambe le superfici di un wafer p-c-Si e misurando quindi l'evoluzione del lifetime effettivo in funzione della densità dei portatori di carica in eccesso, questi ultimi fotogenerati da un impulso di luce generato dalla sorgente del sistema di misura. Si è quindi proceduto alla deposizione del layer drogato in esame su entrambe le superfici, con spessore di 20 nm, per poi ripetere la misura di  $\tau_{eff}$  sia sul campione appena realizzato che a valle di un successivo trattamento termico (annealing) in vuoto per 30 minuti a 180°C. Tale trattamento simula quello che effettivamente la struttura subisce nel processo di fabbricazione di una cella solare SHJ a valle della deposizione dei contatti di TCO. Gli spessori di 5 nm e 20 nm, rispettivamente dei layer intrinseci e drogati, sono pari a quelli che saranno poi utilizzati nella struttura della cella solare. Nelle figure 3a e 3b sono mostrate le misure di lifetime relative agli stack con i due p-layer in esame, mentre in fig. 4a e fig. 4b sono prese in considerazione le strutture di test con gli n-layer.

La prima considerazione da fare è che le strutture con il solo layer intrinseco passivante risultano con un andamento del lifetime pressoché uguale (curve con cerchi neri pieni), il che testimonia la buona riproducibilità dello strato in a-Si:H ottimizzato per la passivazione. Nel grafico relativo allo stack con n- $\mu$ c-Si:H è inoltre riportato anche l'andamento di  $\tau_{eff}$  con un i-layer a doppio spessore (10 nm) per il quale la curva risulta interamente spostata verso l'alto rispetto a quella relativa all'i-layer di 5 nm, il che significa che la passivazione chimica è migliorata al crescere dello spessore del layer intrinseco. Questo è un risultato comune e deriva dal processo stesso di deposizione per PECVD per il quale al crescere dello spessore si determina un maggior rilassamento della struttura del materiale in crescita ed un conseguente aumento della saturazione dei dangling bond alla superficie del c-Si da parte dell'idrogeno [14]. Questo confronto di  $\tau_{eff}$  tra diversi spessori del layer intrinseco è stato qui evidenziato per indicare che vi è un possibile margine di miglioramento della passivazione chimica da parte di un i-layer con spessore di 5 nm, qualora intervengano benefici fenomeni di post idrogenazione durante i vari step di processo di fabbricazione di una cella solare SHJ.

Dalle curve di fig.3 e fig.4 si nota che le misure effettuate sulle strutture, immediatamente dopo la loro realizzazione (quadrati gialli), mostrano tutte un peggiore livello di passivazione, tranne che nel caso del p-layer microcristallino. Ciò è probabilmente dovuto ad un aumento della densità di difetti all'interfaccia i/c-Si, causato da un possibile danneggiamento del a-Si:H indotto dal plasma nel processo di deposizione del layer drogato [14], cosa che infatti non avviene nel caso della struttura con p- $\mu$ c-Si:H, materiale cresciuto in condizioni di bombardamento ionico più contenuto grazie alla maggiore frequenza di eccitazione del plasma (40 MHz) utilizzata nella deposizione per PECVD.

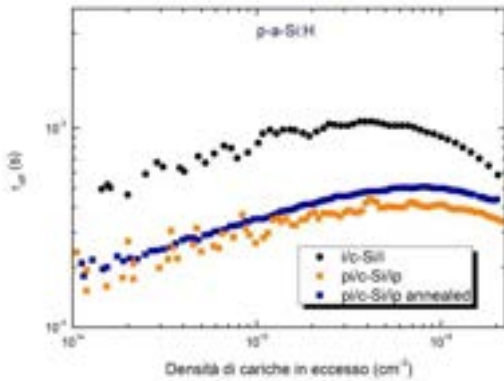


Fig. 3a -  $\tau_{eff}$  per struttura simmetrica terminata con p-a-Si:H

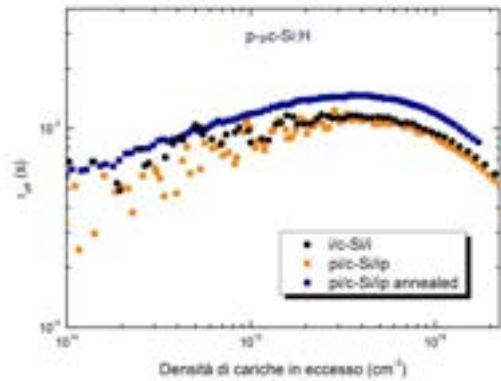


Fig. 3b -  $\tau_{eff}$  per struttura simmetrica terminata con p- $\mu$ c-Si:H

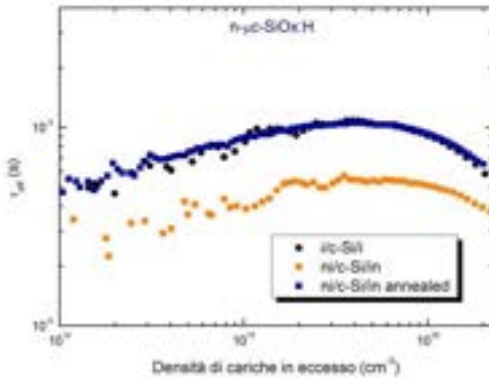


Fig. 4a -  $\tau_{eff}$  per struttura simmetrica terminata con n- $\mu$ c-SiOx:H

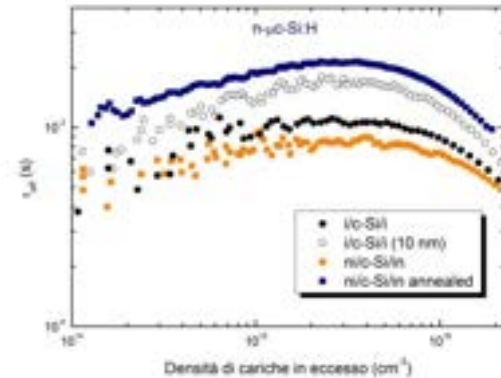


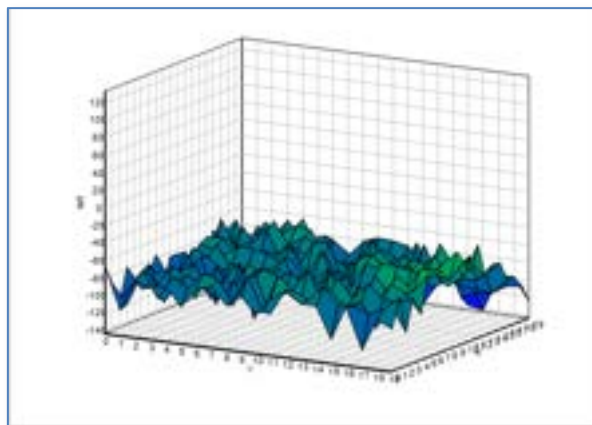
Fig. 4b -  $\tau_{eff}$  per struttura simmetrica terminata con n- $\mu$ c-Si:H

Il trattamento termico si rivela benefico in tutti i casi (quadrati blu), tranne che per p-a-Si:H (fig.3a); si ottiene addirittura un miglioramento rispetto allo stack di partenza i/c-Si/i, come nel caso di n- $\mu$ c-Si:H (fig.4b). E' importante qui sottolineare che la misura del lifetime effettivo dipende non solo dalla ricombinazione nei difetti superficiali delle cariche fotogenerate, ma anche dall'effetto repulsivo delle cariche stesse ad opera del campo elettrico presente all'interfaccia (effetto campo), come avviene nelle strutture in esame per le quali si forma una giunzione tra materiali drogati diversamente. In generale però ci si aspetta che il contributo dell'effetto campo sull'evoluzione del lifetime sia più determinante per livelli di bassa iniezione di carica mentre la passivazione chimica contribuisce su tutto il range di densità di cariche in eccesso considerato [11]. Lo spostamento in alto delle intere curve di  $\tau_{eff}$  in seguito al processo di trattamento termico è quindi probabilmente dovuto ad un miglioramento della passivazione chimica della superficie del p-c-Si, piuttosto che ad un effetto campo. Tale miglioramento può essere imputato al processo di idrogenazione della interfaccia a-Si/c-Si dovuto al processo stesso di deposizione del layer drogato in alta diluizione di idrogeno, per il quale si ottiene una diffusione di atomi di idrogeno dal layer drogato verso l'interfaccia a-Si/c-Si, comportando quindi un incremento della saturazione dei dangling bond. Nel caso del layer p-a-Si:H, depositato in bassa diluizione di idrogeno, il deterioramento della passivazione chimica non viene recuperato con l'annealing. In particolare, tale deterioramento può essere spiegato dalla formazione di difetti nel layer intrinseco indotta dal p-a-Si:H sovrastante a causa dello spostamento del livello di Fermi ( $E_F$ ) imposto nell'intrinseco [9]. Questo meccanismo è in principio attivo per tutti i tipi di layer drogati, ma è particolarmente evidente nel caso dei p-layer a causa della distribuzione asimmetrica degli stati di difetto carichi nella bandgap dell'i-layer a-Si:H. Tale fenomeno però diventa più contenuto al decrescere della bandgap del p-layer [9], fornendo quindi una spiegazione sulla migliore prestazione dell'evoluzione del lifetime da parte di p- $\mu$ c-Si:H rispetto a quella manifestata da p-a-Si:H, quest'ultimo caratterizzato appunto da una bandgap maggiore.

In definitiva, la sperimentazione condotta sulle strutture di test simmetriche di fig.2 ha mostrato attraverso le curve di  $\tau_{\text{eff}}$  che i layer drogati caratterizzati da superiore conducibilità e minore energia di attivazione (vedi tab.1) comportano un maggiore lifetime effettivo. In particolare, il processo di deposizione per PECVD dei migliori layer drogati è stato effettuato in alta diluizione di idrogeno, favorendo nella struttura dei film in crescita una fase mista amorfa/microcristallina, sia nei film basati sul silicio che su SiOx. Si presuppone che una cella solare SHJ, realizzata con tali materiali, possa risultare sia con una migliore tensione Voc che con un miglior contatto elettrico con il layer di TCO.

### **Stack simmetrici con TCO**

Nella struttura di una cella solare SHJ è tipicamente previsto un layer di TCO depositato sia sul front che sul back. La funzione del TCO sul front di una cella a contatto frontale è duplice: otticamente serve come strato antiriflesso ed elettricamente fornisce un canale conduttivo per la raccolta laterale delle cariche che devono raggiungere i contatti della griglia metallica frontale. L'applicazione del TCO anche sul back serve in generale per migliorare la risposta ottica del dispositivo. Nei nostri dispositivi sperimentali si è utilizzato come TCO un sottile layer di ossido di zinco drogato in alluminio (ZnO:Al, AZO), depositato per RF-sputtering (L560, Leybold e/o mod.643, MRC) con frequenza di eccitazione del plasma di 13.56 MHz a partire da un target di ZnO con Allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) al 2% di peso. Le proprietà opto-elettroniche dell'AZO sono state caratterizzate ed assestate nelle precedenti annualità e monitorate durante le attività sperimentali condotte nella presente. Un primo tentativo di misura di WF dell'AZO è stato condotto grazie all'acquisizione di un nuovo strumento (SKP5050, KP Technology) avvenuta in prossimità dello scadere delle attività sperimentali. Lo strumento in questione restituisce una misura in mV che equivale numericamente alla differenza di WF in eV tra quella del campione in esame e quella di una punta in oro, la cui WF di riferimento è dichiarata dal costruttore e vale 4.65 eV. Nella fig.5 è mostrata il risultato grafico di una prima misura fatta su di un film di AZO di spessore 700 nm depositato su vetro, ottenuta da una scansione su di un quadrato di lato circa 5.4 mm, dove è importante però precisare che il metodo di misura stesso deve ancora essere ottimizzato.



**Fig. 5 – Misura della differenza di WF tra oro e AZO su un quadrato di lato 5.4 mm**

Sull'asse Z è riportata la misura in mV della differenza  $\Delta WF = WF_{\text{AZO}} - WF_{\text{Au}}$  dalla quale si può calcolare la media e la deviazione standard per le quali risulta  $\Delta WF = -83 \pm 18$  mV e quindi  $WF_{\text{AZO}} = 4.57$  eV. Tale valore è probabilmente sovrastimato per quanto tipicamente riportato in letteratura sulle proprietà di bulk del materiale (3.7 – 4.4 eV), ma la misura potrebbe comunque essere realistica considerando che ci si possono aspettare deviazioni per film sottili (70 nm) e che la WF stessa può differire da quella effettiva che si ottiene all'interfaccia in un dispositivo SHJ reale [15], sia perché la distribuzione degli stati energetici superficiali può differire da quella di bulk, sia perché è possibile che eventuali strati di dipolo possano crearsi all'interfaccia AZO/layer drogato.

Il processo di sputtering per la deposizione dell'AZO può in principio impattare negativamente sulla passivazione chimica della superficie del wafer c-Si, sia per bombardamento ionico che per la luminescenza

tipica di un processo in plasma [16], dove però le proprietà elettroniche all'interfaccia possono essere poi ripristinate con un successivo annealing a bassa temperatura [16]. E' stato quindi condotto uno studio sull'evoluzione del lifetime a partire dagli stack simmetrici di fig.2, sui quali si è depositato su entrambe le facce un layer di AZO di spessore 70 nm e sottoponendo i campioni ad un successivo annealing in vuoto per 30 minuti a 180°C, dove lo spessore del layer di AZO è stato ottimizzato in precedenza da un compromesso tra la funzione antiriflesso ed una ragionevole resistenza di sheet per un dispositivo fotovoltaico completo. Bisogna qui ricordare che la misura di  $\tau_{eff}$  è sensibile non solo alla passivazione chimica delle superfici del c-Si ma anche all'effetto campo creato da cariche localizzate alle interfacce, fenomeno che si ripercuote sulla curva del lifetime soprattutto nella regione a bassa densità di cariche in eccesso. Nel nostro caso la differenza tra le WF dell'AZO e del layer drogato adiacente può dar luogo ad una giunzione con una significativa densità di cariche localizzate all'interfaccia AZO/drogato. Le misure di  $\tau_{eff}$  relative agli stack con e senza AZO sono riportate in fig.6 e fig.7 rispettivamente per stack con p-layer ed n-layer.

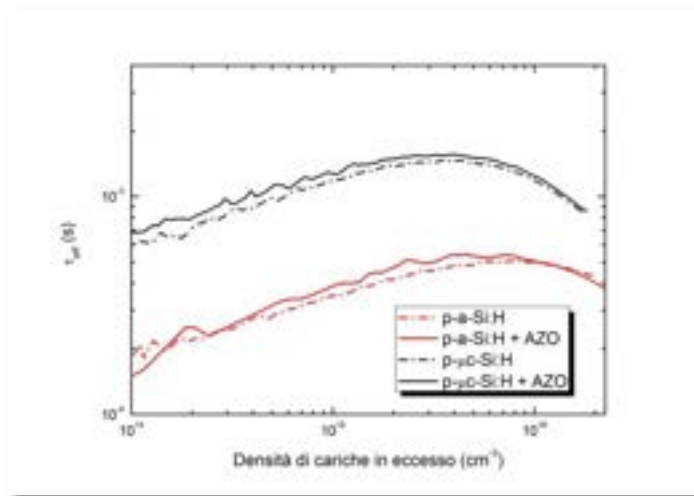


Fig. 6 –  $\tau_{eff}$  per strutture simmetriche con p-layer differenti: confronto con terminazione in AZO

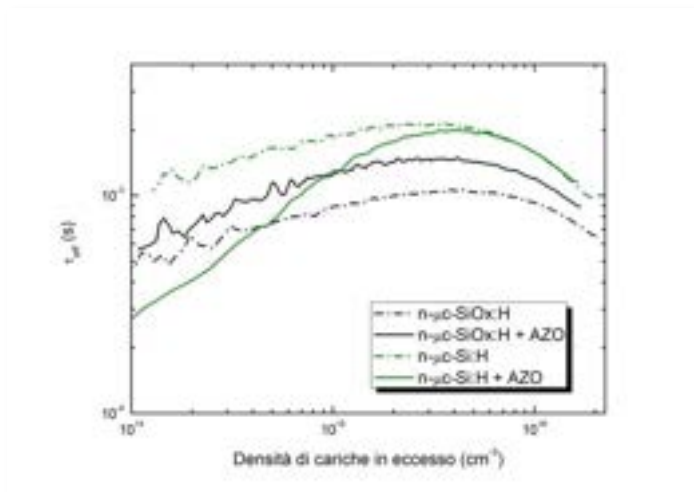


Fig. 7 –  $\tau_{eff}$  per strutture simmetriche con n-layer differenti: confronto con terminazione in AZO

Nel caso di stack con p-layer, sia amorfo che microcristallino, si osservano solo piccole e poco significative variazioni di lifetime (fig.6), testimoniando un buon recupero per annealing da possibili danneggiamenti dovuti allo sputtering. Il comportamento è ben diverso quando lo stack è completato con un n-layer risultando inoltre in differenti evoluzioni della curva di lifetime per i materiali basati su Si e su SiOx (fig.7). Lo stack con n- $\mu$ c-Si:H presenta un notevole abbassamento della curva di  $t$  nella regione a bassa iniezione di carica quando viene applicato lo strato di AZO, dove il lifetime in tale regione è più sensibile all'effetto

campo. Una ricombinazione maggiore per bassa iniezione comporta a livello di dispositivo fotovoltaico SHJ una diminuzione della tensione alla massima potenza erogabile, cosa che si riflette su di una diminuzione del FF [17]. Una possibile spiegazione del fenomeno può essere ricondotta ad un disallineamento tra la banda energetica del layer drogato e quella dell'AZO, che deteriora l'effetto campo dello stack i/n-layers a causa di un parziale svuotamento del layer drogato da parte dell'AZO. Lo svuotamento del layer drogato può indurre anche una minore curvatura della banda energetica nel p-c-Si [18], aumentandone la profondità della regione di svuotamento e quindi la probabilità che una carica fotogenerata si ricombini all'interfaccia a-Si/c-Si. Questo fenomeno non compare per lo stack con n- $\mu$ c-SiOx:H (fig.7) dove invece si nota un miglioramento globale di  $\tau_{eff}$  quando terminato con AZO, probabilmente dovuto ad miglior allineamento delle bande energetiche che quindi non modifica la larghezza della regione di svuotamento nel c-Si. La dimensione di tale regione può essere espressa tramite la lunghezza caratteristica di Debye ( $L_D$ ) e si può quindi ipotizzare che  $L_D$  risulti maggiore nel caso di stack con n- $\mu$ c-Si:H rispetto a quello con n- $\mu$ c-SiOx:H. Studi recenti mostrano che il quadrato di  $L_D$  è inversamente proporzionale alla densità di stati energetici intorno al livello di fermi [19], potendo quindi affermare di conseguenza che materiali più difettati siano caratterizzati da una più ridotta  $L_D$ . Un materiale basato su SiOx è ragionevolmente più difettato di n- $\mu$ c-Si:H in quanto la sua struttura è caratterizzata dalla presenza di una fase di sub-ossido di silicio amorfo [20], dove la presenza di ossigeno può deteriorare la qualità elettronica del materiale [21]. Infine, il miglioramento globale della curva di lifetime con n- $\mu$ c-SiOx:H con AZO, a valle del trattamento di annealing, è probabilmente dovuto ad un fenomeno di post-idrogenazione all'interfaccia a-Si/c-Si come già spiegato in precedenza, cosa che non avviene nel caso di n- $\mu$ c-Si:H per il quale il livello di passivazione chimica è già alto prima della deposizione di AZO.

In base a quanto appena esposto ci si sarebbe aspettata un'alterazione dell'effetto campo, e quindi una modifica delle curve di lifetime a bassa iniezione, anche nel caso di stack con p-layers dovuta essenzialmente alle differenze in WF alle interfacce. In particolare, dal confronto tra p-a-Si:H e p- $\mu$ c-Si:H, ci si sarebbe aspettato un differente comportamento delle curve di lifetime in bassa iniezione dovuto sia ad una maggiore differenza di WF tra AZO e p-a-Si:H, grazie alla maggiore bandgap, che ad un maggiore svuotamento da parte di AZO del layer p-a-Si:H visto il minor drogaggio di quest'ultimo. Nel nostro caso però, l'alterazione dell'effetto campo nello stack con p-a-Si:H potrebbe anche essere mascherata dalla già scarsa passivazione, evidenziata da un lifetime generalmente minore se confrontato con quello ottenuto con p- $\mu$ c-Si:H (fig.6). L'alterazione dell'effetto campo dovuto all'applicazione di TCO su stack simmetrici è stata anche riscontrata su strutture basate su wafer di c-Si di tipo n [18, 22], nel qual caso il fenomeno risulta evidente quando viene applicato un p-layer e quindi si è in presenza di una giunzione p/n. Anche i nostri risultati evidenziano un'alterazione dell'effetto campo quando nello stack vi è una giunzione p/n, mentre non si registra in presenza di una giunzione del tipo p/p<sup>+</sup>.

L'analisi del comportamento di  $\tau_{eff}$  per i quattro materiali drogati presi in considerazione può infine suggerire quale sia la migliore combinazione n-layer/p-layer da utilizzare in una cella SHJ, in funzione della maggiore Voc potenzialmente ottenibile. Dalle curve di  $\tau_{eff}$  si può estrarre il valore di *implied-Voc* ( $Voc_{im}$ ) in corrispondenza di un illuminazione con intensità di 1 sole, direttamente collegato alla separazione dei quasi-livelli di Fermi nel p-c-Si e quindi al massimo valore ottenibile di Voc di un dispositivo, a meno delle cadute di tensione dovute ai contatti finali. In fig.8 sono mostrati i valori di  $Voc_{im}$  nei quattro casi, con e senza AZO, estratti dalle curve di  $\tau_{eff}$  di fig.6 e fig.7.

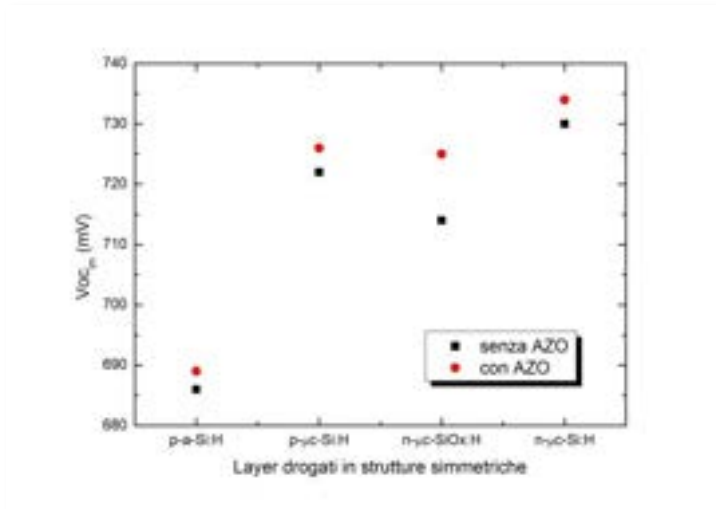


Fig. 8 – *Implied-Voc* per strutture di test simmetriche con differenti layer drogati: confronto con e senza AZO terminale

Se consideriamo una coppia di layer di tipo n e p, una stima grossolana della  $V_{oc,im}$  che si otterrebbe in una cella solare SHJ realizzata con tale coppia (struttura asimmetrica) è ricavabile dalla media aritmetica delle  $V_{oc,im}$  ottenute da strutture simmetriche completate con i layer drogati considerati, dove tale affermazione deriva dal fatto che il lifetime di una struttura asimmetrica è grossolanamente uguale alla media dei lifetime delle corrispondenti strutture simmetriche. Risulta ovvio dai dati riportati in fig.8 che per entrambi gli n-layer il miglior accoppiamento risulta con un p-layer realizzato in p-μc-Si:H. Utilizzando in particolare come emitter un layer in n-μc:SiOx:H si otterrebbe come  $V_{oc,im}$  un interessante valore di 725 mV ed addirittura pochi mV in più nel caso di n-μc-Si:H, anche se quest’ultimo materiale presenta un livello di ricombinazione maggiore a basso livello di iniezione (fig.7) e quindi un probabile minor valore di FF.

## 2.2 Celle solari su wafer flat e testurizzato

### Dispositivi fotovoltaici SHJ su wafer flat

In questo paragrafo sono mostrati i risultati sperimentali ottenuti da celle solari SHJ realizzate in base a quanto sperimentato e mostrato nel paragrafo 2.1, iniziando con wafer di c-Si con superfici flat per poi proseguire con wafer testurizzati. La presentazione delle attività svolte per ottimizzare la testurizzazione della superficie del wafer di c-Si è rimandata al paragrafo successivo.

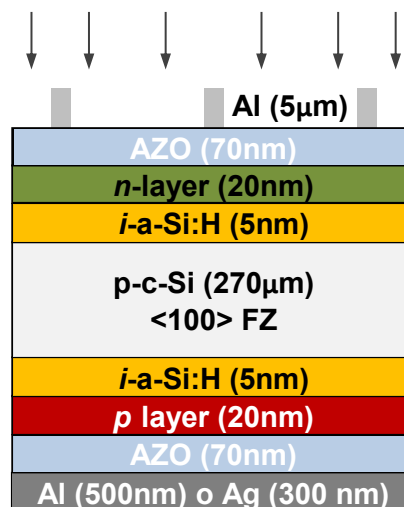


Fig. 9 – Schema dell’architettura di una cella solare ad eterogiunzione con spessori dei vari strati

L'architettura generale dei dispositivi fotovoltaici realizzati per la sperimentazione è rappresentata schematicamente in fig.9, nella quale sono anche indicati gli spessori dei vari layer ottimizzati durante la fase sperimentale. Il contatto sul front è completato da una griglia metallica in alluminio di spessore 5  $\mu\text{m}$ , ottenuta per evaporazione e-gun con una maschera opportuna. La griglia metallica frontale (bus bar e fingers paralleli) comporta un ombreggiamento del 4% della potenza luminosa incidente ed individua una cella solare di 2x2  $\text{cm}^2$  sulla superficie del wafer. Il contatto metallico posteriore è realizzato mediante deposizione di 500 nm di alluminio per evaporazione e-gun, tranne per alcuni casi specifici dove si sono depositati 300 nm di argento per evaporazione termica.

Dal confronto delle prestazioni tra una cella solare con p-layer amorfo e microcristallino ci si aspetta una significativa differenza dovuta al differente impatto che tali materiali hanno sulla barriera tra p-layer ed AZO, praticamente una barriera p/n di tipo Schottky, ed al differente livello di drogaggio. L'idea è che il p- $\mu\text{c-Si:H}$  dovrebbe fornire migliori risultati, rispetto a p-a-Si:H, in concomitanza di una serie di fattori: a) un maggior drogaggio (minore  $E_a$ , tab.1) permette di contenere l'effetto negativo dovuto allo svuotamento nel p-layer da parte dell'AZO, che in termini energetici risulta in una curvatura più spinta delle bande in prossimità delle giunzioni e quindi flat in gran parte dello spessore del materiale; b) la WF del p-layer microcristallino è minore di quella dell'amorfo, soprattutto in conseguenza della bandgap minore, e quindi ragionevolmente ci si aspetta una minore barriera Schottky p-layer/AZO; c) il livello di passivazione ottenuto con p- $\mu\text{c-Si:H}$  è migliore della controparte in amorfo (fig.6), caratteristica che permette di ottenere una  $V_{oc}$  maggiore nella cella solare.

Si è inizialmente proceduto ad ottimizzare il contatto posteriore con p-layer in amorfo realizzando diversi dispositivi con 3 differenti configurazioni dello stack p-layer/AZO/metallo, per le quali ci si aspettano risposte differenti della cella solare in funzione delle WF dei materiali componenti lo stack. Si è partiti quindi da un dispositivo con emitter in n- $\mu\text{c-SiOx:H}$ , per il quale nella scorsa annualità si è ottenuto un dispositivo con efficienza del 18% su area attiva con p- $\mu\text{c-Si:H}$  sul back, e si è variato il back lasciando inalterati tutti gli altri step di processo di fabbricazione per un ragionevole confronto. La risposta JV ad 1 sole (JV-light) per i migliori dispositivi realizzati è mostrata in fig.10 per 3 diverse configurazioni di contatto posteriore. Risulta evidente che la configurazione con AZO restituisce una curva s-shaped, testimoniando di fatto la presenza di una barriera Schottky all'interfaccia p-aSi:H/AZO che ipotizziamo sia dovuta alla minore WF di AZO rispetto a quella del p-layer amorfo. Se infatti tentiamo di fare una stima della work function del p-a-Si:H ( $WF_{\text{paSi}}$ ), da  $WF = \chi + E_G - E_a$ , dove la suscettività  $\chi$  e la Bandgap  $E_G$  del silicio amorfo valgono rispettivamente 3.95 eV e 1.71 eV con  $E_a = 0.245$  da tab. , risulta  $WF_{\text{paSi}} = 5.42$  eV e quindi ben maggiore di 4.57 eV misurati per  $WF_{\text{AZO}}$ , valore peraltro probabilmente sovrastimato. Se si applica un layer metallico direttamente su p-a-Si:H, in alluminio o argento rispettivamente di spessore 500nm e 300 nm, la s-shape scompare come evidenziato dalle curve rossa (alluminio) e nera (argento) di fig.10.

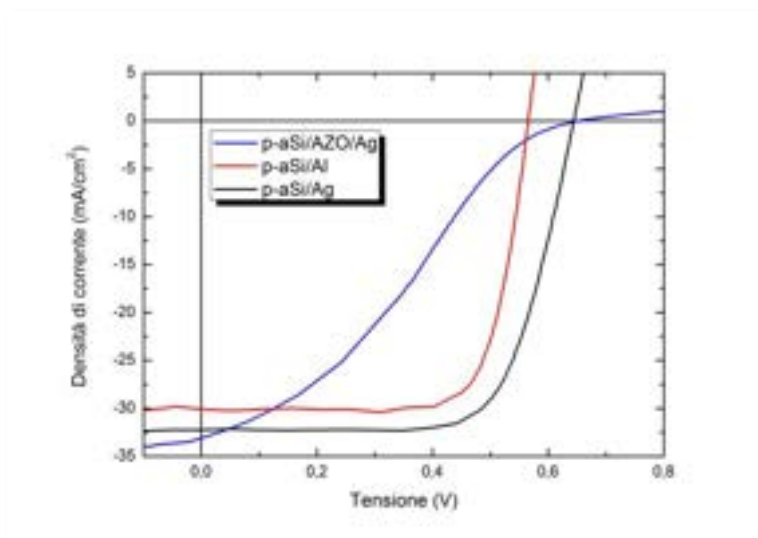


Fig. 10 – Confronto di JV-light per celle solari con p-layer in a-Si:H e differenti contatti sul retro

La maggiore Voc registrata con contatto in Ag può essere interpretata come il risultato di una minore barriera p/n Schottky all'interfaccia p-layer/metallo, in quanto la WF dell'argento è tipicamente maggiore (4.26 – 4.74 eV) di quella dell'alluminio (4.06 – 4.26 eV). La minore densità di corrente di corto circuito (Jsc) nel caso p-a-Si:H/Al è probabilmente dovuta ad un effetto ottico visto che la riflettanza di Al è minore di quella di Ag che si traduce in un minor confinamento ottico della radiazione incidente. In considerazione di quanto ipotizzato, il trend delle 3 curve nera->rossa->blu di fig.10 può essere interpretato in funzione di una WF decrescente del layer in contatto con p-a-Si:H, cioè risulterebbe che  $WF_{AZO} < WF_{Al} < WF_{Ag}$  e quindi in particolare  $WF_{AZO} < 4.26$  eV, visto che per l'alluminio la work function è attesa nell'intervallo 4.06 – 4.26 eV. Le migliori prestazioni ottenute con una cella a contatto posteriore in p-a-Si:H/Ag sono state successivamente confrontate con quelle di un dispositivo simile ma con contatto posteriore in p- $\mu$ -cSi:H/AZO/Al. A tal proposito sono state realizzate diverse celle solari, sempre con emitter basato su SiOx, in cui il processo di fabbricazione è operato contemporaneamente per i diversi dispositivi, tranne ovviamente che per il contatto posteriore. Gli spessori dei vari layer dei due dispositivi sono riportati nello schematico di fig.9. In fig.11 sono rappresentate le misure di JV-light per la migliore coppia di dispositivi ed in tab.2 sono riportati i valori estratti dei relativi parametri caratteristici.

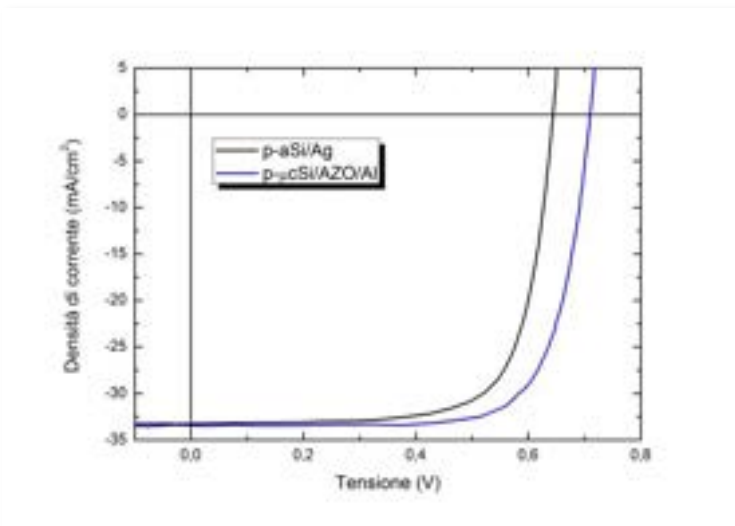


Fig. 11 – JV-light di celle con emitter n- $\mu$ c-SiOx:H: confronto tra differenti p-layer

Dal confronto delle curve JV di fig.10 e fig.11 si evince innanzitutto che con la sostituzione del p-layer amorfo con quello microcristallino nel caso di back contact con AZO, dalla curva JV scompare il flesso. Questo risultato testimonia la migliore capacità di p- $\mu$ c-Si:H rispetto a p-a-Si:H nel contenere la barriera Schottky p-layer/AZO, come ci si aspettava e come similmente riportato in letteratura per celle SHJ basate su n-c-Si con emitter in p- $\mu$ c-Si:H [10].

Tab. 2 – Parametri caratteristici di celle solari estratti da misure JV-light: emitter n- $\mu$ c-SiOx:H e differenti p-layer

p-layer	AZO	$\eta$ (%)	FF (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)
a-Si:H	NO	15.6	73.0	33.2	644
$\mu$ c-Si:H	SI	17.6	74.1	33.4	710

Se invece compariamo le curve di fig.11 è chiaro che il p-layer in microcristallino comporta una tensione Voc maggiore: 710 mV contro 644 mV ottenuti con p-a-Si:H, come riportato in tab.2, cosa che ci si aspettava visto il livello di passivazione ottenuto precedentemente con strutture di test simmetriche. E' altresì interessante notare che rispetto ai valori di *implied*-Voc riportati in fig.8 la tensione Voc si abbassa solo di 16 mV nel caso di p- $\mu$ c-Si:H, mentre con p-a-Si:H registriamo una diminuzione di 42 mV, risultato

interpretabile come una migliore proprietà di trasporto e di estrazione delle cariche attraverso il contatto con p-layer microcristallino.

L'ipotesi che la tensione Voc risulti minore con p-a-Si:H a causa della peggiore passivazione che tale materiale comporta è supportata anche dalle misure di Efficienza Quantica Esterna (EQE), riportate nel grafico di fig.12 per i suddetti dispositivi, operate con e senza bias ottico in condizioni di corto circuito.

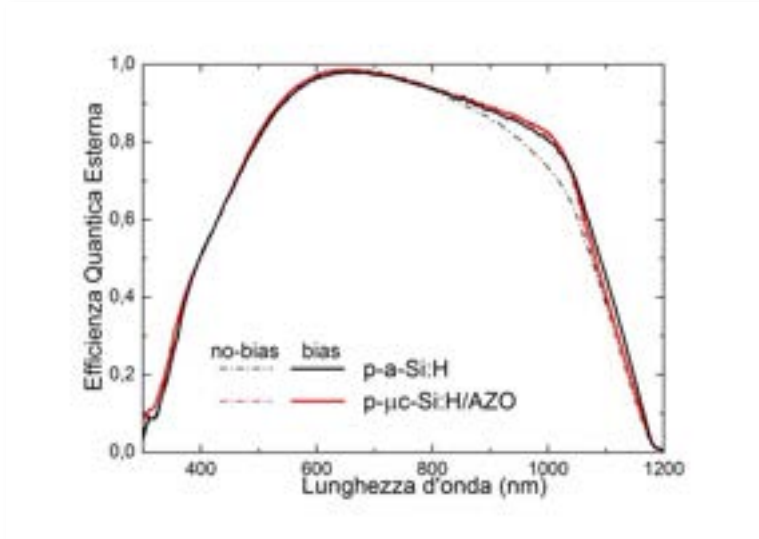


Fig.12 – EQE di celle solari con emitter n- $\mu$ c-SiOx:H e differenti p-layer, con e senza bias ottico

E' utile qui sottolineare che le misure di EQE (PVE300, Bentham) si basano su di un fascio ottico di sonda a lunghezza d'onda variabile (lampada + monocromatore) con intensità molto minore di 1 sole, con la possibilità di aggiungere un'ulteriore sorgente di luce bianca (bias ottico) con intensità massima di poco maggiore di 1 sole. In riferimento alla fig.12 si nota un andamento differente solo nel caso del dispositivo con p-a-Si:H con misura senza bias ottico, con una diminuzione di EQE per lunghezze d'onda > 800nm. In tale regione spettrale il coefficiente di assorbimento del c-Si è tale da comportare una penetrazione più profonda dei fotoni incidenti sul dispositivo, quindi il loro assorbimento avviene più probabilmente verso il retro della cella solare rendendo al contempo la misura di EQE sensibile alla ricombinazione dei portatori alla superficie posteriore del wafer. Si può quindi affermare che in regime di bassa iniezione di carica, cosa che avviene con misura di EQE senza bias ottico, la ricombinazione sul back del dispositivo con p-a-Si:H ne limita la risposta spettrale per lunghezza d'onda > 800 nm, coerentemente con il basso livello di lifetime in bassa iniezione di carica misurato in presenza del p-layer amorfo, cosa che non avviene con p-layer in microcristallino in quanto comporta un lifetime maggiore. In presenza di bias ottico e quindi in regime di maggiore iniezione di carica, la ricombinazione alla superficie posteriore è più contenuta in concomitanza di un lifetime sufficientemente elevato sia per il p-layer in amorfo che in microcristallino.

In definitiva, per quanto riguarda il back della cella solare oggetto di studio, il layer p- $\mu$ c-Si:H ha fornito una migliore performance rispetto ad un p-layer in amorfo per un dispositivo con emitter in n- $\mu$ c-SiOx:H. Il passo successivo è consistito nello studiare l'effetto degli n-layer presi in considerazione nella presente attività sperimentale, realizzando dispositivi SHJ identici con differenti emitter (n- $\mu$ c-Si:H e n- $\mu$ c-SiOx:H) e con contatto posteriore in p- $\mu$ c-Si:H/AZO/Al. In fig.13 sono riportate le curva relative alle misure tensione-corrente dei migliori dispositivi realizzati dalle quali si sono estratti i parametri caratteristici riportati in tab.3. La cella con emitter in n- $\mu$ c-SiOx:H, sebbene strutturata allo stesso modo di quella utilizzata nel confronto precedente, è risultata con prestazioni inferiori (confronta tab.2 e tab.3) a causa di un problema intervenuto nella fase di passivazione con layer a-Si:H per il quale si è registrata una diminuzione di un fattore di circa 2 del lifetime durante il monitoraggio operato tra i vari step di fabbricazione. Ciononostante ha senso operare un confronto tra i due dispositivi in quanto sottoposti al medesimo processo di passivazione.

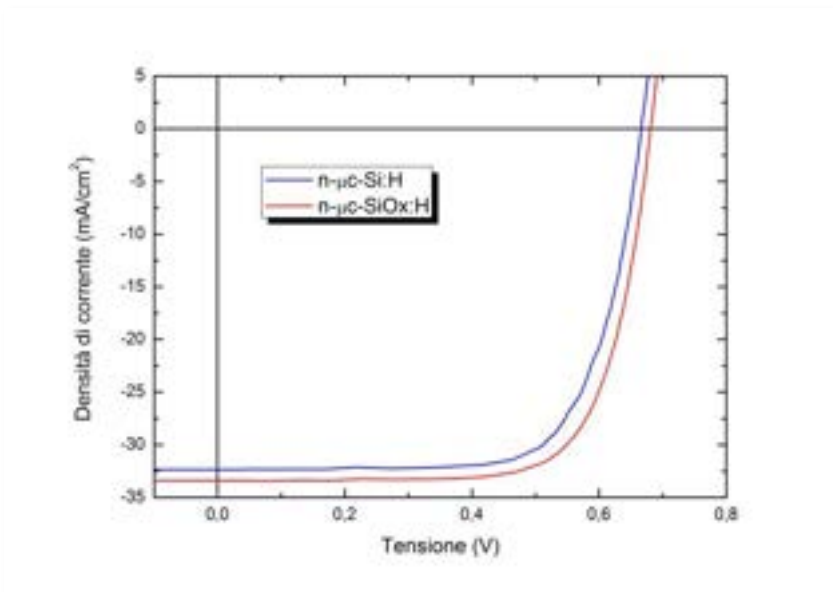


Fig. 13 - JV-light di celle con struttura sul back in p-μc-Si:H/AZO/Al: confronto tra differenti n-layer

Tab. 3 - Parametri caratteristici di celle solari estratti da misure JV-light: back p-μc-Si:H e differenti emitter

n-layer	η (%)	FF (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)
μc-Si:H	15.3	71.1	32.4	666
μc-SiOx:H	16.4	72.3	33.4	681

Dai dati di tab.3 risulta che la cella con n-μc-SiOx:H è migliore in termini di tutti i parametri fotovoltaici. Ci si aspettava una tensione Voc maggiore con emitter in n-μc-Si:H visto sia il maggior lifetime in alta iniezione registrato per tale materiale rispetto al corrispettivo in n-μc-SiOx:H (fig.7), sia considerando il valore estratto di Voc<sub>im</sub> (fig.8); si registra invece un valore di Voc più basso di 15 mV dai dati di tab.3. Tale riduzione suggerisce che vi sia in questo caso un peggior trasporto degli elettroni piuttosto che una differente altezza di un'eventuale barriera all'interfaccia n-layer/AZO, in quanto non ci si aspettano significative differenze di WF per i due n-layer considerati. Una possibile spiegazione del fenomeno potrebbe invece attribuirsi ad una differente ampiezza della regione di svuotamento del n-layer all'interfaccia con AZO, che potrebbe essere maggiore per n-μc-Si:H nonostante il relativo minor valore di Ea (tab.1). In tal caso, a maggior ampiezza spaziale della barriera corrisponderebbe una minor probabilità di attraversamento della stessa per tunneling degli elettroni e quindi una ridotta capacità di trasporto di cariche. Questa ipotesi è supportata da quanto già detto in merito alla lunghezza di Debye che risulta maggiore in materiali meno difettati, qual è il caso di n-μc-Si:H se confrontato con n-μc-SiOx:H. Tale spiegazione sarebbe inoltre in accordo con studi recenti, nei quali si mostra mediante simulazione come un emitter con alta densità di difetti comporti una riduzione dell'influenza del TCO sul diagramma a bande [19]. In ogni caso il meccanismo non è ancora chiaro e necessita di ulteriori studi per una maggiore comprensione.

Dalle curve JV-light di fig.13 si nota anche una densità di corrente Jsc minore, di 1 mA/cm<sup>2</sup> (tab.3), per il dispositivo con emitter in n-μc-Si:H. Tale differenza può essere spiegata in funzione del diverso comportamento ottico dei due materiali posti a confronto come emitter, sia per la loro differente riflettanza che per il diverso coefficiente di assorbimento. L'indice di rifrazione è generalmente più elevato per n-μc-Si:H rispetto a n-μc-SiOx:H nel range di lunghezze d'onda di interesse e ciò comporta una

riflettanza maggiore per la struttura AZO/n- $\mu$ c-Si:H/p-c-Si soprattutto per lunghezze d'onda nell'intervallo 600 - 1000 nm, riflettendosi in una minore EQE e quindi in una minore  $J_{sc}$ . Si potrebbe in prima analisi diminuire la riflettanza di tale struttura con un aumento dello spessore di AZO, a scapito però di una possibile diminuzione della EQE a lunghezze d'onda più corte dovute ad un eventuale maggior assorbimento parassita di n- $\mu$ c-Si:H rispetto a n- $\mu$ c-SiO<sub>x</sub>:H. Da misure di efficienza quantica interna (Internal Quantum Efficiency, IQE), ottenute da misure di EQE e di riflettanza sui dispositivi in oggetto, risulta infatti un maggior assorbimento parassita nel caso di emitter in n- $\mu$ c-Si:H, come testimoniano le curve di fig.14.

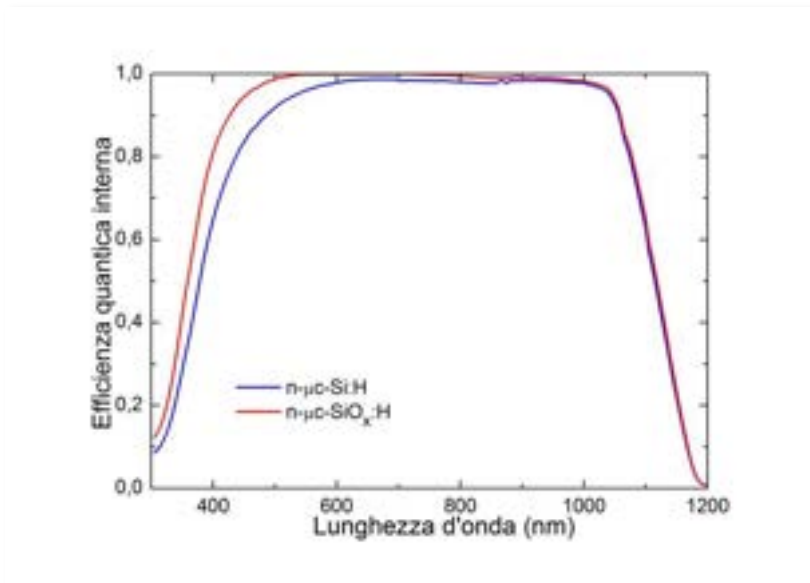


Fig. 14 - IQE di celle solari: confronto tra differenti emitter e p-layer in p- $\mu$ c-Si:H

La misura di IQE risulta sensibilmente minore nel caso di emitter in n- $\mu$ c-Si:H per lunghezze d'onda < 600 nm. In definitiva, dal confronto tra due dispositivi SHJ con emitter in n- $\mu$ c-Si:H e n- $\mu$ c-SiO<sub>x</sub>:H, è risultato che la migliore prestazione la si ottiene con n- $\mu$ c-SiO<sub>x</sub>:H, sia in termini elettrici che in termini ottici.

### **Celle solari SHJ su wafer testurizzato**

La messa a punto di materiali e processi di fabbricazione di una cella solare SHJ descritta nel precedente paragrafo è proceduta parallelamente con uno studio volto ad ottimizzare il processo di testurizzazione delle superfici di una wafer di p-c-Si. In questo paragrafo sono mostrati i risultati ottenuti dall'esportazione su wafer testurizzato della cella SHJ ottimizzata su wafer flat, rimandando al paragrafo successivo lo studio sul processo di testurizzazione.

La passivazione con a-Si:H di un wafer testurizzato comporta una serie di problematiche legate soprattutto alla morfologia della superficie del wafer ed alle eventuali contaminazioni indotte dal processo chimico di testurizzazione. La superficie è generalmente composta da piramidi con superfici oblique ad orientamento cristallografico <111> piuttosto che <100> del wafer di partenza. Le dimensioni e la distribuzione spaziale delle piramidi, che dipendono dal processo chimico di testurizzazione, hanno un impatto diretto sulla passivazione e sulle proprietà ottiche (riflettanza) della superficie (vedi par.2.3). In primo luogo bisogna considerare che la superficie testurizzata è di fatto maggiore di quella flat di partenza, il che comporta un maggior numero di dangling bonds da passivare. La passivazione dei dangling bonds, ottenuta mediante deposizione di a-Si:H per PECVD, risulta inoltre meno efficace in prossimità delle creste e delle valli del profilo superficiale dove si può avere sia crescita epitassiale che punti di partenza di crack nel film di silicio amorfo [17]. Il processo di crescita per PECVD del layer passivante in a-Si:H deve quindi risultare in una deposizione conformale, con uniformi proprietà strutturali, così come per i vari layer costituenti la cella solare.

Si è inizialmente valutato il livello di passivazione con a-Si:H, mediante misura di lifetime, depositando un film di spessore effettivo di 5nm su entrambe le superfici, dove per ottenere lo spessore effettivo voluto bisogna aumentare lo spessore nominale di un fattore 1.7 dovuto alla geometria della maggiore superficie esposta rispetto a quella flat [23]. I vari campioni realizzati mostrano un accettabile  $\tau_{\text{eff}}$  intorno a 400  $\mu\text{s}$  in corrispondenza di un'iniezione di carica pari a  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Si è poi proceduto ad esportare su wafer testurizzato l'intero processo di fabbricazione della cella ottimizzata su flat, costituita cioè da emitter in n- $\mu\text{c-SiOx:H}$  e BSF in p- $\mu\text{c-Si:H}$ , dove gli spessori nominali di tutti i vari layer sono aumentati di un fattore 1.7 per ottenere quelli indicati nello schematico di fig.9. I dispositivi ottenuti mostrano un andamento di tipo s-shape nelle curve JV-light, testimoniando di fatto la presenza di un controdiode che non è spiegabile con una cattiva passivazione visto il lifetime registrato con il solo layer passivante. Si è quindi operato un check globale del processo di fabbricazione realizzando un dispositivo simile su wafer flat, con il quale è emerso lo stesso comportamento s-shape da misure JV-light, suggerendo che il problema fosse individuabile nella deposizione dei layer drogati. E' infatti emerso un malfunzionamento alla camera di reazione dell'impianto di deposizione PECVD dedicata alla deposizione del p-layer microcristallino, problema peraltro non risolvibile in tempi brevi.

Per poter trarre utili indicazioni sulla deposizione degli altri layer costituenti la cella solare si è pensato di sostituire il p-layer posteriore con un materiale innovativo non basato sul silicio, cioè l'ossido di molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ). Tale materiale è praticamente un isolante ed è stato recentemente sperimentato su celle solari ad eterogiunzione, basate su c-Si, come strato sottile per il trasporto di lacune [24]. Nei nostri laboratori è possibile depositare film sottili in  $\text{MoO}_3$  tramite evaporazione termica a partire da un materiale stechiometrico, dove probabilmente il materiale depositato è sub-stechiometrico ( $\text{MoO}_x$ ,  $x < 3$ ). Si è quindi provveduto a realizzare varie celle SHJ strutturate come in fig.9 ma con il contatto posteriore con ossido di molibdeno, pervenendo ad una struttura ottimizzata con back della cella in  $\text{MoO}_3/\text{Ag}$  con spessori effettivi dell'ossido e dell'argento da 10 nm e 300 nm rispettivamente. La crescita del film di argento per evaporazione termica avviene successivamente a quella dell'ossido nella stessa camera di deposizione per evitare il contatto del film di  $\text{MoO}_3$  con l'aria. Si è riscontrato infatti che le proprietà opto-elettroniche del film di ossido di molibdeno si deteriorano quando esso è posto in contatto con aria, probabilmente in quanto si modifica la sua stechiometria. Si è inoltre riscontrato che lo stack  $\text{MoO}_3/\text{Ag}$  è suscettibile ad un trattamento in temperatura, previsto come ultimo step nella fabbricazione della cella, in quanto deteriora le prestazioni della cella solare valutate con misure JV. Probabilmente questo fenomeno è legato alla formazione di ossido di argento all'interfaccia tra i due materiali. Si è quindi anticipato il processo di annealing, prima cioè della deposizione dello stack  $\text{MoO}_3/\text{Ag}$  ed a valle della deposizione dello strato frontale di AZO. In fig.15 è mostrata la risposta JV-light del migliore dispositivo realizzato in questa configurazione, insieme alla risposta JV del dispositivo ottimizzato su wafer flat; i parametri caratteristici estratti dalle misure JV sono riportati in tab.4. Il confronto tra le due risposte JV è puramente indicativo visto che il back della cella testurizzata è diverso da quella flat, ma viene qui riportato per evidenziare l'aumento della corrente di corto circuito dovuto al miglior confinamento ottico prodotto dalla testurizzazione, ottenendo di fatto una densità di corrente superiore di quasi 4  $\text{mA/cm}^2$ . In fig.16 sono anche mostrati i grafici relativi alle misure di EQE dei due dispositivi, dalle quali si sono estratti i valori delle relative densità di corrente di corto circuito riportate nel riquadro della figura. La forma della curva di EQE relativa alla cella realizzata su wafer testurizzato risulta più squadrata rispetto a quella ottenuta su wafer flat, dove questo è un fenomeno tipico dovuto al miglior accoppiamento ottico del dispositivo con la radiazione incidente. I buoni risultati qualitativi e quantitativi ottenuti con il wafer testurizzato, sebbene con il back del dispositivo non realizzato come previsto, suggeriscono che non vi siano particolari problemi nella realizzazione della parte frontale della cella, ottenuta cioè esportando su testurizzato i processi di deposizione ottimizzati su wafer flat. E' importante infine sottolineare che l'efficienza del 17.6 % (tab.) del dispositivo fabbricato su wafer flat si traduce in un'efficienza su area attiva pari al 19.8 %, superiore quindi al 18 % ottenuto nella precedente annualità.

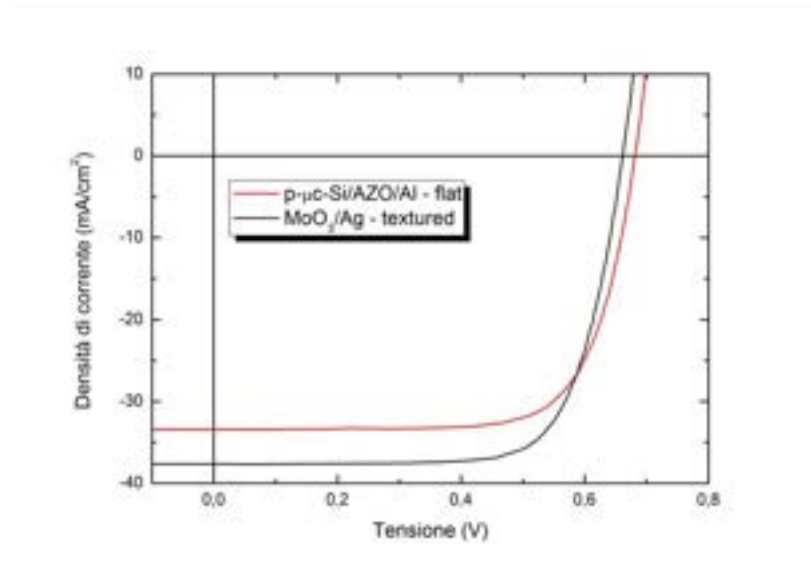


Fig. 15 - JV-light: confronto tra dispositivo ottimizzato su wafer flat e testurizzato con MoO<sub>3</sub> sul back

Tab. 4 - Parametri caratteristici da misure JV-light: dispositivi su wafer flat e testurizzato

Back	Texturing	$\eta$ (%)	FF (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)
p- $\mu$ c-Si/AZO/Al	NO	17.6	74.1	33.4	710
MoO <sub>3</sub> /Ag	SI	18.1	72.9	37.6	661

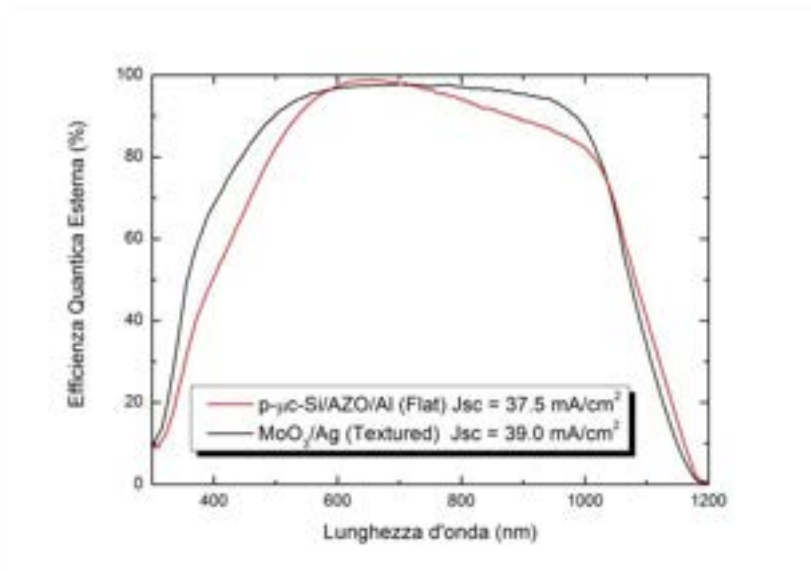


Fig. 16 - EQE di celle solari: confronto tra dispositivi realizzati su wafer flat e testurizzato

### 2.3 Ottimizzazione del processo chimico di testurizzazione

Il presente lavoro sulla testurizzazione delle fette di silicio (attacco chimico in soluzione di KOH con aggiunta di IPA) ha avuto come scopo principale il miglioramento dei parametri di processo in ambiente liquido-chimico, atto a preparare una superficie priva di difetti, sulla quale poter depositare uno strato conforme di pochi nanometri di silicio amorfo. La superficie deve presentare caratteristiche chimico fisiche che permettano un alto livello di passivazione, tenendo in conto che la deposizione su una superficie rugosa di un film sottile è molto più complicata che su una superficie liscia e lucida (flat). Se da un lato il processo di testurizzazione porta ad un aumento di corrente di corto circuito ( $J_{sc}$ ) per l'aumento di superficie e per l'abbassamento della riflettanza, dall'altra vi è un deterioramento della tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) dovuto alla eventuale non conformità della deposizione del film rispetto ad una superficie flat.

A questo scopo abbiamo studiato il processo di testurizzazione di silicio (p, <100>, FZ, 1  $\Omega$ cm, 250  $\mu$ m di spessore) in una soluzione di idrossido di potassio (KOH) e con l'aggiunta di una quantità di alcol isopropilico (IPA). L'ottimizzazione di questi parametri insieme alla temperatura di processo danno le migliori condizioni per attacco chimico di testurizzazione in ambiente basico. La morfologia di tutti i campioni è stata caratterizzata mediante immagini SEM e misure di riflettanza, dove quest'ultima è stata eseguita con uno spettrofotometro nell'intervallo 350-1100 nm. Per il controllo di resa del processo abbiamo realizzato una struttura simmetrica sul silicio con uno strato 15 nm di a-Si:H intrinseco (via PECVD); abbiamo poi valutato lo stato di passivazione attraverso misure di  $\tau_{eff}$  e della corrispondente tensione *implied*- $V_{oc}$  legata alla misura di fotocorrente attraverso la formula

$$V_{oc} = \frac{KT}{q} \times \ln\left[\frac{\Delta n(N_A + \Delta p)}{n_i^2 + 1}\right]$$

per silicio di tipo p con densità  $N_A$  di accettori. Prima del processo di testurizzazione la superficie del silicio è stata pulita con la tecnica del RCA cleaning, mediante soluzioni a base di  $NH_4OH$  ed HCL alla temperatura di 80°C per la rimozione di impurezze organiche e metalliche rispettivamente. Successivamente i wafer sono stati immersi in soluzione al 5% di acido fluoridrico (HF) per il tempo necessario affinché le superfici risultassero idrofobiche. Il processo di attacco è stato ampiamente studiato variando i parametri più significativi (temperatura, concentrazioni di IPA e KOH) per ottenere diverse configurazioni di piramidi. Quindi, i campioni testurizzati sono stati immersi in una soluzione concentrata di acido cloridrico (HCL) per la rimozione dello ione  $K^+$  formatosi durante il processo in quanto tale ione rappresenta un deleterio centro di cattura per la superficie del silicio. Infine è stata eseguita una definitiva pulizia con un secondo processo di RCA cleaning. Per calcolare la velocità di attacco della testurizzazione abbiamo pesato i campioni prima e dopo il processo.

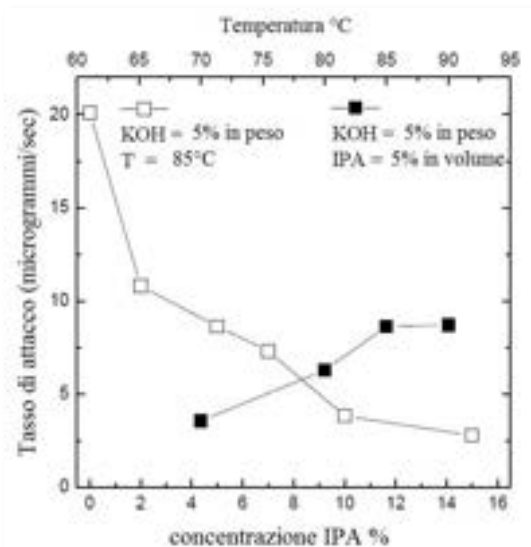


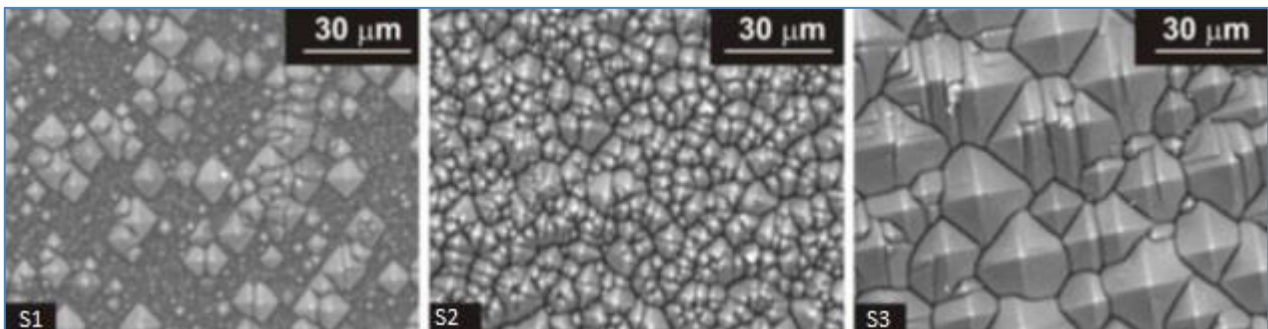
Fig. 17 - Attacco chimico della superficie di un wafer p-c-Si in funzione della temperatura e della concentrazione di IPA

Abbiamo iniziato a studiare la morfologia superficiale dei diversi campioni ottenuti variando il processo di testurizzazione. Abbiamo mantenuto costante la percentuale in peso di KOH (nota dalla precedente esperienza) a valori molto bassi (5%), come requisito per la produzione industriale di celle solari; abbiamo quindi variato la temperatura e l'IPA (% vol) in quanto sono i parametri più critici. La Fig.17 mostra l'influenza sia dell'IPA (% vol) e della temperatura sul tasso di attacco chimico del KOH sulla superficie del silicio, al variare della concentrazione dell'IPA (punti bianchi) e della temperatura T (punti neri). La conclusione più importante è la forte dipendenza della velocità di attacco dalla concentrazione di IPA. Inoltre, la dimensione della base piramidi diminuisce al crescere della concentrazione di IPA. È ben noto che l'IPA può inquinare le soluzioni chimiche ed è la parte più costosa del processo, ragion per cui bisogna ridurre la concentrazione fino a quella ottimale, che assicuri cioè l'uniformità della superficie con un alto tasso di attacco. D'altra parte, la temperatura gioca un ruolo importante. Contrariamente alla concentrazione di IPA, il tasso di attacco cresce con la temperatura ad un valore stabilizzato per temperature superiori a 85 °C. Nella tab.5 sono riassunti quattro diverse configurazioni piramidali significative dei nostri esperimenti ottenute con le condizioni di attacco corrispondenti. Come riferimento è stato preso un campione di silicio flat F.

**Tab. 5 – Caratteristiche geometriche della superficie testurizzata di wafer p-c-Si per diverse condizioni di processo**

Campione	KOH (%peso)	IPA (% volume)	T (°C)	t (min)	Altezza piramidi $\mu\text{m}$	Note su piramidi
S1	5	5	80	15	2-5	piccole –non uniformi
S2	5	5	75	60	2-9	piccole-uniformi
S3	5	5	80	60	3-15	medie-uniformi
S4	5	7	85	60	5-30	grandi-uniformi
F	--	--	--	--		campione flat

Le morfologie di tre di questi campioni sono mostrati in fig.18. In S1 grandi zone piane sono presenti nel campione, mentre per S2 e S3 l'intera superficie è coperta da piramidi in una struttura casuale. L'altezza delle piramidi in S2 e S3 è compresa tra 2-9 micron e 3-15 micron rispettivamente.



**Fig. 18 – Immagini SEM della superficie testurizzata di un wafer p-c-Si per differenti attacchi chimici**

Per studiare il confinamento ottico, la riflettanza dei campioni testurizzati è stata confrontata con quella del campione flat (fig.19). Quando si utilizza una superficie testurizzata è noto che la luce viene fatta rimbalzare più volte (almeno 2) sulla superficie prima di essere riflessa, con un conseguente abbassamento della riflettanza misurata. Così, nel caso ideale, il minimo misurato per la riflettanza per questa specifica struttura piramidale dovrebbe essere intorno a  $R_F^2$ , dove  $R_F$  è la riflettanza misurata dal silicio flat. Si osserva chiaramente che i valori misurati per S2 e S3 sono molto vicino a questo valore ottimale. Per contro, la riflettanza misurata per S1 è maggiore a causa della presenza delle zone piane in cui l'effetto antiriflesso è indebolito. Quindi, da un punto di vista ottico, la testurizzazione dei campioni S2 e S3 è sufficiente per ottenere un ottimale effetto antiriflesso. Il campione S4 dà il medesimo risultato di S3 e quindi non è stato inserito

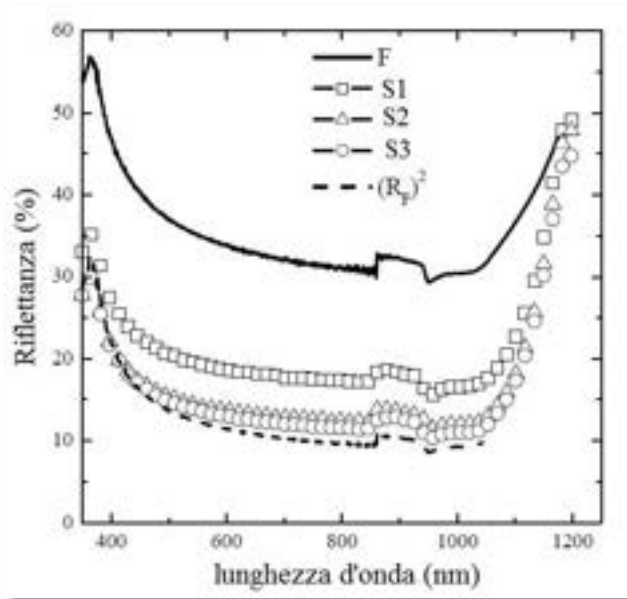


Fig. 19 – Riflettanza della superficie di wafer p-c-Si testurizzati diversamente

Le misure di lifetime effettivo sono riassunte nella figura 20 e compendiate in tabella 6 con i valori di *implied-Voc*. La qualità della passivazione è peggiore per il campione con piramidi isolate (S1); per le altre configurazioni vi è un aumento costante ad un valore comparabile al campione di riferimento ( $V_{oc_{im}} = 755\text{mV}$ ) con il valore più alto per la configurazione con piramidi medie (S3). Come si osserva nelle immagini SEM, il campione S1 presenta piramidi di primo stadio che occupano una superficie irregolare. Quindi, questa morfologia di testurizzazione può causare un'alta densità di stati di superficie a scapito della passivazione e quindi del valore di Voc. Il campione S4 da valori analoghi ad S3.

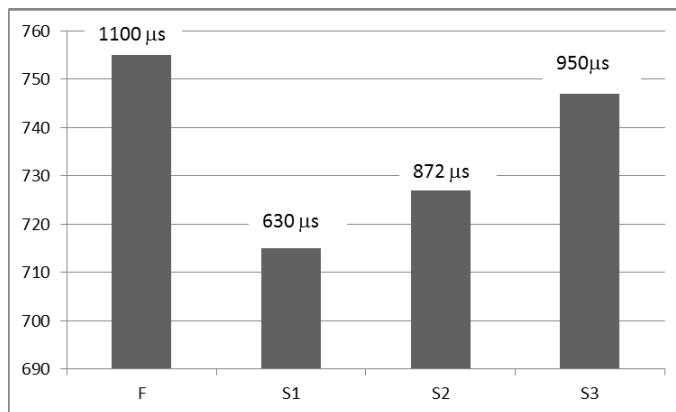


Fig. 20 –  $\tau_{eff}$  per wafer p-c-Si testurizzati diversamente e passivati con a-Si:H

Tab. 6 –  $\tau_{eff}$  e  $V_{oc_{im}}$  estratti da misure di lifetime su wafer p-c-Si testurizzati diversamente e passivati con a-Si:H

Campione	$\tau_{eff}$ ( $\mu\text{s}$ )	$V_{oc_{im}}$ (mV)
F	1100	755
S1	630	715
S2	872	727
S3	1200	748

Con la quasi completa riattivazione della Voc e del tempo di vita (dovuto alla ottimale passivazione applicata) abbiamo ottenuto una ottimizzazione del processo di testurizzazione che ha portato ad una distribuzione randomica ma uniforme delle piramidi con eccellenti proprietà ottiche.

### 3 Conclusioni

E' stata condotta un'attività sperimentale mirata al miglioramento di alcuni step di processo di fabbricazione per una cella solare ad eterogiunzione in silicio, con l'obiettivo specifico di ottenere un dispositivo con Voc di almeno 700 mV e fill factor superiore al 73%. La strategia di lavoro si è basata sull'iniziale ottimizzazione dell'insieme dei vari layer sottili costituenti la cella in funzione del livello di passivazione di un wafer di silicio cristallino di tipo p con superfici flat. I risultati ottenuti hanno permesso di ottenere successivamente un dispositivo con emitter in  $\mu\text{-SiO}_x\text{:H}$  e p-layer in  $\mu\text{-Si:H}$  le cui caratteristiche hanno consentito di raggiungere pienamente l'obiettivo previsto: è stata misurata una Voc di 710 mV ed un FF pari al 74.1%, con un'efficienza su area attiva del 19.7 %, quest'ultima superiore al 18% ottenuto nell'annualità precedente. Si è condotto inoltre uno studio sull'ottimizzazione dei processi chimici atti alla testurizzazione delle superfici di un wafer di silicio cristallino, a valle dei quali si è proceduto alla esportazione dei processi di fabbricazione di una cella solare ad eterogiunzione ottimizzata su wafer flat. A causa di imprevisti malfunzionamenti degli impianti di deposizione, non è stato possibile ottenere un dispositivo su wafer testurizzato per un confronto ottimale e si è quindi proceduto sperimentando un p-layer posteriore innovativo non basato su silicio ma su ossido di molibdeno. Con tale configurazione si è riusciti comunque ad ottenere una cella solare con efficienza di dispositivo del 18% e con un interessante valore di FF del 72.9%, dove il processo di fabbricazione non è ancora ottimizzato. La messa a punto degli impianti di deposizione potrà consentire di completare lo studio sulla configurazione ottimale di una cella solare ad eterogiunzione su wafer testurizzato, sia con layer sottili in silicio che con materiali innovativi in ossido metallico.

### 4 Riferimenti bibliografici

1. S. De Wolf, A. Descoedres, Z.C. Holman, C. Ballif, "High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review", *Green* 2 (2012) 7–24.
2. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 48)", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 24 (2016) 905–913.
3. A. Descoedres, Z.C. Holman, L. Barraud, S. Morel, S. De Wolf, C. Ballif, ">21% Efficient Silicon Heterojunction Solar Cells on n- and p-Type Wafers Compared", *IEEE Journal of Photovoltaics* 3 (2013) 83-89.
4. M. Taguchi, K. Kawamoto, S. Tsuge, T. Baba, H. Sakata, M. Morizane, K. Uchihashi, N. Nakamura, S. Kiyama, O. Oota, "HIT (TM) cells – High-efficiency crystalline Si cells with novel structure", *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 8 (2000) 503.
5. M. Izzi, M. Tucci M, L. Serenelli, P. Mangiapane, M. Della Noce, I. Usatii, E. Esposito, L.V. Mercaldo, P. Delli Veneri, "Doped  $\text{SiO}_x$  emitter layer in amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cell", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 115 (2) (2014) 705.
6. A. Descoedres, L. Barraud, S. De Wolf, B. Strahm, D. Lachenal, C. Guérin, C.Z. Holman, F. Zicarelli, B. Demarex, J. Seif, J. Holovsky, C. Ballif, "Improved amorphous/crystalline silicon interface passivation by hydrogen plasma treatment", *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 123506.
7. S. De Wolf, S. Olibet and C. Ballif, "Stretched-exponential a-Si:H/c-Si interface recombination decay", *Applied Physics Letters* 93, 032101 (2008).
8. T. F. Schulze, C. Leendertz, N. Mingirulli, L. Korte, B. Rech, "Impact of Fermi-level dependent defect equilibration on  $V_{oc}$  of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells", *Energy Procedia* 8 (2011) 282–287.
9. S. De Wolf, M. Kondo, "Nature of doped a-Si:H/c-Si interface recombination", *Journal of Applied Physics* 105 (2009) 103707.

10. O. Madani Ghahfarokhi, K. von Maydell, C. Agert, "Enhanced passivation at amorphous/crystalline silicon interface and suppressed Schottky barrier by deposition of microcrystalline silicon emitter layer in silicon heterojunction solar cells", *Applied Physics Letters* 104 (2014) 113901.
11. C. Leendertz, N. Mingirulli, T. F. Schulze, J. P. Kleider, B. Rech and L. Korte, "Discerning passivation mechanisms at a-Si:H/c-Si interfaces by means of photoconductance measurements", *Applied Physics Letters* 98 (2011) 212108.
12. J.P. Seif, A. Descoedres, G. Nogay, S. Hänni, S. Martin de Nicolas, N. Holm, J. Geissbühler, A. Hessler-Wyser, M. Duchamp, R.E. Dunin-Borkowski, M. Ledinsky, S. De Wolf, C. Ballif, "Strategies for Doped Nanocrystalline Silicon Integration in Silicon Heterojunction Solar Cells", *IEEE Journal of Photovoltaics*, in stampa [disponibile online].
13. J. S. Chou, W. J. Sah, S. C. Lee, T. C. Chang, J. C. Wang, "Microcrystalline silicon deposited by glow discharge decomposition of heavily diluted silane", *Materials Chemistry and Physics* 32 (1992) 273.
14. S. Olibet, E. Vallat-Sauvain and C. Ballif, "Model for a-Si:H/c-Si interface recombination based on the amphoteric nature of silicon dangling bonds", *Physical Review B* 76, 035326 (2007).
15. R. T. Tung, "The physics and chemistry of the Schottky barrier height", *Applied Physics Reviews* 1 (2014) 011304.
16. B. Demareux, S. De Wolf, A. Descoedres, Z. C. Holman, and C. Ballif, "Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering", *Applied Physics Letters* 101 (2012) 171604.
17. B. Stegemann, J. Kegel, M. Mews, E. Conrad, L. Korte, U. Sturzebecher, H. Angermann, "Evolution of the charge carrier lifetime characteristics in crystalline silicon wafers during processing of heterojunction solar cells", *Energy Procedia* 55 (2014) 219-228.
18. B. Demareux, J.P. Seif, S. Smit, B. Macco, W.M.M. Kessels, J. Geissbühler, S. De Wolf, C. Ballif, "Atomic-layer-deposited transparent electrodes for silicon heterojunction solar cells", *IEEE Journal of Photovoltaics* 4 (2014) 1387–1396.
19. R. Varache, J.P. Kleider, M.E. Gueunier-Farret, L. Korte, "Silicon heterojunction solar cells: optimization of emitter and contact properties from analytical calculation and numerical simulation", *Material Science and Engineering B* 178 (2013) 593-598.
20. L.V. Mercaldo, P. Delliveneri, I. Usatii, E.M. Esposito, G. Nicotra, "Properties of mixed phase n-doped silicon oxide layers and application in micromorph solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119 (2013) 67–72.
21. M. Liebhaber, M. Mews, T. F. Schulze, L. Korte, B. Rech, K. Lips, "Valence band offset in heterojunctions between crystalline silicon and amorphous silicon (sub)oxides (a-SiO<sub>x</sub>:H, 0 < x < 2)", *Applied Physics Letters* 106 (2015) 031601.
22. A. Tomasi, F. Sahli, J.P. Seif, L. Fanni, S. Martin de Nicolas Agut, J. Geissbühler, B. Paviet-Salomon, S. Nicolay, L. Barraud, B. Niesen, S. De Wolf, C. Ballif, "Transparent electrodes in silicon heterojunction solar cells: influence on contact passivation", *IEEE Journal of Photovoltaics* 6 (2016) 17-27.
23. S. Olibet, C. Monachon, A. Hessler-Wyser, E. Vallat-Sauvain, S. De Wolf, L. Fesquet, J. Damon-Lacoste, C. Ballif, "Textured silicon heterojunction solar cells with over 700 mV open-circuit voltage studied by transmission electron microscopy", 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 September 2008, Valencia, Spain 1140-1144.
24. J. Geissbühler, J. Werner, S. M. de Nicolas, L. Barraud, A. Hessler-Wyser, M. Despeisse, S. Nicolay, A. Tomasi, B. Niesen, S. De Wolf, C. Ballif, "22.5% efficient silicon heterojunction solar cell with molybdenum oxide hole collector", *Applied Physics Letters* 107 (2015) 081601.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

- a-Si     silicio amorfo  
a-Si:H   silicio amorfo idrogenato

AZO	Aluminum doped Zinc Oxide, ZnO:Al
BSF	Back Surface Field
c-Si	silicio cristallino
E <sub>a</sub>	Energia di attivazione
E <sub>F</sub>	Livello di Fermi
EQE	External Quantum Efficiency
FF	Fill Factor
FZ	Floating Zone
H <sub>2</sub>	idrogeno
HCL	acido cloridrico
HF	acido fluoridrico
IPA	alcol isopropilico
IQE	Internal Quantum Efficiency
J <sub>sc</sub>	densità di corrente di corto circuito
JV-light	caratteristica tensione-corrente per intensità incidente di 1 sole
KOH	idrossido di potassio
L <sub>D</sub>	lunghezza di Debye
MoO <sub>3</sub>	ossido di molibdeno
n-c-Si	silicio cristallino drogato n
n-μc-Si:H	silicio micro-cristallino idrogenato drogato n
n-μc-SiO <sub>x</sub> :H	ossido di silicio micro-cristallino idrogenato drogato n
p-a-Si:H	silicio amorfo idrogenato drogato p
p-c-Si	silicio cristallino drogato p
p-μc-Si:H	silicio micro-cristallino idrogenato drogato p
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
σ	conducibilità
SiH <sub>4</sub>	silano
SHJ	Silicon Hetero-Junction
τ <sub>eff</sub>	vita media effettiva di portatori minoritari, lifetime
TCO	Transparent Conductive Oxide
V <sub>oc</sub>	Tensione di circuito aperto
V <sub>oc<sub>im</sub></sub>	Implied-Voc
WF	Work Function