



Ricerca di Sistema elettrico

Studio dei processi di passivazione dei wafer di silicio

L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, G. De Cesare, M. Tucci



Università degli Studi di
Roma "Sapienza"

Report RdS/PAR2015/290

STUDIO DEI PROCESSI DI PASSIVAZIONE DEI WAFER DI SILICIO

L. Serenelli, L. Martini, D. Caputo, G. de Cesare (Dipartimento di Ingegneria Informazione, Elettronica e Telecomunicazioni, Università degli Studi di Roma "Sapienza")
M. Tucci, ENEA

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 B.1.2: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

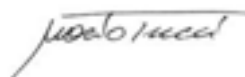
Obiettivo: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si – Subtask b.1: Ottimizzazione degli strati di silicio e trasferimento dei processi su wafer testurizzati

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio dei processi di passivazione dei wafer di silicio"

Responsabile scientifico ENEA: Mario Tucci



Responsabile scientifico Università di Roma "La Sapienza": Giampiero de Cesare

Indice

Sommario	4
1 Introduzione	5
2 Descrizione delle attività svolte e risultati	5
2.1 Ottimizzazione degli strati di SiO _x	5
2.1.1 Variazione di pressione e temperatura	6
2.1.2 Diluzione in idrogeno.....	6
2.1.3 Pressione parziale di CO ₂	8
2.2 Trattamenti termici e di esposizione UV post-deposizione.	9
2.3 Analisi FTIR e metastabilità	11
2.3.1 Influenza del trattamento termico	12
2.3.2 Influenza dell'esposizione UV.....	13
2.4 Applicazioni dei risultati a celle fotovoltaiche.....	14
3 Conclusioni	18
4 Riferimenti bibliografici.....	18
5 Appendice.....	20

Sommario

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

Il lavoro di sperimentazione descritto nel presente rapporto tecnico è stato rivolto all'ottimizzazione della deposizione di strati sottili di ossido di silicio substechiometrico (SiO_x) mediante tecnica PECVD per la passivazione di wafer di silicio cristallino e successiva applicazione alle celle solari ad eterogiunzione basate su silicio cristallino, con l'obiettivo finale di migliorarne le proprietà fotovoltaiche. Il SiO_x presenta, oltre a vantaggi in termini di passivazione delle superfici di silicio, proprietà ottiche migliori rispetto al silicio amorfo essendo caratterizzato da una banda ottica più larga, cosa che ne migliora la trasparenza nella regione ultravioletta dello spettro solare. Ciò consente un incremento della corrente di corto circuito estraibile dal dispositivo. La deposizione del SiO_x è relativamente semplice da ottenere, aggiungendo al normale processo di deposizione del silicio amorfo un flusso di gas contenente ossigeno come ad esempio la CO_2 . Tuttavia a causa della presenza del carbonio occorre introdurre anche un certo quantitativo di idrogeno che, oltre ad aiutare nella passivazione, serve a neutralizzare in parte eventuali contributi negativi dovuti al Carbonio stesso. Lo studio è quindi consistito in una campagna di deposizione di strati al variare dei parametri di processo (flussi di gas, temperatura, pressione, potenza) su silicio cristallino di tipo n e p, nonché su vetro, seguiti da una estensiva caratterizzazione delle proprietà ottiche ed elettroniche. L'applicazione di trattamenti eseguiti post-deposizione e successiva analisi dei risultati costituisce una parte molto importante dello studio perché aiuta a comprendere il comportamento del SiO_x nel normale flusso di produzione di una cella solare ad eterogiunzione. Il materiale ottenuto a valle del processo di ottimizzazione è stato impiegato come buffer in una cella solare ad eterogiunzione, terminata con strati sottili di silicio amorfo drogati ed ossidi trasparenti e conduttivi, e le proprietà comparate con analogo dispositivo avente buffer in silicio amorfo intrinseco.

1 Introduzione

Nel processo di realizzazione delle celle fotovoltaiche ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si, gli strati amorfi rivestono fondamentale importanza per due aspetti rilevanti: in primo luogo essi sono i responsabili della formazione del campo elettrico che fa funzionare la cella solare (giunzione) ed in secondo luogo, ma non meno importante, essi costituiscono la passivazione della superficie del wafer di silicio, la quale influenza in modo determinante l'efficienza della cella solare [1]. In tal senso la passivazione dei wafer di silicio riveste una fondamentale importanza per migliorare l'efficienza delle celle fotovoltaiche ad eterogiunzione. Visti i progressi riportati in letteratura relativi alla passivazione della superficie del silicio dovuti all'impiego di strati sottili di ossido di silicio non stechiometrico (SiO_x) depositato via plasma, la possibilità di ricorrere a questo materiale come strato di buffer per eterogiunzioni riveste un grande interesse [2]. Il SiO_x presenta, oltre a vantaggi in termini di passivazione, delle proprietà ottiche migliori rispetto al silicio amorfo essendo caratterizzati da una banda ottica più larga, che ne migliora la trasparenza nella regione ultravioletta dello spettro solare, con un conseguente incremento della corrente di corto circuito estraibile dal dispositivo. Il SiO_x può essere anche efficacemente drogato, specie di tipo n, rivestendo così anche il ruolo di alternativa per la formazione dell'emitter della cella [3]. Lo studio della passivazione offerta da questo materiale, così come per il silicio amorfo, deve coinvolgere l'investigazione dell'effetto di trattamenti post-deposizione quali trattamenti termici, che possono essere utili a migliorare o stabilizzare alcune proprietà dei film sottili qualora effettuati a temperature opportune [4]. Nella catena produttiva di celle fotovoltaiche, normalmente, i processi eseguiti in sequenza sono solitamente a temperature decrescenti, per evitare deterioramenti degli strati amorfi precedentemente depositati. Anche l'esposizione a raggi UV rientra nei trattamenti da considerare in quanto, in passato, è stata osservata una metastabilità [5] delle proprietà di passivazione di interfacce a-Si:H/c-Si a seguito di questo trattamento. Dato che il SiO_x è un materiale molto simile al silicio amorfo, una indagine approfondita del comportamento di strutture SiO_x /c-Si, sia su silicio p che n, in seguito a questi trattamenti è importante in prospettiva dell'utilizzo di questo tipo di ossido in celle ad eterogiunzione.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Ottimizzazione degli strati di SiO_x

Al fine di realizzare il film sottile di SiO_x si è deciso di partire dalle condizioni di deposizione ottimizzate per il silicio amorfo, aggiungendo una sorgente di ossigeno quale la CO_2 . I parametri di partenza sono quindi stati i seguenti:

Pressione di lavoro=750 mTorr, flusso di SiH_4 (5% in Ar)=120 sccm, flusso di H_2 =12 sccm, potenza RF=36 mW/cm², Temperatura=250 °C, a cui è stata aggiunta la CO_2 . I campioni prodotti, costituiti essenzialmente da una struttura SiO_x /c-Si/ SiO_x sono stati caratterizzati mediante misura del tempo di vita efficace con tecnica QSS-PCD in un sistema della Sinton Instruments [6]. I substrati di silicio cristallino utilizzati in questo lavoro sono principalmente di tipo n e resistività compresa tra 1 e 5 Ωcm , orientati (100), aventi spessore di partenza pari a 200 μm . Tali substrati, di media qualità, sono stati utilizzati per la prima parte di ottimizzazione, mentre i risultati sono stati successivamente validati su silicio di ottima qualità Floating Zone, sia di tipo p che n, di resistività tra 1 e 5 Ωcm e spessore 250 μm , orientati (100). I wafer CZ per essere utilizzati hanno subito la rimozione dei danni da taglio mediante bagno in soluzione basica di KOH (30% peso, T= 80°C, velocità di rimozione 3 $\mu\text{m}/\text{min}$), con la quale è stato raggiunto lo spessore finale di 160 μm . La superficie di tutti i wafer, sia CZ che FZ, è stata pulita mediante procedura standard SC1+SC2 [7]($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ vol., $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:6$ vol.). È importante notare che a prescindere dal processo di pulizia, ogni wafer è stato immerso in una soluzione di HF all'1% per 60 secondi prima di essere inserito nel sistema PECVD, per eliminare ogni traccia di eventuale ossido nativo formatosi sulla superficie. Tutti i wafer sono stati selezionati dallo stesso lingotto o lotto di produzione, così che il tempo di vita di

ogni campione fosse paragonabile per quanto riguarda il corpo del wafer, e dal confronto dei tempi di vita efficace misurati (che dipendono sia dal corpo che dalle superfici della fetta di silicio), le variazioni fossero dipendenti solo dalla passivazione offerta dal SiO_x depositato sulla superficie e dalle caratteristiche del materiale ottenuto variando i parametri di crescita. I wafer CZ di partenza avevano un tempo di vita di 600 μs , confermato da misure di tempo di vita efficace su strutture a-Si:H/c-Si/a-Si:H, in cui il silicio amorfo idrogenato è stato in precedenza ampiamente ottimizzato e studiato, così da poterlo considerare un ottimo passivante superficiale. Allo stesso modo i wafer FZ, su cui sono stati depositati gli strati di SiO_x ottenuti con il processo ottimizzato, hanno mostrato un tempo di vita maggiore di 1 ms. Nell'ottimizzazione del processo di deposizione, e quindi nella variazione dei parametri di processo, è stato considerato come parametro di controllo il tempo di vita di strutture $\text{SiO}_x/\text{c-Si}/\text{SiO}_x$: ad ogni modifica nelle condizioni di deposizione è stato acquisito il valore del tempo di vita, in base al quale è stato deciso il successivo passo in modo da raggiungere il set di parametri ottimali nel minor tempo possibile. Poiché normalmente dopo la deposizione degli strati amorfi vi sono successivi passaggi nella fabbricazione delle celle ad eterogiunzione, non è stato considerato il livello di tempo di vita subito dopo la crescita, ma quello a valle di un trattamento termico a 250°C per 30 minuti in atmosfera di azoto, atto a simulare l'effetto complessivo della temperatura a cui i processi successivi di fabbricazione della cella ad eterogiunzione sottopongono lo strato di SiO_x [8]. È stato adottato un approccio a più passaggi, esplorando un parametro alla volta, considerando come condizione di partenza quella menzionata in precedenza, ottimizzata per il silicio amorfo ed aggiungendo anidride carbonica. Prendendo spunto dalla letteratura, al fine di ottenere le migliori proprietà per il SiO_x , il contenuto di Ossigeno, espresso come pressione parziale ($R_{\text{CO}_2}=\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{SiH}_4)$), per ottenere il miglior lifetime è stato scelto attorno al 20% [9]. Considerando il flusso di silano menzionato (al netto dell'argon usato per diluizione) di 6 sccm, è stato scelto di aggiungere CO_2 nella misura di 1.5 sccm, e di esplorare in seguito il limite superiore di $R_{\text{CO}_2}=30\%$ con 2.5 sccm di anidride carbonica.

Il primo risultato ottenuto ha evidenziato che semplicemente aggiungendo la CO_2 alla deposizione del silicio amorfo non si ottiene un film sufficientemente buono per passivare la superficie del silicio cristallino. Infatti il tempo di vita efficace misurato sui substrati CZ ricoperti da ambo i lati con strati così ottenuti, spessi 15 nm, era di appena 3 microsecondi dopo la deposizione e 20 dopo il trattamento termico.

2.1.1 Variazione di pressione e temperatura

Come primo parametro è stata investigata la pressione di lavoro durante la crescita del film da plasma, trovando una correlazione diretta con il tempo di vita, come si può vedere in Figura 1 (linea rossa). Da letteratura è noto che aumentando la pressione di lavoro, il contenuto di ossigeno nel materiale diminuisce [10]. Allo stesso tempo anche la temperatura influenza la quantità di ossigeno incorporata nel SiO_x , in modo direttamente proporzionale [11]. Ne consegue che i due parametri possono essere variati raggiungendo una sorta di equilibrio per quanto riguarda l'ampiezza della gap ottica ed il carattere di ossido del film amorfo. Dunque nel processo di ottimizzazione si è deciso di valutare il tempo di vita come parametro di controllo, piuttosto che la trasparenza del film sottile ed è stata quindi condotta l'esplorazione della variazione di pressione, oltre che per la temperatura di partenza di 250 °C, anche per una temperatura inferiore, ovvero 180°C. È stato osservato in questo caso un incremento del livello di passivazione al diminuire della pressione, come illustrato in Figura 1 (linea nera). Il valore di tempo di vita raggiunto, tuttavia, non è altrettanto buono come il massimo ottenuto per $T=250^\circ\text{C}$. Una ulteriore riduzione nella pressione di lavoro potrebbe confermare l'andamento e permettere il raggiungimento di tempi di vita migliori, ma tale condizione di lavoro non è sostenibile nel sistema PECVD utilizzato. Il tempo di deposizione è fissato a 90 secondi che consente di ottenere uno spessore del film (di circa 15 nm) tale da garantire la passivazione al variare dei parametri di processo.

2.1.2 Diluizione in idrogeno

La diluizione in idrogeno è un punto fondamentale per il raggiungimento di elevate passivazioni superficiali [12]. Anche nel silicio amorfo è dimostrato che l'aggiunta di idrogeno durante la crescita del film da plasma, porta ad un miglioramento delle capacità di passivazione di questo film nei confronti del silicio cristallino,

con un massimo quando il flusso di idrogeno è doppio rispetto al silano [13]. Quindi anche nel nostro caso la condizione di partenza prevede un flusso di idrogeno pari a 12 sccm, che è il doppio del silano, al netto della sua diluizione in argon.

Nel caso del SiO_x , ci sono evidenze di un contenuto maggiore di ossigeno incorporato nel film con l'aumento della pressione parziale dell'idrogeno[14]. C'è anche un ulteriore elemento a favore della diluizione in idrogeno della miscela di gas reattivi. Infatti occorre considerare che la sorgente di ossigeno è l'anidride carbonica che, contenendo carbonio, può portare alla formazione di carburi che possono poi ritrovarsi nella camera di deposizione o essere incorporati nello strato depositato riducendone le sue proprietà di passivazione. In linea di principio potrebbero essere utilizzati altri tipi di gas come sorgenti di ossigeno, quali ad esempio NO_2 , che è privo di carbonio, ma contenente azoto che potrebbe condurre alla formazione di un altro tipo di materiale: l'ossinitruro, non facile da controllare. Mantenendo quindi la scelta sulla CO_2 , potrebbero essere introdotte nella miscela gassosa altre molecole per rendere inoffensivo il Carbonio formando composti volatili ed evitandone l'inclusione nel film, come, ad esempio, si fa nel caso di plasma reattivi a base di fluoro per la rimozione di silicio [15]. Nel caso in esame, invece, la dissociazione della CO_2 deve lasciar libero quanto più ossigeno possibile, portando il carbonio a formare altri composti ed essere espulso dalla camera in pressione controllata prima di poter essere incorporato in modo indesiderato nello strato passivante di SiO_x . In tal senso si può considerare la Tabella I, dove sono riportate le energie e le lunghezze dei legami che il carbonio può formare con le altre specie atomiche presenti nella miscela gassosa.

Tabella I. Energie e lunghezze di legame di diversi legami a base di carbonio con le alter specie presenti nel plasma di deposizione del SiO_x : Si, C, O, e H.

	C-Si	C-C	C-O	C-H	C=O
Energia di legame (kJ/mol)	318	346	358	413	799
Lunghezza di legame (pm)	185	154	143	109	120

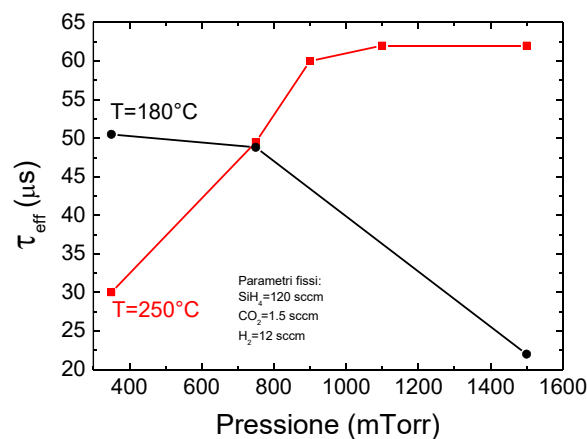


Figura 1. Tempo di vita efficace τ_{eff} in funzione della pressione del plasma per due diverse temperature: $T=250^\circ\text{C}$ (rosso) e $T=180^\circ\text{C}$ (nero).

Siccome l'energia di legame è quella necessaria per romperlo, più alta è l'energia, più stabile è il legame. Anche la lunghezza di legame è indice di stabilità: più è corto il legame, più stabile è la molecola. Secondo la struttura di Lewis, più un legame è stabile e più esso ha probabilità di formarsi, anche considerando la quantità di specie contenuta nell'ambiente [16]. Da questo punto di vista, una volta che la molecola di anidride carbonica si è completamente dissociata mediante la potenza RF applicata alla miscela gassosa nel reattore PECVD, il primo legame che il carbonio tenderebbe a formare è proprio quello con l'ossigeno, per riprodurre la molecola di CO_2 , ma il secondo legame più forte è quello con l'idrogeno: C-H. Anche la formazione di legami Silicio-Ossigeno è molto probabile, dato che l'energia di legame del Si-O è 452 kJ/mol.

Considerando che la valenza del carbonio è 4, è stato deciso di aggiungere idrogeno con un flusso pari a 4 volte quello della CO₂, oltre quello di 12 sccm già presente nelle condizioni di deposizione di partenza. Pertanto sono state eseguite deposizioni di SiO_x con flussi di idrogeno pari a 12, 18, 36 e 77 sccm, corrispondenti rispettivamente all'aggiunta di 0, 1, 16, 43 volte il flusso di CO₂. In Figura 2, considerando la linea rossa, si osserva un deciso incremento del tempo di vita all'aumentare del flusso di idrogeno, così da spingerci ad usare il massimo flusso consentito dal sistema PECVD in uso, di 177 sccm. Il valore finale del tempo di vita, a valle del trattamento termico a 250°C per 30 minuti, è di 480 μs, che non è lontano dal valore registrato mediante passivazione dello stesso tipo di wafer con il silicio amorfo.

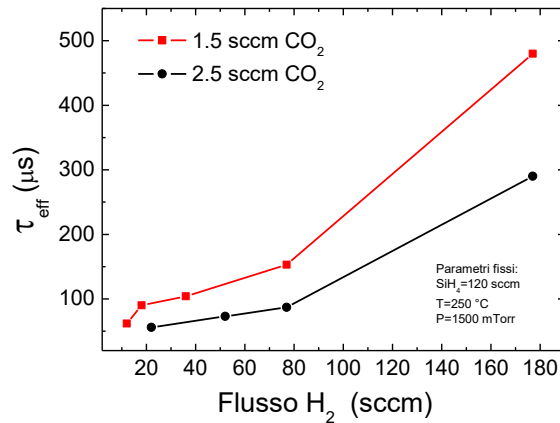


Figura 2. Tempo di vita efficace in funzione del flusso di idrogeno per due diverse concentrazioni di CO₂: 1.5sccm in rosso e 2.5sccm in nero.

2.1.3 Pressione parziale di CO₂

L'ultimo parametro esplorato è stato il flusso di CO₂, aumentato a 2.5 sccm per avere la R_{CO₂}=30%. In letteratura si riportano casi in cui il valore del tempo di vita diminuisce all'aumentare di R_{CO₂} [9],[11], ed anche nel nostro esperimento si è verificata la riduzione del tempo di vita all'aumentare della CO₂, come riportato in Figura 2. Si nota comunque che l'andamento del valore del tempo di vita con la diluizione di idrogeno segue lo stesso andamento osservato per R_{CO₂}=20%. Nella Figura 3 sono riportati i tempi di vita dei campioni in funzione delle pressioni parziali di idrogeno e anidride carbonica, calcolate considerando anche il flusso di silano al netto della sua diluizione in argon. Si osserva che il tempo di vita aumenta drammaticamente quando la pressione parziale della CO₂ è ridotta, indipendentemente dal valore del flusso dell'anidride carbonica stessa. D'altra parte, quando la variabile è la pressione parziale dell'idrogeno si osservano due curve parallele, con quella più bassa corrispondente al flusso di CO₂ più alto.

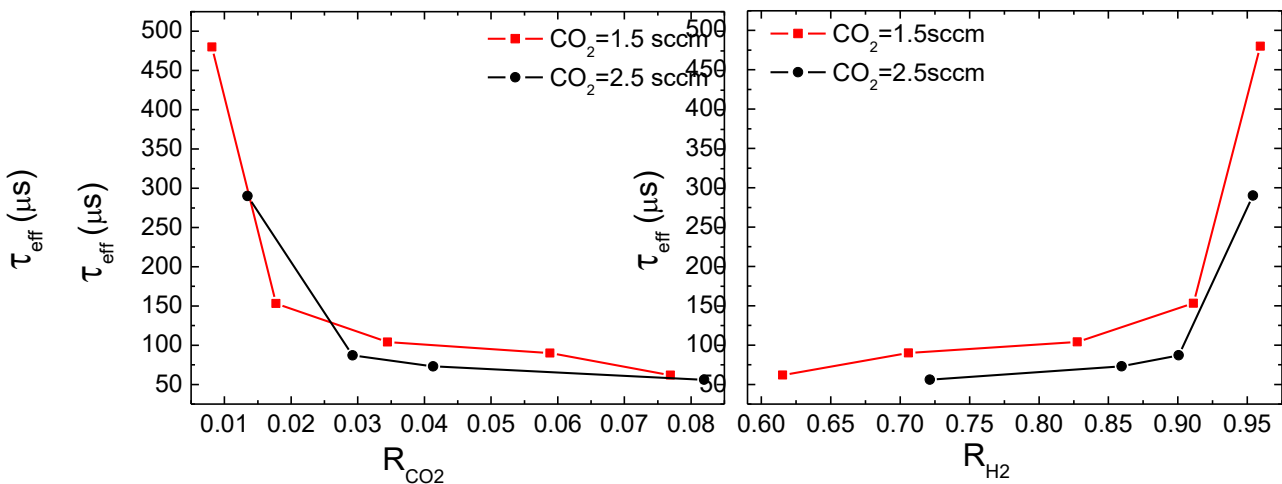


Figura 3. Tempo di vita efficace in funzione della pressione parziale di idrogeno e anidride carbonica: $R_{H_2} = \Phi_{H_2} / (\Phi_{H_2} + \Phi_{SiH_4} + \Phi_{CO_2})$ e $R_{CO_2} = \Phi_{CO_2} / (\Phi_{H_2} + \Phi_{SiH_4} + \Phi_{CO_2})$.

Considerando che per la struttura $\text{SiO}_x/\text{CZ c-Si}/\text{SiO}_x$ è stato ottenuto lo stesso tempo di vita che nel caso di wafer passivato con silicio amorfo, sono stati fissati i seguenti parametri per la deposizione dei film di SiO_x : RF: $36\text{mW}/\text{cm}^2$, $P=1.5\text{Torr}$, $T=250^\circ\text{C}$, $\text{SiH}_4=120\text{sccm}$, $\text{CO}_2=1.5\text{sccm}$, $\text{H}_2=177\text{sccm}$.

Lo stesso film è stato quindi depositato su vetri corning (Corning Eagle XG spessi 1.1 mm) per essere caratterizzato completamente anche dal punto di vista ottico. Dalle misure di riflettanza e trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda, eseguite in uno spettrofotometro Perkin Elmer lambda 950, è stato possibile calcolare mediante plot di Tauc [17] la banda di energia ottica proibita, che è risultata essere di 1.88 eV, maggiore di quanto ottenuto nello stesso sistema per il silicio amorfo (1.77 eV). Il film risulta essere intrinseco visti i valori di resistività misurati mediante misure di corrente tra due elettrodi planari depositati sul film a cui è stata applicata una tensione di 200 V: $\rho = 6 \cdot 10^7 \Omega\text{cm}$. L'indice di rifrazione, ricavato mediante misura ellissometrica, è di 3.15 valutato a 1000nm.

Al fine di validare il risultato di passivazione di questi film, ottimizzati su substrati di media qualità di tipo n, sono stati prodotti altri campioni con lo stesso set di parametri su silicio FZ di tipo p ed n. I valori di tempo di vita registrati dopo il trattamento termico sono risultati elevati: 1 ms e 1.6 ms rispettivamente.

Su campioni simili sono stati quindi condotti i test per lo studio della metastabilità delle proprietà di passivazione del SiO_x in seguito a post-trattamenti termici e/o di esposizione a luce UV.

2.2 Trattamenti termici e di esposizione UV post-deposizione.

Come visto l'ottimizzazione è stata condotta sulla base del tempo di vita misurato dopo un trattamento termico di 250°C per 30 minuti, scelto sulla base di precedenti esperimenti su silicio amorfo [8]. Tuttavia al fine di comprendere se questo fosse il meglio anche per il nuovo materiale SiO_x , ulteriori esperimenti sono stati condotti su campioni prodotti secondo i parametri ottimizzati, variando temperature e tempi. È risultato che la migliore condizione per ottenere il maggior incremento del tempo di vita è di 300°C per 30 minuti, tempo per il quale l'effetto benefico del trattamento termico satura. Poiché in precedenti esperimenti sul silicio amorfo fu registrata una metastabilità dell'effetto del trattamento termico sul valore del tempo di vita [18], è stata verificata la stabilità del tempo di vita delle strutture $\text{SiO}_x/\text{c-Si}/\text{SiO}_x$ in seguito al passaggio in forno a 300°C per 30 minuti (Figura 4).

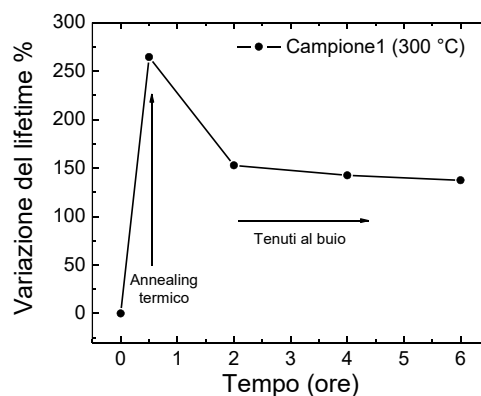


Figura 4. Studio della stabilità dell'effetto del trattamento termico a 300°C per 30 minuti durante lo stoccaggio del campione al buio.

Si nota che in seguito al trattamento termico il valore del tempo di vita aumenta del 260%, e che in seguito, lasciato in condizioni di buio, inizia a decrescere fino ad arrivare ad un valore attorno al 140%, che è un 35% in meno rispetto al massimo raggiunto, rimanendo poi stabile su questo livello.

Vista questa metastabilità, e considerati i precedenti studi sul silicio amorfo, è stato investigato se una esposizione UV dopo il trattamento termico potesse avere un qualche effetto. Per questo motivo dei campioni di $\text{SiO}_x/\text{c-Si}/\text{SiO}_x$ basati su silicio di tipo p che n precedentemente trattati termicamente sono stati esposti alla luce UV prodotta da una lampada al deuterio di intensità pari a $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ focalizzata su tutta la superficie del campione di SiO_x . È stato quindi monitorato il valore del tempo di vita efficace dei

campioni dopo diverse ore di esposizione, i dati sono illustrati in Figura 5. Come già osservato il trattamento termico ha fortemente aumentato il livello di passivazione del film di SiO_x in modo più efficace sul silicio di tipo n (Campione 2) che su quello di tipo p (Campione 3). L'esposizione UV non ha sicuramente un effetto stabilizzante sul tempo di vita, dato che esso diminuisce col passare del tempo durante l'irraggiamento. D'altra parte l'esposizione ai raggi UV di campioni appena depositati e quindi non trattati termicamente, ha portato ad una variazione percentuale del tempo di vita $(\tau - \tau_0)/\tau_0$ di -4% e -10% per campioni basati rispettivamente su silicio di tipo p ed n. Tuttavia, una volta che tale valore si è stabilizzato, un successivo trattamento termico ha mostrato un incremento del tempo di vita decisamente maggiore rispetto al caso precedente in cui il campione era stato trattato termicamente e poi irraggiato mediante UV. Infatti il Campione 4, basato su silicio di tipo n, è variato del 550% rispetto al tempo di vita misurato subito dopo la deposizione. Invece il Campione 5 basato, su silicio di tipo p, del 400%. L'incremento raggiunto dal campione n è anche maggiore di quello dell'analogo campione trattato termicamente subito dopo la deposizione (500%). In termini numerici, i migliori valori di tempo di vita efficace raggiunti sono: 1.8ms e 1ms rispettivamente per il silicio di tipo n e p. Dunque il decadimento del tempo di vita è funzione di quale trattamento viene applicato prima, e può variare anche in funzione del tipo di drogaggio del substrato.

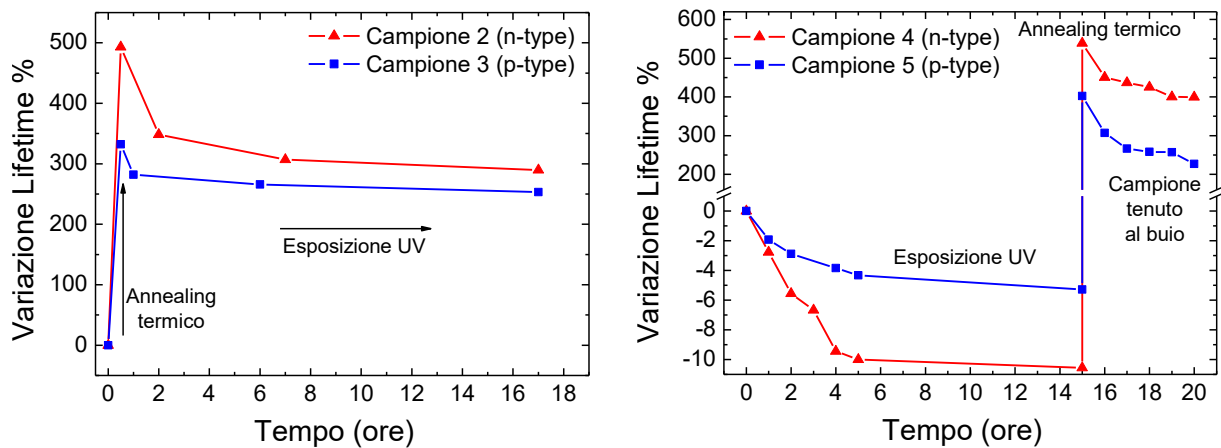


Figura 5. Variazioni del tempo di vita e V_{oc} implicita a) dopo trattamento termico seguito da esposizione UV a sinistra e b) dopo esposizione UV seguita da trattamento termico a destra.

Per confermare questa osservazione sono stati depositati strati di SiO_x su entrambi i lati di un wafer di silicio di tipo n, quindi esso è stato diviso a metà generando i Campioni 6 e 7. Il 6 è stato esposto per 15 ore alla luce UV; il 7 è stato tenuto al buio in aria. Al termine delle 15 ore, entrambi sono stati sottoposti a trattamento termico di 300 °C per mezz'ora e subito dopo è stato misurato il tempo di vita. Infine, dopo un tempo di tre ore necessario a stabilizzare il campione al buio ed in aria, è stato rimisurato il tempo di vita. Si è osservato che il Campione 6, precedentemente sottoposto a trattamento UV, è migliorato in misura maggiore rispetto al Campione 7, anche se entrambi hanno sperimentato comunque un iniziale degrado: il primo, come già osservato, in quanto esposto ai raggi UV; il secondo comunque dovuto all'aria, seppur al buio. E' interessante a questo punto confrontare diversi campioni sottoposti a diverse sequenze di trattamenti, secondo un indice "di decadimento", espresso come la differenza fra il tempo di vita subito dopo il trattamento termico e quello dopo 3 ore dal trattamento stesso, diviso per il tempo di vita misurato subito dopo la deposizione del film di SiO_x : $(\tau_{ann} - \tau_{dec})/\tau_0$. I valori sono riportati in Tabella II. Il Campione 6, prima esposto alla luce UV e dopo trattato termicamente, ha mostrato un decadimento inferiore al Campione 2, che ha sperimentato la procedura inversa: prima il trattamento termico e dopo quello UV. Il decadimento del Campione 7, il cui unico trattamento è stato quello termico, ha mostrato un decadimento minore. Tuttavia è noto che un film di SiO_x applicato alle eterogiunzioni sperimenti successivamente una esposizione alla luce UV, sia in condizioni di normale funzionamento, sia nei successivi passaggi della fabbricazione della cella, in particolare durante i processi di sputtering per la deposizione del TCO [19],[20]. In conclusione, sia la radiazione UV, sia un trattamento termico, producono delle modifiche nel materiale e

il loro effetto può essere sommato in modo opportuno per ottenerne un vantaggio. Per capire nel dettaglio come questo avvenga i vari campioni sono stati analizzati con l'aiuto della spettroscopia FTIR.

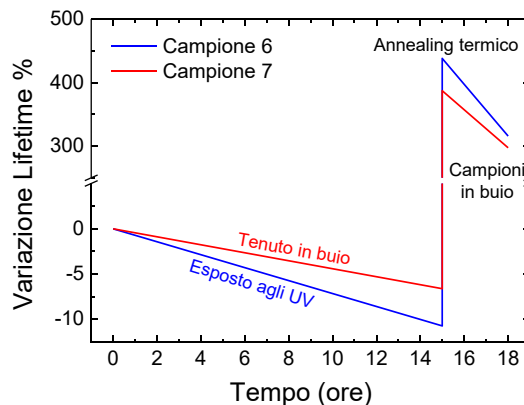


Figura 6. Efficacia del trattamento termico sul tempo di vita di strutture $\text{SiO}_x/\text{c-Si}/\text{SiO}_x$ quando effettuato su campioni precedentemente esposti alla luce UV (linea blu) o stoccati al buio (blu). Dopo il trattamento termico effettuato al tempo=15 ore, entrambi i campioni sono stati stoccati al buio in aria ed il tempo di vita misurato dopo 3 ore.

Tabella II: tempo di vita misurato subito dopo la deposizione ed indice di decadimento per i campioni 6 (trattamento termico), 7(trattamento termico dopo esposizione UV) e 2(esposto all'UV dopo il trattamento termico). τ_{ann} , τ_{dec} e τ_0 sono i tempi di vita efficace misurati rispettivamente dopo il trattamento termico, dopo alcune ore dal trattamento e appena depositato.

Campione	τ_0 (μs)	Indice di decadimento $(\tau_{\text{ann}} - \tau_{\text{dec}}) / \tau_0$
Campione 6 – UV+300°C	299	1.227
Campione 7 – 300°C	303	0.901
Campione 2 – 300°C +UV	309	1.583

2.3 Analisi FTIR e metastabilità

In generale l'analisi mediante spettrofotometria IR consente di determinare quali tipi di legami siano presenti in un materiale. In questo caso, in analogia con il silicio amorfo, i legami importanti da analizzare sono quelli tra idrogeno e silicio e tra silicio ed ossigeno. Tra i vari legami tra silicio ed idrogeno, identificabili dai modi di vibrazione (*Stretching Modes- SM*), ve ne sono alcuni più indicativi di altri. Possiamo riassumere le tante informazioni in pochi blocchi [21]:

- legami LSM e MSM (*Low e Medium SM*): Si-H nelle vacanze del materiale;
- legami HSM (*High SM*): Si-H e Si-H₂ sulle superfici di silicio, sia del silicio cristallino che all'interno di eventuali grani nel film di SiO_x ;
- legami Si-H o Si-H₂ su superfici dall'orientazione specifica;
- legami relativi alla superficie "libera" del silicio amorfo.

In particolare l'ultimo punto è importante in quanto, nota l'orientazione cristallografica del silicio utilizzato come substrato, se è presente un certo legame Si-H relativo a superfici di silicio di altra orientazione, questo evidenzia la presenza di grani di silicio all'interno del film, e quindi una natura mista amorfo/cristallino del materiale stesso [27]. Infatti il SiO_x è un materiale a fase mista, come osservato anche in altri lavori di letteratura [33]. Nel nostro caso la presenza di questi picchi (doppietti tra 2080 e 2100 cm^{-1}) indica la presenza della fase cristallina. Il rapporto con i picchi relativi ai legami della superficie del silicio amorfo indica la preponderanza dell'una o dell'altra fase. In tabella sono riassunti i picchi oggetto dell'analisi.

Tabella III. Posizioni dei picchi relativi ai modi SM dei legami silicio-idrogeno, rilevati nelle misure FTIR. In tabella sono elencati anche il tipo di idrato e relativi riferimenti bibliografici.

Idrogeno di superficie			Idrogeno nel film		
Posizione del picco (cm ⁻¹)	Tipo di idrato	Posizione del picco (cm ⁻¹)	Tipo di idrato	Posizione del picco (cm ⁻¹)	Tipo di idrato
2070	Si-H	[22][27]	1980-2000	Si-H (LSM)	[21][22][25]
2080-2083	Si-H (NHSM)	[26][27][22]	2020-2040	Si-H _x (MSM)	[22][23][24][31]
2095	Si-H surface	[31][32]	2050	Si-H (HSM)	[26]
2100	Si-H ₂ (NHSM)	[26][27][21][22]	2100	Si-H (LSM)	[28]
2114	Si-H ₂ surface	[26]	2160-2180	O ₂ (Si-H)	[26][30]
2130-2140	Si-H ₃ surface	[26][27][29][22]	2190-2200	O ₂ (Si-H _x)	[29]
			2200-2260	O ₃ (Si-H)	[29][31][25]

2.3.1 Influenza del trattamento termico

Sulla base di queste considerazioni sono stati analizzati gli spettri FTIR nella regione spettrale tra 1975 e 2200 cm⁻¹ in differenti momenti del monitoraggio dei vari trattamenti del film di SiO_x. In Figura 7 è mostrata l'evoluzione del Campione 1 sottoposto a trattamento termico (300°C, 30 min).

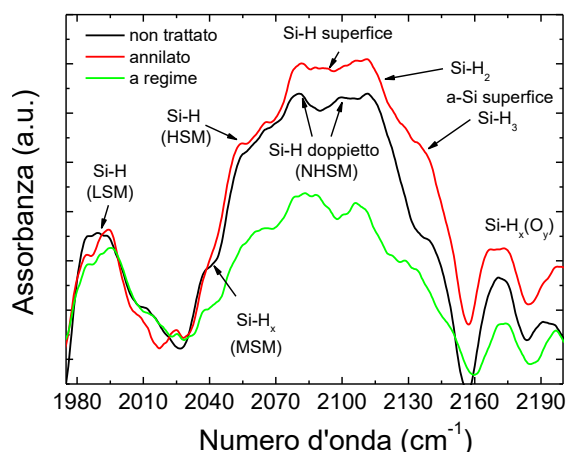


Figura 7. Spettri FTIR del Campione 1 prima e dopo il trattamento termico a 300°C in azoto.

Si vede chiaramente la presenza del doppietto suddetto e quindi la natura cristallina del film, insieme ad una presenza pronunciata di idrogeno nei legami LSM; la presenza dei legami oltre i 2160 cm⁻¹ evidenziano inoltre la natura ossidata del film. In seguito a trattamento termico si notano tre effetti (linea rossa):

1. il picco LSM si sposta, denotando una modifica delle regioni di accumulo di idrogeno [25],
2. le componenti di Si-H₂ e Si-H₃ che denotano la fase amorfa aumentano,
3. la parte centrale aumenta di intensità a causa del picco a 2095 cm⁻¹ che denota la presenza di legami Si-H di superficie.

Queste considerazioni suggeriscono che la presenza di fase amorfa aumenta ed è responsabile dell'incremento del tempo di vita dei campioni. La metastabilità dopo il trattamento termico (linea verde) si evidenzia nella diminuzione di intensità dei picchi relativi alla fase amorfa. I picchi LSM sono ancora presenti e responsabili del mantenimento del tempo di vita su valori superiori a quelli misurati sul campione appena depositato. Questo modello permette di immaginare la possibilità di una modifica della superficie esterna del film e una complessiva effusione dell'idrogeno dal film di SiO_x, causa della successiva

diminuzione del tempo di vita nella misura del 30% rispetto al valore massimo registrato (quando la fase amorfa è preponderante), come riportato in Figura 4.

2.3.2 Influenza dell'esposizione UV

Anche l'effetto dell'esposizione ai raggi UV è abbastanza evidente e si può osservare in Figura 8, confrontando la linea blu con la rossa relativa al campione trattato termicamente. La banda LSM si alza ed i picchi che rivelano la cristallinità del film diventano pronunciati. I picchi relativi alla fase amorfa si riducono dopo l'esposizione UV anche al di sotto dello stato relativo alla situazione del campione appena depositato. Questo è ancora più evidente in

Figura 9, in cui si nota che l'esposizione UV effettuata sul campione non precedentemente trattato (6), produce un allargamento della banda LSM ed un aumento del doppietto che indica una fase cristallina estremamente aumentata tale che i modi che denotano la fase amorfa diventano poco significativi. Per questo campione è stata anche eseguita una verifica con il plot di Tauc sulla E_g . Siccome non è stata rilevata alcuna differenza della gap prima e dopo l'esposizione UV (1.88 eV), si può escludere che l'aumento di questi picchi sia legato ad un aumento della cristallinità del film. Si può inoltre concludere che l'effetto della luce UV è quello di arrangiare diversamente la distribuzione dell'idrogeno nel film, accumulandone una certa quantità nelle vacanze del SiO_x e saturando i legami dei bordi di grano. Questo accumulo può essere disponibile per i successivi trattamenti termici, durante i quali l'idrogeno si distribuisce in modo da incrementare la fase amorfa e quindi il livello di passivazione superficiale del wafer di silicio cristallino. Questo meccanismo è visibile nella Figura 8 (linea magenta) in cui il campione esposto all'UV è stato sottoposto nuovamente a trattamento termico. In questo caso il picco relativo alla fase amorfa è notevolmente aumentato, tuttavia a causa dei vari trattamenti termici l'effusione dell'idrogeno è stata tale da ridurre la disponibilità nei siti di accumulo, per cui il tempo di vita efficace del campione dopo il secondo trattamento termico, non è stato ripristinato al livello ottenuto dopo il primo trattamento (1.5ms contro 1.8ms). Nel caso del Campione 4, illustrato in

Figura 9, l'idrogeno non ha avuto modo di uscire dal film, in quanto il campione stesso è stato esposto all'UV subito dopo la deposizione. Infatti l'idrogeno è stato del tutto spostato nei legami da cui poi il successivo trattamento termico ha potuto facilmente prelevarlo per portarlo verso legami tipici della fase amorfa, con un conseguente maggiore incremento di tempo di vita.

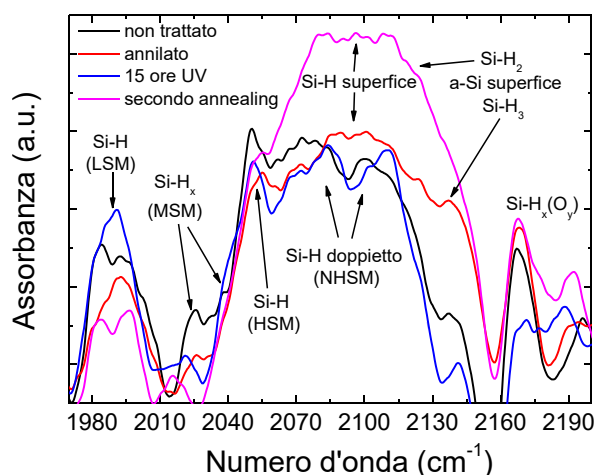


Figura 8. Evoluzione degli spettri FTIR sul Campione 2 in cui sono illustrate gli effetti del trattamento termico (linea rossa) sul campione appena depositato (linea nera), il quale è stato successivamente esposto all'UV per 15 ore (linea blu). Un ulteriore trattamento termico finale (linea magenta) mostra l'effetto della temperatura sui legami.

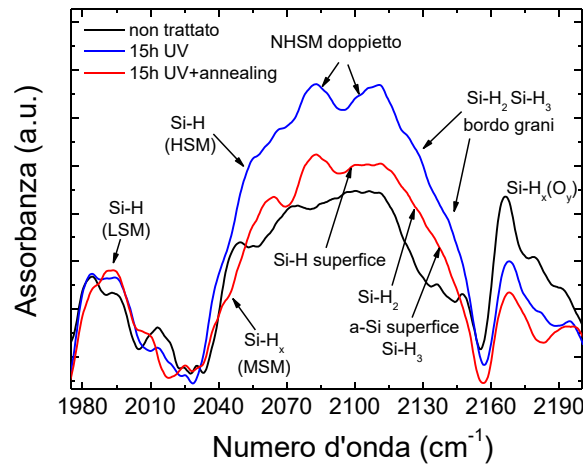
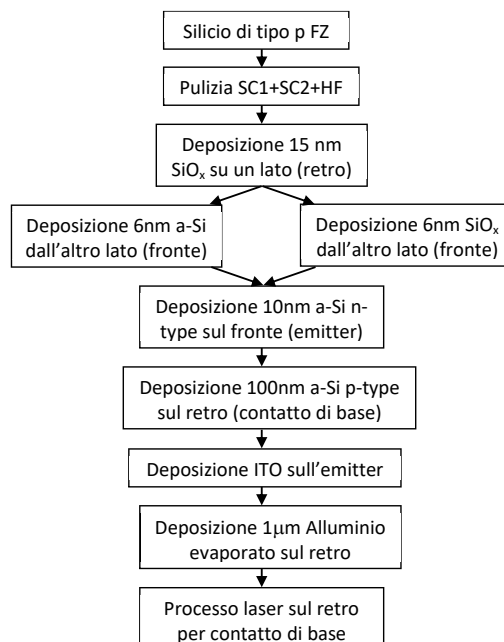


Figura 9. Effetto dell'esposizione UV (linea blu) sul campione appena depositato (linea nera) e successive trattamento termico (linea rossa) sugli spettri FTIR del Campione 6.

Riassumendo, l'effetto della luce UV è di prelevare idrogeno da alcuni legami e spostarlo verso "serbatoi di accumulo" quali le vacanze all'interno dello strato di SiO_x e sui bordi di grano della fase cristallina. L'effetto del trattamento termico è di prendere l'idrogeno da legami in cui sia agevolmente estraibile (vacanze e bordi di grano) e portarlo verso legami di superficie in fase amorfa, tra cui quelli della superficie del substrato, incrementando di conseguenza l'effetto di passivazione. Pertanto, è consigliabile eseguire prima una esposizione alla luce UV del film di SiO_x , perché in questo modo si rende maggiormente disponibile l'idrogeno durante un trattamento termico successivo per migliorare le proprietà di passivazione del silicio. Di conseguenza, pensando ad una sequenza di processi successivi, come nel caso della produzione di celle solari ad eterogiunzione, è bene sapere che non è conveniente applicare trattamenti termici agli strati amorfi appena depositati, in quanto questi verranno successivamente sottoposti a radiazioni UV durante i processi di sputtering per la deposizione del TCO [19, 20], a valle dei quali la deposizione della griglia di argento per finalizzare il contatto elettrico sottoporrà la cella ad un trattamento termico [34]. Conviene invece non trattare termicamente gli strati amorfi una volta depositati, ma aspettare di effettuare prima tutti i trattamenti che possano irraggiare UV, per poi eseguire trattamenti termici.

2.4 Applicazioni dei risultati a celle fotovoltaiche

Per verificare quanto visto finora sono state prodotte due celle fotovoltaiche gemelle secondo il seguente duplice schema:



Chiameremo nel seguito la cella con il buffer in SiO_x "cella A" mentre l'altra col buffer in silicio amorfo "cella B". Il buffer della cella B, così come gli strati amorfi drogati, sono stati depositati nella macchina PECVD, secondo i seguenti parametri:

Tabella IV: parametri di deposizione degli strati di silicio amorfo idrogenato

tipo a-Si:H	SiH_4 (sccm)	B_2H_6 (sccm)	PH_3 (sccm)	P (mTorr)	RF (W)	T (°C)	Tempo
i	40	-	-	680	5	210	28"
n	40	-	10	300	5	300	58"
p	40	20	-	700	5	210	4'30"

I tempi di deposizione sono stati calcolati in base ai tassi di crescita valutati su precedenti deposizioni. Ad una verifica degli spessori ottenuti sulla cella A, effettuata mediante fit con il software XOP [35] del profilo di riflettanza riportato in Figura 10, è stato osservato uno spessore dello strato drogato n di circa 12 nm. Il tasso di crescita del SiO_x , precedentemente valutato per deposizioni su substrati di tipo n, si è rivelato essere differente nel caso di silicio di tipo p utilizzato per i dispositivi. Lo spessore atteso di 6 nm è risultato invece essere di 9.6nm. Questo ovviamente ha influito sulle proprietà finali del dispositivo. Per la cella B invece lo spessore della coppia intrinseco/drogato è risultata di 12.5 nm, decisamente inferiore alle attese. La differenza nella crescita degli strati di silicio amorfo nei due casi è stata del tutto inattesa e probabilmente dovuta alle condizioni di adattamento della radiofrequenza nella scarica di innesco del plasma. Ciò nonostante è stato ancora possibile rilevare gli effetti ottici dei due materiali nelle celle realizzate.

Le riflettanze dei due strati per i due campioni, insieme al fit eseguito mediante XOP, sono riportati in Figura 10. In essa si osserva un profilo di riflettanza più alto per la coppia n a-Si:H/i a-Si:H rispetto al doppio strato n a-Si:H/ SiO_x . Questa differenza può essere apprezzata anche in Figura 12 e Figura 13, dove le curve di riflettanza sono misurate a valle della deposizione dell'ITO.

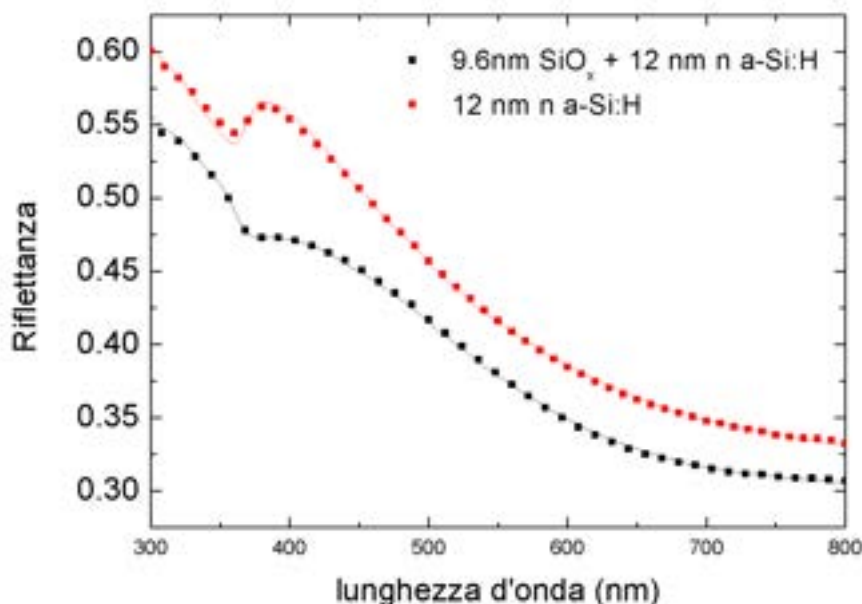


Figura 10. Profili di riflettanza nella regione 300-800 nm delle due strutture n a-Si:H/buffer/c-Si sia nel caso di buffer di SiO_x (rosso) che a-Si:H (nero) insieme ai relativi fit eseguiti con XOP

La deposizione dell'ITO, avvenuta in contemporanea sull'emitter di entrambe le celle nello sputtering in-line della Kenosystem presente nei laboratori DTE-FSN-TEF, è avvenuta secondo i seguenti parametri: potenza RF: 200W, Temperatura del substrato=230°C, flusso di $\text{Ar}+\text{H}_2(5\%)=30\text{sccm}$, Pressione di lavoro= $1.1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Il film ottenuto, di spessore pari a 80 nm, è stato caratterizzato mediante misura di resistività di strato ($30 \Omega/\text{sq}$), evidenziando una buona resistività ($2.4 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$). I parametri di deposizione

del TCO sono stati ottimizzati analogamente a quanto riportato in [36], adottando una ridotta potenza di scarica per evitare danneggiamenti degli strati amorfi e quindi della passivazione superficiale del wafer. A riprova di ciò sono stati monitorati i tempi di vita efficace sulla cella A e sulla cella B (o meglio sulle strutture n a-Si:H/buffer/p c-Si/SiO_x/p a-Si:H) prima e dopo la deposizione dell'ITO. E' stato osservato in entrambi i casi un netto miglioramento: per la cella A da 760 a 3100 μs, mentre per la cella B da 990 a 1060 μs; le V_{oc} implicite raggiunte dai due dispositivi in seguito alla deposizione sono state valutate 751 e 730 mV rispettivamente. È probabile che il processo di riscaldamento prima e durante la deposizione del TCO abbiano avuto lo stesso effetto del trattamento termico di post-deposizione analizzato nei paragrafi precedenti.

L'ultimo passaggio per il completamento delle celle è la metallizzazione. Per formare il contatto di base, è stato evaporato per via termica uno strato di circa 1 μm di alluminio sullo strato p amorfo, e successiva promozione del contatto mediante laser [37] Nd-YaG a 1064 nm, con una potenza di uscita pari a 800mW e focalizzato in maniera opportuna per promuovere una migrazione del boro contenuto nello strato p amorfo e dell'alluminio verso la superficie del wafer senza però al tempo stesso danneggiarla. Lo spazio tra uno punto di contatto ed il successivo è stato fissato per entrambe le celle pari a 500 μm.

Dopo una serie di ottimizzazioni per trovare la giusta distanza focale, sono state rilevate le caratteristiche J-V riportate in Figura 11, misurate senza metallizzazione frontale, utilizzando il solo ITO come contatto frontale.

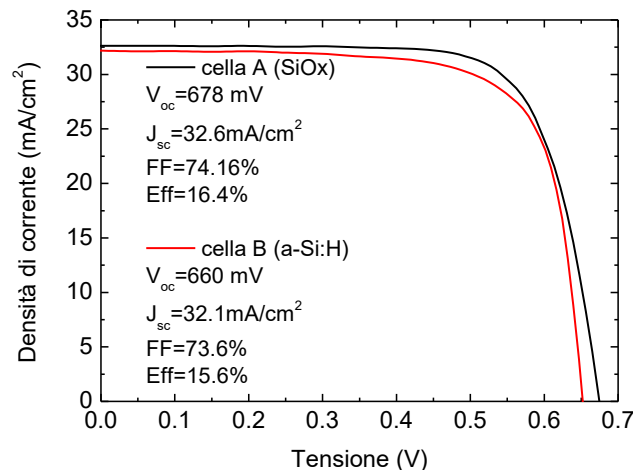


Figura 11: Caratteristiche J-V delle celle A e B

Si nota una tensione di circuito aperto maggiore per la cella A, come conseguenza del miglior livello di passivazione superficiale. Anche il Fill Factor è maggiore e questo è ugualmente dovuto al migliore tempo di vita a cui è legata la lunghezza di diffusione dei portatori. Infatti la distanza tra i punti di contatto sul retro della cella è fissa per entrambi i dispositivi, per cui una maggiore lunghezza di diffusione dei portatori implica l'aumento della probabilità che quelli giunti in prossimità della superficie posteriore possano raggiungere un punto di contatto prima di ricombinarsi e quindi essere efficacemente estratti.

Per quanto riguarda le J_{sc} si osserva che il buffer di SiO_x, la cui trasparenza dovrebbe aiutare ad incrementare la corrente di corto circuito, non riesce a dare in modo eclatante il proprio contributo a causa dello spessore maggiore rispetto a quello del buffer di a-Si:H presente nella cella B. Ad ogni modo è possibile apprezzare una differenza di 0.5 mA/cm² in favore della cella A, rilevabile anche dalla EQE di Figura 12.

Questo comportamento è maggiormente visibile dalle efficienze quantiche delle due celle, illustrate in Figura 12 insieme ai profili di riflettanza. Le EQE sono molto simili tra loro, seppure con un lieve vantaggio per la cella A (linea nera con triangoli), che è globalmente più alta della cella B (linea rossa con triangoli). Inoltre osservando i profili di riflettanza misurati a valle della deposizione di ITO, si nota che quello della cella B è superiore a quello della cella A, come già osservato in Figura 10, specialmente nella regione tra 350 e 600 nm. Questa differenza è la responsabile delle prestazioni simili delle due celle a dispetto dei differenti materiali utilizzati e della maggiore trasparenza del SiO_x, che ha la banda ottica proibita più larga,

come descritto nel paragrafo 2.1.3. Infatti se lo spessore dei due strati fosse lo stesso si avrebbe un diverso profilo di riflettanza, come illustrato in Figura 13 (sinistra), in cui è presente una simulazione (curva verde) in cui lo spessore del SiO_x è stato fissato a 5nm (anziché 9.6) e quello dell'emitter a 7nm (anziché 12nm), con una situazione confrontabile a quella in cui il buffer è di a-Si:H nella cella B (curva rossa). Nella stessa figura sono riportati i risultati dei fit eseguiti con XOP, insieme agli spessori dei film ottenuti. A parità di spessore dell'emitter di a-Si:H, la differenza del profilo di riflettanza della cella B rispetto alla simulazione è dovuta allo strato di buffer. Da questo confronto si può asserire che con spessori uguali di emitter e buffer, la trasparenza della cella A sarebbe senz'altro migliore della cella B.

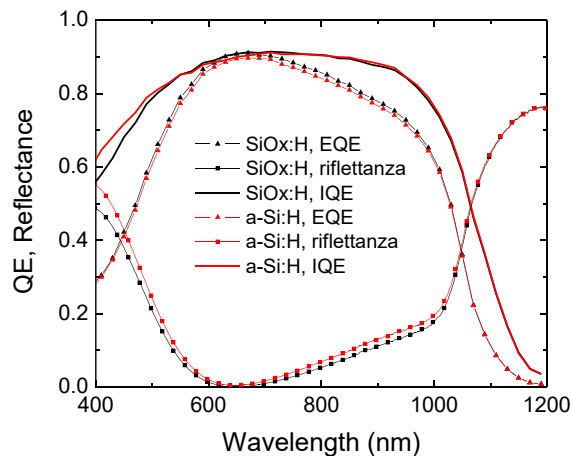


Figura 12: Efficienza Quantica Esterna, Riflettanza e Efficienza Quantica Interna delle celle A (nero) e B (rosso)

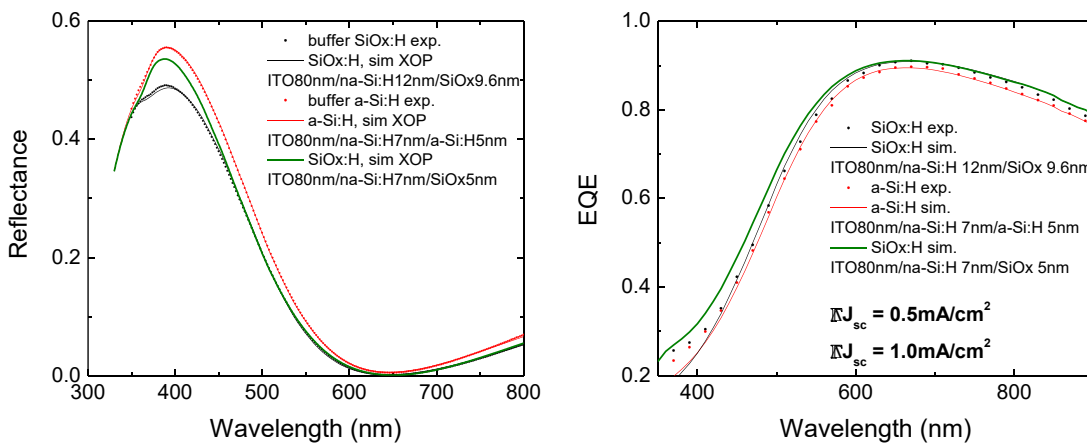


Figura 13: Riflettanza (a sinistra) ed EQE (a destra) della cella A (nero) e B (rosso); in verde la simulazione della riflettanza e dell'EQE di una cella con un emitter e un layer si SiOx di spessore uguale a quelli di a-Si:H (5nm strato intrinseco e 7 nm di emitter)

Inoltre da una simulazione sulle efficienze quantiche, riportata a destra in Figura 13, se nella cella A lo strato di buffer fosse stato da 5nm e l'emitter da 7nm, essa sarebbe stata decisamente maggiore nell'intervallo 350-600 nm, e quindi la corrente di corto circuito risulterebbe più alta di ben 1 mA/cm² rispetto alla cella B. Dunque è evidente come il coefficiente di assorbimento del SiO_x sia inferiore a quello del silicio amorfo, traducendosi in un miglioramento delle prestazioni consistente.

Osservando le efficienze quantiche interne in Figura 12, inoltre, si osserva che le due celle sono sostanzialmente identiche nella regione tra 700 e 1200 nm relativa al bulk e al retro della cella, certificando l'uguaglianza dei substrati utilizzati e la consistenza del confronto. Nonostante l'incremento di corrente per la cella A rispetto alla cella B, la curva di IQE di quest'ultima è comunque lievemente superiore (a 400 nm è maggiore del 6% assoluto) per via dell'assorbimento della luce negli strati amorfi della cella A in cui lo

spessore complessivo di a-Si:H e SiO_x è circa il doppio rispetto allo spessore dell'amorfo della cella B. Pertanto, considerata l'elevata tensione di circuito aperto ed il buon Fill Factor, ulteriormente migliorabile con l'adozione di una griglia di raccolta frontale e vista la prova indiretta della trasparenza del SiO_x, se ne può concludere che il materiale è adatto a sostituire il buffer di silicio amorfo in una cella ad eterogiunzione. L'ottimizzazione dei processi di contattatura e di interfaccia ottica tra i vari strati consentirà il raggiungimento di risultati migliori, specie se abbinati all'adozione di un SiO_x drogato per l'emitter.

3 Conclusioni

Gli strati ottimizzati di SiO_x depositati mediante PECVD sono risultati essere ottimi per la passivazione superficiale di wafer di silicio cristallino di tipo p ed n.

Le proprietà ottiche del materiale mostrano una banda proibita maggiore rispetto al silicio amorfo, che dovrebbe riflettersi in una maggiore trasparenza nella regione ultravioletta dello spettro. Le proprietà di passivazione possono essere incrementate mediante trattamenti post-deposizione che includono esposizione a raggi ultravioletti e trattamenti termici (i quali sono prodotti anche durante il processo di fabbricazione delle celle ad eterogiunzione).

L'impiego di questi strati all'interno di celle solari ha evidenziato la possibilità di raggiungere tensioni di circuito aperto elevate, fino al limite superiore di Voc implicita di 750 mV. Le tensioni effettivamente raggiunte nel dispositivo finale, di poco inferiori ai 700 mV, sono dovute ai processi di contattatura posteriore, che prevedono trattamenti invasivi come il laser firing che attualmente limitano la possibilità di raggiungere elevati valori di Voc.

Il confronto tra buffer di silicio amorfo e SiO_x in celle ad eterogiunzione fabbricate appositamente è stato viziato da inattese variazioni nella velocità di crescita dei vari strati. Nonostante ciò è stato possibile notare che il nuovo materiale è effettivamente più trasparente e quindi può essere vantaggiosamente considerato per il raggiungimento di elevate efficienze di conversione fotovoltaica. L'elevata passivazione offerta dal SiO_x, invece, consente di raggiungere tensioni di circuito aperto e Fill Factor interessanti.

4 Riferimenti bibliografici

1. M. Tucci, L. Serenelli, M. Izzi, E. Salza, P. Mangiapane, S. De Iulii, G. de Cesare, D. Caputo, "Heterojunctions for silicon photovoltaics Silicon Based Thin Film Solar Cells", Chapter 9, eISBN: 978-1-60805-518-0, 2013 ISBN: 978-1-60805-456-5 Editor: R. Murri BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS LTD 2013
2. A. Lambertz, V. Smirnov, T. Merdzhanova, K. Ding, S. Haas, G. Jost, R.E.I. Schropp, F. Finger, U. Rau, "Microcrystalline silicon-oxygen alloys for application in silicon solar cells and modules", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119 (2013) 134–143.
3. M. Izzi, M. Tucci, L. Serenelli, P. Mangiapane, M. Della Noce, I. Usatii, E. Esposito, L.V. Mercaldo, P. Delli Veneri, "Doped SiO_x emitter layer in amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cell", *Applied Physics A* 115(2) (2014) 705-712.
4. L. Martini, L. Serenelli, R. Asquini, D. Caputo, G. de Cesare, M. Izzi, M. Tucci, "Surface photovoltage as a tool to monitor the effect of hydrogen treatment on a-Si:H/c-Si heterojunction", *Proc. SPIE 8823, Thin Film Solar Technology V*, (2013) 88230U1–10.
5. M. Tucci, L. Serenelli, S. De Iulii, M. Izzi, "Characterization of SiN_x/a-Si:H crystalline silicon surface passivation under UV light exposure", *Thin Solid Films* 515 (2007) 7625–7628
6. R.A. Sinton, A. Cuevas, M. Stuckings, "Quasisteady-state photoconductance, a new method for solar cell characterisation", *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Fifth IEEE*, Washington, DC (1996) 457–460.
7. W. Kern, "The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology", *Journal of the Electrochemical Society* 137 (6) (1990) 1887–1892.

8. M. Tucci, L. Serenelli, "Metastability of SiNx/a-Si:H crystalline silicon surface passivation for PV application", *Thin Solid Films* 516(20) (2008) 6939–6942.
9. T. Mueller, S. Schwertheim, W.R. Fahrner, "Crystalline silicon surface passivation by high-frequency plasma-enhances chemical-vapor-deposited nanocomposite silicon suboxides for solar cell application", *Journal of applied physics* 107 (2010) 014504.
10. D. Das, A.K. Barua, "Properties of a-SiO:H films prepared by RF glow discharge", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 60 (2000) 167–179.
11. K. Ding, U. Aeberhard, V. Smirnov, B. Hollander, F. Finger, U. Rau, "Wide gap microcrystalline silicon oxide emitter for a-SiOx:H/c-Si heterojunction solar cells", *Japanese Journal of Applied Physics* 52 (2013) 122304.
12. E. U. Onyegam, W. James, R. Rao, L. Mathew, M. Hilali and S. K. Banerjee, "Amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells via Remote plasma chemical vapor deposition: Influence of hydrogen dilution, RF power, and sample Z-height position," 2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Tampa, FL, 2013, pp. 1272-1276.
13. J. Ge, Z.P. Ling, J. Wong, T. Mueller, A.G. Aberle, "Optimisation of Intrinsic a-Si:H Passivation Layers in Crystalline- amorphous Silicon Heterojunction Solar Cells", *Energy Procedia* 15 (2012) 107–117.
14. S.M. Iftiqar, "The roles of deposition pressure and RF power in opto-electronic properties of a-SiO:H films", *J. Phys. D:Appl. Phys.* 31 (1998) 160–1641.
15. M. Tucci, R. De Rosa, F. Roca, "CF4/O2 dry etching of textured crystalline silicon surface in a-Si:H/c-Si heterojunction for photovoltaic applications", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 69 (2001) 175–185.
16. General Principles of Chemical Bonding, in Libretexts, <http://chem.libretexts.org> ([http://chem.libretexts.org/Core/Theoretical_Chemistry/Chemical_Bonding/General Principles of Chemical Bonding/Bond Energies](http://chem.libretexts.org/Core/Theoretical_Chemistry/Chemical_Bonding/General_Principles_of_Chemical_Bonding/Bond_Energies))
17. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium", *Phys. Status Solidi* 15(2) (1966) 627–637.
18. L. Serenelli, R. Chierchia, M. Izzi, M. Tucci, L. Martini, D. Caputo, R. Asquini, G. de Cesare, "Hydrogen Plasma and Thermal Annealing Treatments on a-Si:H Thin Film for c-Si Surface Passivation", *Energy Procedia* 60 (2014) 102–108.
19. V. Monna, A. Ricard, "Emission spectroscopy of Ar–H2 plasma", *Vacuum* 61 (2–4) (2001) 409–412.
20. M. Izzi, M.Tucci, L. Serenelli, P. Mangiapane, E. Salza, R. Chierchia, M. della Noce, I. Usatii, E. Bobeico, L. Lancellotti, L.V. Mercaldo, P. Delli Veneri, "TCO Optimization in Si Heterojunction Solar Cell on p-type Wafers with n-SiOx Emitter", *Energy Procedia* 84 (2015) 134–140.
21. A.H.M. Smets, T. Matsui, M. Kondo, "Infrared analysis of the bulk silicon-hydrogen bonds as an optimization tool for high-rate deposition of microcrystalline silicon solar cells", *Applied Physics Letters* 92(3) (2008) 033506.
22. A.H.M Smets, M.C.M van de Sanden, "Relation of the Si-H stretching frequency to the nanostructural Si-H bulk environment", *Physical Review B* 76 (2007) 073202.
23. S. Agarwal, B. Hoex, M.C.M. van de Sanden, D. Maroudas, E.S. Aydil, "Hydrogen in Si–Si bond center and platelet-like defect configurations in amorphous hydrogenated silicon", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 22 (2004) 2719–2726.
24. W. Peng, X. Zeng, S. Liu, H. Xiao, G. Kong, Y. Yu, X. Liao, "Study of microstructure and defects in hydrogenated microcrystalline silicon films", *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE*, Philadelphia, PA (2009) 001029–001033.
25. A. Smets, "Growth Related Material Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon", Ph.D thesis, Eindhoven University of Technology (2002) chap 2.
26. D.C. Marra, E. Edelberg, R. Naone, E. Aydil, "Silicon Hydride composition of plasma-deposited hydrogenated amorphous and nanocrystalline silicon films and surfaces", *J. Vac. Sci. Technol. A* 16(6) (1998) 3199–3210.

27. M. Shinohara, T. Kuwano, Y. Akama, Y. Kimura, M. Niwano, H. Ishida, R. Hatakeyama, "Interaction of hydrogen-terminated Si(100), (110), and (111) surfaces with hydrogen plasma investigated by in situ real-time infrared absorption spectroscopy", *J. Vac. Sci. Technol. A* 21(1) (2003) 25-31.
28. P.V. Bulkin, P. L. Swart, B. M. Lacquet, "Electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapour deposition and optical properties of SiO_x thin films", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 226(1-2) (1998) 58–66.
29. A.C. Bronneberg, A.H.M Smets, M. Creatore, M.C.M. van de Sanden, "On the oxidation mechanism of microcrystalline silicon thin films studied by Fourier transform infrared spectroscopy", *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 884–887.
30. M.K. Weldon, B.B. Stefanov, K. Raghavachari, Y.J. Chabal, "Initial H₂O- induced Oxidation of Si(100)-(2x1)", *Physical Review Letters* 79 (15) (1997) 2851.
31. O. Pehlivan, D. Menda, O. Yilmaz, A. O. Kodolbas, O. Ozdemir, O. Duygulu, K. Kutlu, M. Tomak, "Structural and interfacial properties of large area n-a-Si:H/i-a-Si:H/p-c-Si heterojunction solar cell", *Materials Science in Semiconductor Processing* 22 (2014) 69-75.
32. P.J. van den Oever, "In situ studies of silicon-based thin film growth for crystalline silicon solar cells", Ph.D thesis, Eindhoven University of Technology, 2007.
33. H.P. Zhou, D.Y. Wei, S. Xu, S. Q. Xiao, L.X. Xu, S.Y. Huang, Y.N. Guo, S. Khan, M. Xu, "Si surface passivation by SiO_x:H films deposited by a low-frequency ICP for solar cell applications", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 395401
34. L. Serenelli, M. Izzi, R. Chierchia, E. Salza, P. Mangiapane, M. Tucci, "Screen printing a bassa temperatura di sintering e a bassa resistività specifica di contatto sia su ITO che su AZO", Report RdS/2013/007, Settembre 2013
35. XOP: <http://www.esrf.eu/computing/scientific/xop2.1/extensions.html>
36. L. Serenelli, M. Tucci, M. Izzi, R. Chierchia, E. Salza, D. Caputo, G. de Cesare, "Sviluppo di strati sottili di ossido trasparente e conduttivo per applicazione alle celle ad eterogiunzione silicio amorfo / silicio cristallino", Report RdS/PAR2014/002 Settembre 2015.
37. M. Tucci, E. Talgorn, L. Serenelli, E. Salza, M. Izzi, P. Mangiapane, "Laser fired back contact for silicon solar cells", *Thin Solid Films*, 516 (2008) pag. 6767

5 Appendice

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività.

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

I risultati delle varie fasi della ricerca hanno trovato un'ottima accoglienza nella comunità scientifica e industriale, portando alla pubblicazione numerosi articoli internazionali, di diversi brevetti industriali e al

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