



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione del guadagno ottico in celle ad eterogiunzione di silicio mediante sviluppo di TCO e metodi di texturing innovativi

M.L. Addonizio, A. Spadoni, L. Fusco, A. Antonaia

OTTIMIZZAZIONE DEL GUADAGNO OTTICO IN CELLE AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO MEDIANTE SVILUPPO DI TCO E METODI DI TEXTURING INNOVATIVI

M.L. Addonizio, A. Spadoni, L. Fusco, A. Antonaia
ENEA

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

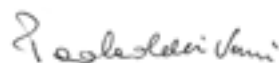
Piano Annuale di Realizzazione 2017

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.2 Ottimizzazione del guadagno ottico in celle ad eterogiunzione di silicio: texturing del silicio e sviluppo di differenti tipologie di TCO

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 DRY TEXTURING DI WAFER DI SILICIO.....	6
2.1.1 SVILUPPO DI METODI DI RIMOZIONE DEL DANNEGGIAMENTO INDOTTO DA PROCESSI RIE.....	7
UTILIZZANTI MISCELE GASSORE DI CF ₄ /O ₂	
2.1.2 SVILUPPO DI PROCESSI RIE A BASSO DANNEGGIAMENTO SUPERFICIALE.....	14
2.2 SVILUPPO DI TCO INNOVATIVI: In ₂ O ₃ :H AD ALTA MOBILITÀ.....	22
3 CONCLUSIONI.....	34
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	36
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	38

Sommario

Wafer di silicio monocristallino di tipo-p sono stati testurizzati utilizzando la tecnica RIE con l'obiettivo di ottimizzare il confinamento ottico e, quindi, la densità di corrente ottenibile in dispositivi ad eterogiunzione Si cristallino/Si amorfo. Le attività condotte hanno mirato al miglioramento delle proprietà elettroniche delle superfici testurizzate mediante processo RIE per una applicazione più efficace nei dispositivi. In particolare, sono stati sviluppati differenti metodi, alternativi al wet etching, per la rimozione dello strato danneggiato dalla superficie del silicio prodotta da processo RIE. I differenti tipi di trattamenti hanno dato risultati controversi in termini di rimozione controllata di materiale senza ridurre le sue ottimizzate proprietà basso-riflettenti, solo blandi trattamenti in plasma di SF₆ si sono rivelati più efficaci. Alla luce di questi risultati per il superamento del problema sono state realizzate modifiche alla camera di processo con lo scopo di ottenere processi RIE più "puliti". I processi condotti con SF₆ hanno prodotto superfici in cui il tempo di vita dei portatori (τ_{eff}), che prima delle modifiche all'impianto era pari a 170 μ s, è diventato 950 μ s, confrontabile alla τ_{eff} del wafer di silicio cristallino, indicando assenza di danneggiamento durante il processo RIE, poichè il wafer testurizzato ha la stessa qualità elettronica del wafer di c-Si di riferimento. La morfologia del texturing è costituita da cavità a forma di "U", le cui irregolarità superficiali sono state rimosse con attacco acido. Le cavità hanno alto rapporto d'aspetto (ampiezza circa 1 μ m e profondità circa 300 nm) ed un'ampia curvatura alla base, che offre maggiori possibilità di ottenere un ricoprimento conformale negli step successivi di deposizione dello strato passivante.

Sono stati sviluppati TCO innovativi a base di ossido di indio drogato idrogeno (In₂O₃:H) caratterizzati da alta mobilità con l'obiettivo di migliorare la qualità dello strato antiriflettente e conduttore che copre il dispositivo EHJ, rispetto ai TCO attualmente utilizzati (ITO, ZnO:Al). Film di IOH con eccellenti proprietà di trasparenza e conducibilità sono stati ottenuti ottimizzando il processo di deposizione ed il trattamento di annealing post-deposizione. E' stato accuratamente analizzato il ruolo della potenza sulle proprietà del materiale ottenuto, esplorando anche la possibilità di utilizzare basse potenze RF fino a 500W con l'obiettivo di ridurre il bombardamento degli strati sottostanti durante la fabbricazione del dispositivo. E' stato individuato il range di pressione parziale di H₂O introdotta in camera, alle differenti potenze di alimentazione RF esplorate, all'interno del quale si ottiene una struttura amorfa. La cristallizzazione del film amorfo avviene a temperature moderate, compatibili con la salvaguardia dei materiali sottostanti del dispositivo, attraverso un processo di cristallizzazione da fase solida ottenendo grani di ~300 nm. I film cristallini a più elevata mobilità (≥ 140 cm²/Vs) si ottengono a potenze più alte (700 W e 2.5 x 10⁻⁶ Torr di p(H₂O)). I film di IOH ottenuti presentano una migliore trasparenza rispetto all'ITO nella regione spettrale NIR (effetto derivante dall'abbattimento dell'assorbimento da elettroni liberi) mantenendo molto alta la conducibilità elettrica (effetto derivante dal notevole incremento della mobilità del portatore).

1 Introduzione

Il silicio cristallino è il materiale maggiormente impiegato per la realizzazione di celle solari, nonostante i processi di produzione siano economicamente elevati, pertanto il continuo miglioramento del rapporto costi/prestazioni è essenziale per una crescita sostenibile del fotovoltaico. Le celle solari ad eterogiunzione di silicio (SHJ) hanno la potenzialità di alte efficienze di conversione. Ottimizzare la raccolta di luce all'interno della regione attiva del dispositivo, in questo caso il substrato in silicio monocristallino, significa aumentare la densità di corrente ottenibile.

E' evidente, quindi, l'importanza di sviluppare nuove strategie volte ad aumentare la raccolta della luce solare sia attraverso la testurizzazione della superficie del wafer di silicio, che consente di ridurre le perdite per riflessione della radiazione solare e di incrementarne il cammino ottico nel dispositivo [1, 2], sia ottimizzando la qualità dello strato antiriflettente e conduttore che copre il dispositivo, costituito da un ossido trasparente e conduttivo (TCO).

Superfici di silicio coperte da uno strato di nano o micro strutture, generalmente indicate come "black-silicon" (BSi), sopprimono efficacemente la riflessione, mentre simultaneamente migliorano lo scattering e l'assorbimento della luce [3]. Il texturing dei wafer di silicio può essere realizzato attraverso metodi di dry-etching condotti mediante Reactive Ion Etching (RIE) in alternativa ai tradizionali metodi di wet-etching [4, 5] rispetto ai quali offrono una serie di vantaggi sia economici che ambientali. I metodi dry sono metodi a basso costo, idonei per larga area ed in grado di operare senza l'applicazione di maschere in quanto il RIE, in particolari condizioni di processo, può dar luogo ad etching anisotropo. Inoltre, sono processi a bassa temperatura, consentono di trattare un solo lato per volta del substrato, con la possibilità di diversificare il grado di testurizzazione sulle due facce del wafer e non richiedono lo smaltimento di elevate quantità di reflui.

Fin dal 1995 sono state sviluppate strutture dette "black-silicon" costituite da scavi verticali sulla superficie del silicio utilizzando miscele gassose fluorurate [6-8]. Negli ultimi anni grande attenzione è stata dedicata da molti gruppi di ricerca [9-11] allo sviluppo ed all'ottimizzazione di questo processo. In particolare è stato analizzato l'effetto della temperatura, partendo da temperature criogeniche [12], fino a temperature tra 20 e 30 °C [13]. L' integrazione di wafer di c-Si testurizzati mediante RIE in celle solari ha prodotto solo moderate efficienze di conversione [14]. per effetto dell'elevata ricombinazione superficiale causata dal danneggiamento indotto dall'impatto ionico [15]. Mitigare il danno indotto dal RIE è tuttavia cruciale per rendere il black-silicon altamente competitivo. A tale scopo si sono sviluppati processi RIE tunabili verso un ridotto danno superficiale utilizzando sorgenti ICP planari per la formazione di alte densità di plasma accoppiate capacitivamente a sorgenti RF. Questo permette il tuning dell'energia degli ioni accelerati verso il campione indipendentemente dalla densità del plasma [16, 17].

Nelle precedenti annualità del progetto wafer di silicio monocristallino di tipo p sono stati testurizzati mediante processi dry e senza l'uso di maschere, utilizzando plasmi di due differenti miscele gassose, aventi differente grado di dissociazione, a base di CF_4/O_2 ed SF_6/O_2 in un sistema Reactive Ion Etching (RIE). Attraverso un'attenta ottimizzazione dei principali parametri di processo si è ottenuta una forte riduzione di riflessione ottica del wafer ($R < 5\%$) associata ad una opportuna morfologia del texturing (piccole formazioni piramidali)[18, 19]. Questa struttura è stata ritenuta fortemente promettente per un efficace impiego nelle celle. Purtroppo, i trattamenti in plasma inducono significativi danni sulla superficie del wafer di silicio riducendo il tempo di vita dei portatori minoritari in prossimità della superficie trattata. L'aumento della densità dei difetti superficiali del wafer ha un notevole impatto sulla qualità dell'interfaccia a-Si:H/c-Si e si traduce in una minore V_{oc} del dispositivo. Per ripristinare valori accettabili del tempo di vita dei portatori minoritari sono stati sviluppati trattamenti di etching chimico, utilizzando soluzioni acide, da cui è emerso che è necessario rimuovere spessori di circa 100 nm dalla superficie del wafer testurizzato per ripristinare le sue proprietà elettroniche, ma questo con un forte innalzamento delle sue proprietà riflettenti. E' quindi emerso che è necessario adoperarsi per un più accurato controllo sull'entità della rimozione. A tale scopo nella presente annualità sono stati sviluppati differenti post-trattamenti (plasma di SF_6 e ossidazione anodica) al fine di ottenere la rimozione di uno spessore controllato di materiale e

ripristinare le proprietà iniziali, senza ridurre eccessivamente il grado di testurizzazione della superficie e quindi le sue ottimizzate proprietà scatteranti. Inoltre, sono state realizzate modifiche alla camera di processo con lo scopo di ottenere processi RIE più "puliti" e quindi con un basso o assente danneggiamento delle proprietà elettroniche dello strato superficiale del wafer di silicio. Le proprietà di scattering ottico delle superfici, la misura del tempo di vita dei portatori, insieme a caratterizzazioni strutturali, si sono rivelati fondamentali per determinare le proprietà elettroniche del wafer testurizzato di Si prima dell'utilizzo in celle.

Sempre ai fini dell'ottimizzazione del guadagno ottico dei dispositivi ad eterogiunzione era già stata esplorata la possibilità di sviluppare una nuova classe di TCO innovativi ad alta mobilità ($\mu > 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [20] da usare sul lato frontale per garantire sia una efficace conduzione laterale dei portatori di carica generati nella cella che per ridurre le perdite per assorbimento ottico dentro lo strato di TCO. Quale materiale più promettente era stato individuato l' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ (IO:H), per la cui deposizione erano state predisposte opportune implementazioni dell'impianto di sputtering esistente.

Nella presente annualità è stato sviluppato il processo di deposizione mediante sputtering RF dell' IO:H e sono stati ottimizzati i principali parametri di processo quali potenza, pressione e contenuto di vapor d'acqua. In particolare, è stato studiato il ruolo della pressione parziale del vapore di H_2O al variare della potenza rf sulle proprietà del materiale. Sono state cercate le condizioni per ottenere film con struttura amorfa e sono stati sviluppati opportuni trattamenti termici per promuoverne la cristallizzazione al fine di incrementare la mobilità dei portatori.

Essendo le proprietà elettriche ed ottiche del TCO determinanti al fine di ottenere dispositivi ad alta efficienza, in particolare, i film di TCO devono essere caratterizzati da alta trasparenza e buona conducibilità. Queste proprietà, potenzialmente in conflitto, devono essere attentamente bilanciate: l'ottimizzazione del TCO consiste nel trovare il miglior compromesso tra strati altamente conduttivi ed altamente trasparenti. Le proprietà ottiche ed elettriche dei film ottenuti sono state analizzate al fine di ottenere spessori interferenzialmente ottimizzati prima dell'utilizzo nelle strutture di celle singole ad eterogiunzione.

Quindi, l'obiettivo dell'attività di ricerca condotta nella presente annualità è stato finalizzato alla massimizzazione del guadagno ottico nelle celle attraverso lo sviluppo sia di TCO innovativi a base di IOH ad alta mobilità che di opportuni processi di testurizzazione del wafer di c-Si che consentissero di ottenere bassi valori della riflettanza e basso danneggiamento della superficie del wafer.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Dry-texturing di wafer di silicio

La testurizzazione della superficie di un wafer di silicio è una delle tecniche più efficaci per migliorare l'intrappolamento della luce all'interno di una cella fotovoltaica. Infatti, la testurizzazione, ossia l'aumento di rugosità di una superficie, diminuisce la capacità di riflettere la luce incidente verso l'esterno e consente di aumentare il cammino ottico dei fotoni.

La testurizzazione può essere realizzata in due modi: i) mediante rimozione di materiale per via umida (wet etching), che utilizza soluzioni chimiche liquide per attaccare il substrato e ii) mediante la rimozione di materiale a secco (dry etching), che si avvale invece di gas reattivi o plasma. La tecnica del dry etching, messa a punto successivamente rispetto al wet etching, presenta numerosi vantaggi: rimozione di quantità controllate di materiale, attacco su un solo lato del wafer, ridurre la quantità di reflui, ambientalmente impattanti, da smaltire poiché genera solo sottoprodotti volatili. E' una tecnica "mask-less" e non richiedendo l'uso di maschere che devono poi essere rimosse, è particolarmente vantaggiosa, soprattutto su scala industriale, perché consente risparmio di tempo ed ha costi contenuti rispetto alle altre tecniche. Oggetto dell'attività di ricerca è la testurizzazione di wafer di silicio monocristallino mediante Reactive ion etching (RIE) utilizzando miscele a base di gas fluorurati.

Nelle precedenti annualità del progetto wafer di silicio monocristallino di tipo p sono stati testurizzati mediante processi dry in un sistema RIE, utilizzando plasmi di due differenti gas fluorurati a base di miscele di CF_4/O_2 e di SF_6/O_2 .

L'esafluoruro di zolfo (SF_6), ha il vantaggio di avere un grado di dissociazione più elevato rispetto al CF_4 e presenta residui meno inquinanti. Con entrambi i tipi di gas è stata condotta un'ottimizzazione dei principali parametri di processo, in particolare, è stata studiata la chimica dei gas di processo ed il grado di anisotropia ottenibile [21, 22]. Sono state sviluppate opportune morfologie superficiali del wafer di silicio puntando a minimizzare le perdite ottiche per riflessione, che nel wafer di silicio flat sono circa il 40 %.

Le caratteristiche salienti dei processi RIE condotti con CF_4 ed SF_6 verranno di seguito sintetizzate e messe a confronto. Dall'analisi dei dati si possono derivare le seguenti considerazioni:

1. I processi di testurazione sviluppati mediante tecnica RIE esibiscono, rispetto alle procedure wet attualmente in uso, elevata velocità di attacco, caratteristiche di semplicità realizzativa e, al contempo, di economicità del processo complessivo, fattori che li rendono interessanti per applicazioni industriali.
2. I risultati ottenuti hanno mostrato l'efficacia dei trattamenti di testurazione del wafer di c-Si ai fini dell'abbattimento della riflessione superficiale, ottenendo una riduzione dei valori di riflettanza media dal 39 % fino al 4 %.
3. Trattamenti di testurazione in plasma di CF_4/O_2 , hanno prodotto una morfologia superficiale del wafer di silicio costituita da piccole asperità di forma quasi piramidale e con distribuzione angolare dello scattering di tipo lambertiano, ottenendo una riflettanza media, pari al 5.4% per 3 minuti di processo.
4. Trattamenti di testurazione in plasma di SF_6/O_2 , hanno prodotto una morfologia superficiale costituita da cavità uniformi e di profondità moderata con assenza di strutture ad aghi tipiche del black-silicon con riflettanza media del 4 % per soli 6 minuti di processo.
5. Entrambe le strutture sono fortemente promettenti per un efficace impiego in celle SHJ ad alta efficienza.
6. L'utilizzo di SF_6 come gas reattivo si è rivelato positivo sia in termini di velocità di rimozione del Si, sia per la profonda modifica della morfologia e dello scattering ottico delle superfici testurate ed infine per una ridotta presenza di contaminanti con limitata possibilità di processi diffusivi di tali specie nel reticolo del silicio.

Sulla base dei risultati ottenuti in termini di abbattimento della riflessione e di morfologia superficiale che potrebbe essere idonea ad un ricoprimento conformale dello strato di silicio amorfo nella realizzazione di una cella ad eterogiunzione, la fase di studio successiva è stata volta all'analisi delle superfici testurate per valutare l'entità del danneggiamento delle proprietà elettroniche del silicio per effetto del processo RIE.

2.1.1 Sviluppo di metodi di rimozione del danneggiamento indotto da processi RIE utilizzando miscele gassose di CF_4/O_2

E' ampiamente riportato in letteratura che i trattamenti in plasma sulla superficie del silicio inducono un danneggiamento superficiale delle sue proprietà elettroniche, con un deterioramento della qualità dell'interfaccia a-Si:H/c-Si, danneggiamento che non rende di immediato utilizzo il wafer di Si sottoposto a RIE. Per la realizzazione di una cella ad eterogiunzione, è fondamentale che il substrato presenti all'interfaccia una ridotta presenza di difetti prima della deposizione dello strato ultrasottile di a-Si:H.

I danni superficiali di un substrato di Si sottoposto a RIE sono ascrivibili alla formazione di residui superficiali polimerici, distorsione del reticolo cristallino, presenza di contaminanti quali C, F, O. Lo strato superficiale coinvolto dal danneggiamento è ben descritto dal "modello a tre strati" [16] in cui, nei primi nanometri di spessore, è evidenziata la presenza di residui di processo, in un secondo strato (tra 10-20 nm di profondità) il reticolo è deteriorato e per un terzo strato (detto di "silicio modificato", fino a 50-80 nm di profondità) in cui è possibile riscontrare la presenza di impurezze provenienti dai prodotti in fase gassosa

diffusi all'interno del reticolo. Infine, uno strato aggiuntivo, che può raggiungere fino a 1-1.5 micron di profondità, in cui si distribuiscono i difetti reticolari attribuibili alla presenza di vacanze.

L'indagine sul danneggiamento superficiale indotto dai trattamenti in plasma, utilizzando miscele gassose di CF₄/O₂, sulla superficie del silicio è stata condotta mediante misure del tempo di vita medio dei portatori minoritari (τ_{eff}). Le misure effettuate sui substrati testurizzati hanno evidenziato una notevole diminuzione del valore di τ_{eff} , all'incirca 40 microsecondi, nettamente inferiore a quello del wafer non testurizzato di riferimento, pari a 270 microsecondi, indicando che la testurizzazione introduce degli stati di difetto, che costituiscono dei siti preferenziali di ricombinazione dei portatori. Dall'analisi FTIR dei substrati testurizzati, si è potuto escludere la presenza di contaminazioni relative a depositi carboniosi di tipo SiC, o specie polimeriche tipo teflon provenienti dalla camera di reazione RIE.

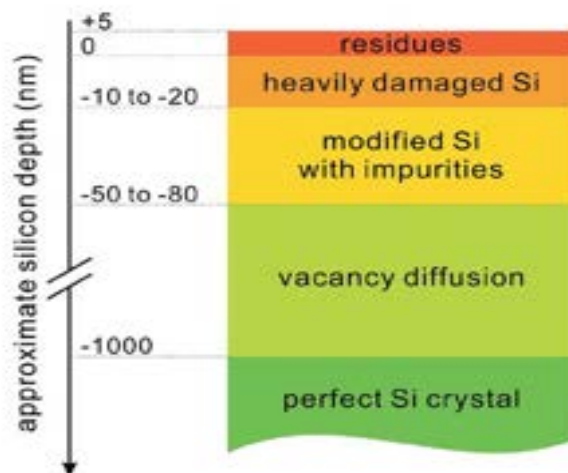


Figura 1. Schema del modello a tre strati inerente ai danni superficiali indotti dal trattamento RIE.

Per ottenere il ripristino delle proprietà iniziali del materiale, sono stati sviluppati, già nella scorsa annualità del progetto, due differenti post-trattamenti [22]. Il primo è consistito nel sottoporre i campioni a trattamenti di annealing senza tuttavia rimuovere strati di materiale danneggiato, mentre il secondo è stato incentrato sull'asportazione controllata di strati sacrificali mediante opportuni trattamenti chimici di wet etching, cercando di non ridurre eccessivamente il grado di testurizzazione della superficie e, quindi, le sue ottimizzate proprietà basso-riflettenti. L'efficacia dei diversi tipi di post-trattamento sperimentati è stata valutata attraverso la misura del tempo di vita dei portatori minoritari. Nel seguito i risultati ottenuti verranno brevemente riassunti.

1) I trattamenti di annealing termico condotti a differenti temperature (nel range 250-800 °C) e utilizzando differenti condizioni: ossidative (atmosfera di O₂/N₂), riducenti (atmosfera di N₂/H₂) ed in atmosfera inerte (N₂) non hanno determinato un recupero delle proprietà iniziali del materiale. Tuttavia, tali prove hanno fornito informazioni importanti sulla natura dei difetti introdotti con la testurizzazione, presumibilmente i difetti del reticolo sono di tipo puntuale, come le vacanze reticolari (dangling bonds) notoriamente sensibili all'effetto della temperatura, a prescindere dal gas utilizzato e non di tipo esteso quali ad esempio dislocazioni reticolari.

2) I trattamenti di wet etching condotti utilizzando soluzioni HF:HNO₃ a differente diluizione e con differenti tempi di immersione hanno dato i seguenti risultati:

1. La tecnica di wet etching con soluzioni acide diluite con acqua è in grado di ripristinare le proprietà del wafer non testurizzato.

2. la rimozione degli strati superficiali ha un basso grado di isotropia, pertanto la morfologia superficiale del wafer testurizzato risulta modificata
3. lo spessore di materiale da rimuovere deve essere superiore ai 100 nm per ripristinare il lifetime del silicio flat
4. la rimozione dello strato danneggiato innalza la riflettanza del wafer testurizzato fino al 29 %, valore tuttavia inferiore al wafer non testurizzato.

Il buon risultato, in termini di abbattimento dei difetti, si scontra con un peggioramento delle proprietà ottiche e morfologiche, in quanto si ha un indesiderato forte innalzamento della riflettanza totale.

Ulteriore sperimentazione si è resa quindi necessaria al fine di sviluppare metodi di rimozione a più alto grado di isotropia che consentano di rimuovere spessori controllati dalla superficie del wafer senza alterare le sue ottimizzate proprietà basso-riflettenti. L'obiettivo della ricerca condotta è stato quindi quello di sviluppare trattamenti superficiali di rimozione mediante: A) trattamenti in plasma reattivo di SF₆ e B) ossidazione anodica delle superfici.

A) Trattamenti RIE con esafluoruro di zolfo

Nel presente studio wafer di silicio monocristallino di tipo p sono stati testurizzati mediante processi dry in un sistema RIE, utilizzando un plasma a base di CF₄/O₂. La morfologia superficiale ottenuta dal processo RIE è stata osservata al SEM. La superficie presenta una testurizzazione di tipo random, formata da strutture di forma piramidale, con dimensioni che rientrano nel range sub-micrometrico ed una tipica dimensione dei particolari di circa 0.1 micron, come riportato in Figura 2 e presenta parametri morfologici idonei per un corretto light management [23]. La rugosità RMS delle superfici è di circa 40 nm con un incremento dell'area superficiale rispetto al campione flat (ΔA) del 60 % (vedi Tab. 1).

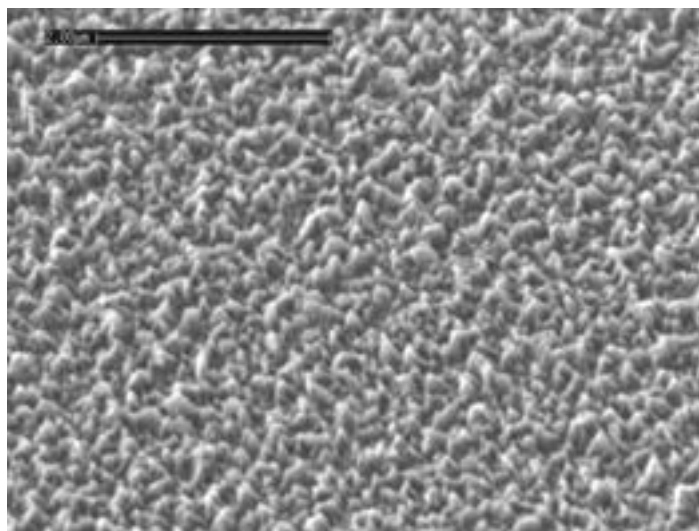


Figura 2. Immagine SEM della morfologia superficiale di un wafer di silicio dopo etching in plasma di CF₄/O₂.

Le proprietà elettriche del materiale testurizzato sono state valutate determinando il tempo di vita medio (lifetime) dei portatori minoritari, detto τ_{eff} , che corrisponde al tempo medio che intercorre prima che le coppie elettrone-lacuna fotogenerate si ricombinino. Si è utilizzata la tecnica di decadimento della fotoconduttanza impiegando lo strumento Sinton WTC-120 nella modalità di quasi steady state. Il campione è stato passivato in modo ottimale utilizzando una soluzione di iodio-etanolo all'1% g/mL in bustine sigillate di polietilene. Il valore di τ_{eff} dei campioni testurizzati è di 54 microsecondi. Questo valore

è notevolmente inferiore al valore del wafer di silicio monolappato non testurizzato, che è dell'ordine di 250 microsecondi. Ciò testimonia la presenza di stati di difetto che costituiscono centri di ricombinazione per i portatori fotogenerati situati nello strato superficiale del campione.

Per rimuovere lo strato danneggiato su queste superfici è stato condotto un trattamento in plasma a base di SF6/O2 per brevi tempi da 1 a 3 minuti. La morfologia che si ottiene dopo 3 minuti di esposizione a plasma è mostrata in Fig. 3. La densità di grani piramidali diminuisce ed appare evidente la prevalente rimozione di materiale (piccole piramidi o protrusioni) alla base delle piramidi più grandi. Dalle misure AFM si ricava una riduzione della rugosità delle superfici da 40 nm a 32 nm ed una corrispondente riduzione dell'area superficiale, che indicano un leggero smooting anisotropo della superficie.

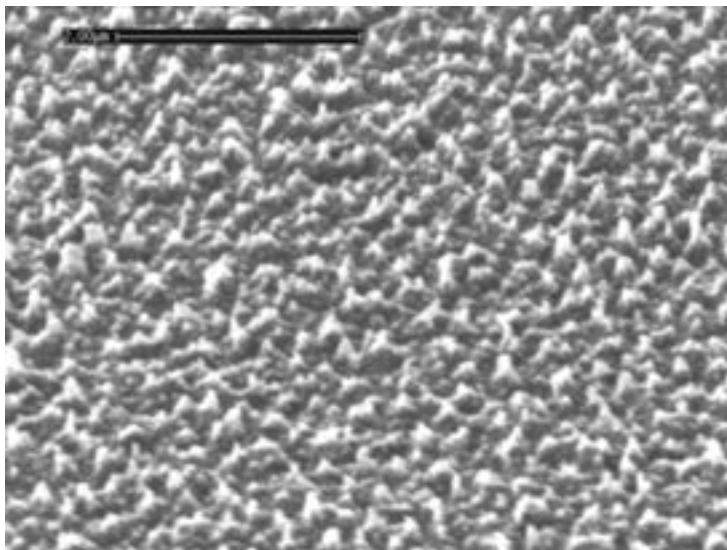


Figura 3. Immagine SEM della morfologia superficiale di un wafer di silicio dopo 3 minuti di etching in plasma di SF6/O2.

Tabella 1. Valori della rugosità RMS, della riflettanza media e del tempo di vita dei portatori al variare del tempo di attacco in plasma di SF6.

Campione	Durata SF6 etch (min)	RMS (nm)	ΔA (%)	Rav (%) (300-1000nm)	τ_{eff} (μs)
Before SF6 etch	---	40	65	13	54
After SF6 etch	1			14.8	106
"	2				230
"	3	32	50	15.4	266

In Fig. 4 è mostrato l'andamento delle riflettanze totali dei campioni a confronto con il campione di partenza testurizzato mediante RIE con plasma a base di CF4/O2, rispetto al quale si misura un leggero aumento della riflettanza media che rimane abbastanza invariato al variare del tempo di trattamento con SF6.

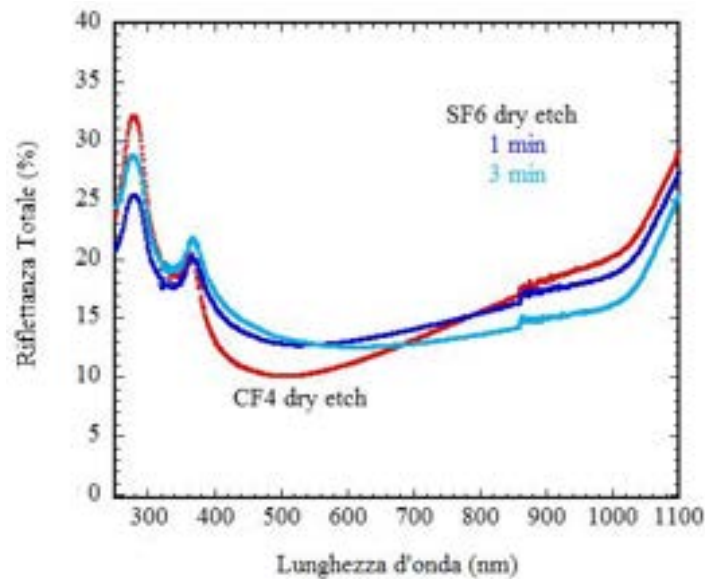


Figura 4. Andamento della riflettanza totale dopo dry etching per tempi differenti con miscele gassose di SF6/O2 e confronto con il campione di partenza testurizzato mediante RIE con plasma a base di CF4/O2.

Per gli stessi campioni l'andamento del tempo di vita dei portatori minoritari per differenti tempi di etching è mostrato in Fig. 5 a confronto con il wafer as-textured, mentre i valori misurati di τ_{eff} in funzione del tempo di etching in plasma di SF6/O2 sono riportati in Tab. 1.

Si nota che il miglior valore di τ_{eff} si ottiene solo dopo aver rimosso circa 100 nm di materiale, in accordo con il modello a tre strati illustrato in precedenza in base al quale è solo a profondità superiori agli 80 nm che si è fuori dalla zona in cui il reticolo è seriamente danneggiato e si entra nella zona caratterizzata come "vacancy diffusion", in cui probabilmente sono presenti solamente dangling bonds all'interno della struttura cristallina del silicio.

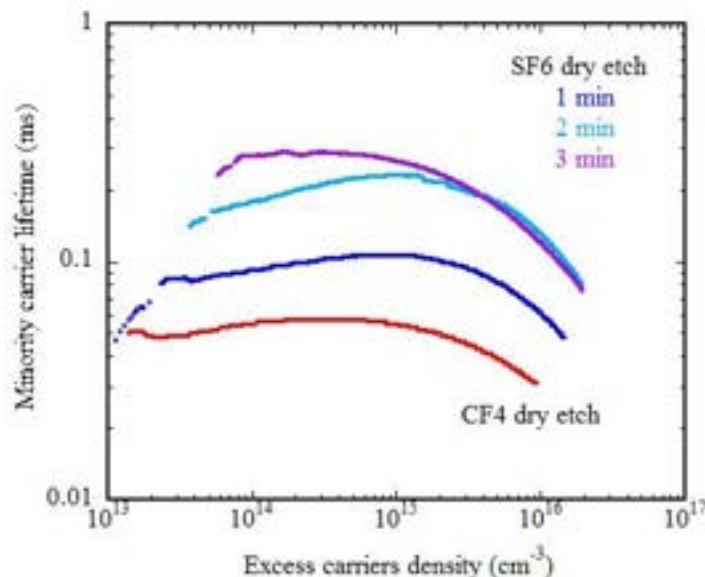


Figura 5. Tempo di vita dei portatori minoritari in funzione della carrier density per tre diversi tempi di etching, pari a 1, 2 e 3 minuti in plasma di SF6/O2. A confronto la τ_{eff} del wafer as-textured.

1. Nonostante all'aumentare del tempo di etching si verifichi una riduzione della nanorugosità l'aumento di riflessione delle superfici è molto contenuto ed inoltre si ha un abbattimento degli stati di difetto superficiale con un ripristino delle proprietà iniziali praticamente totale. Si può, quindi, desumere che trattamenti finali con plasma a base di SF6 sono molto efficaci per la rimozione dei

difetti indotti dal RIE ed il ripristino delle proprietà iniziali del wafer, sebbene processi troppo brevi siano di difficile controllo.

B) Trattamenti di ossidazione anodica

L'anodizzazione elettrochimica di wafer di silicio testurizzati è una tecnica utilizzata per l'ossidazione controllata degli strati superficiali [24] del silicio. Poiché l'ossido di silicio che si viene a formare può essere selettivamente asportato mediante immersione in una soluzione di acido fluoridrico HF, tale tecnica è stata utilizzata con successo come prima fase del processo di rimozione di strati sacrificali del silicio [25]. Rispetto alla tecnica di ossidazione termica, il processo di ossidazione elettrochimica è generalmente preferito perché opera a bassa temperatura per cui non dà luogo a fenomeni di redistribuzione delle impurezze per diffusione e verosimilmente preserva l'entità del lifetime dei carriers minoritari.

Gli obiettivi del presente studio sono stati, in un primo momento, di ottimizzare i parametri del processo di anodizzazione elettrochimica al fine di controllare lo spessore dello strato di ossido formato. In un secondo momento, di verificare l'efficacia della rimozione ad opera dell' HF degli strati superficiali danneggiati.

E' possibile operare secondo due modalità. Sia mantenendo costante il valore dell'intensità di corrente, tenendo presente però che all'aumentare dello spessore dell'ossido che si viene via via a formare, è necessario aumentare anche la differenza di potenziale tra gli elettrodi. Tuttavia si assiste spesso ad un copioso svolgimento di gas agli elettrodi che pregiudica l'omogeneità dell'ossido ottenuto. Sia, mantenendo costante la differenza di potenziale tra gli elettrodi una volta fissato lo spessore dell'ossido da ottenere, si mantiene tale valore il più basso possibile per un tempo predefinito. Questa modalità assicura una maggiore uniformità e riproducibilità.

Il dispositivo utilizzato è costituito da una cella di vetro con tre elettrodi, come schematizzato in Fig. 6:

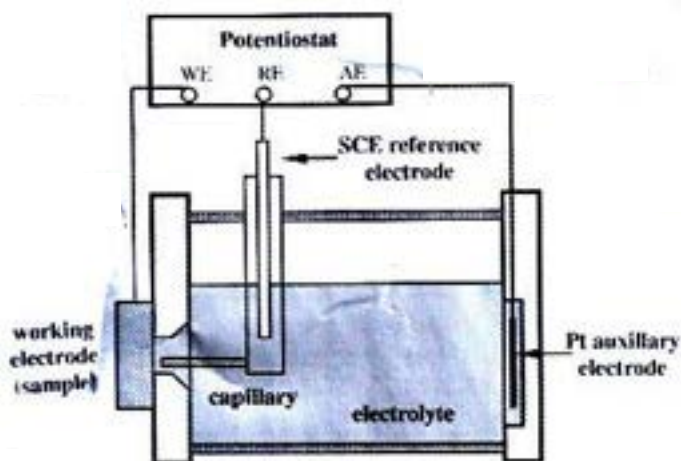


Figura 6. Schema della cella elettrolitica utilizzata.

- l'elettrodo di lavoro, o working electrode (WE) , che funge da anodo, dove avviene l'ossidazione del wafer di silicio. Poiché è stato utilizzato un wafer di tipo-p, l'illuminazione non è stata necessaria per fotogenerare le lacune all'interno del campione. Infatti, la velocità di ossidazione è limitata dalla presenza di lacune, localizzate all'interfaccia Si/SiO₂, che partecipano alla reazione chimica di ossidazione

- l'elettrodo di riferimento o reference electrode RE

- il controelettrodo di platino o auxillary electrode AE, (catodo).

All'anodo viene posizionato il wafer da ossidare, il campione si trova ad un potenziale positivo rispetto alla soluzione, la tensione è fornita al campione tramite una piastra metallica che realizza il contatto con il back-side del wafer di silicio, mentre il front-side testurizzato si trova direttamente a contatto con l'elettrolita. L'area esposta all'ossidazione è di forma circolare ed è pari a 9 cm². La soluzione di elettrolita utilizzata è composta da una soluzione di nitrato di potassio KNO₃ 0.04N in glicole etilenico con l'aggiunta dello 0.35 % di H₂O. L'elettrodo di riferimento, situato in prossimità dell'elettrodo di lavoro, è costituito dall'elettrodo standard a calomelano saturo (SCE). Il controelettrodo (catodo) è posizionato dalla parte opposta al campione, è costituito da una griglia di platino di dimensioni 2.54 x 2.54 cm². L'ossidazione del silicio è stata condotta con processo galvanico ed è rappresentata dalle seguenti equazioni:

1. Reazione anodica (Wafer di Si – working electrode)



2. Reazione catodica (Platino – counter electrode)



Reazione complessiva: $\text{Si (s)} + 2 \text{NO}_3^- \rightarrow 2 \text{NO}_2 \text{ (g)} + \text{SiO}_2 \text{ (s)} + 2 \text{e}^- \quad \Delta V = 0.91 - 0.80 = 0.11 \text{ Volt}$

Le caratteristiche dello strato di ossido formato variano in funzione dei parametri operativi, quali:

- composizione dell'elettrolita in soluzione. Sono stati proposti vari elettroliti, ma la soluzione adottata nel presente lavoro consente di lavorare a temperatura ambiente, non comporta la dissoluzione del silicio, permette un controllo accurato dello spessore dell'ossido formato, e dà risultati riproducibili.
- valore della corrente di anodizzazione
- potenziale elettrico V applicato tra anodo e catodo
- tempo di ossidazione
- temperatura della soluzione
- geometria della cella. La progettazione della geometria della cella è stata fatta in modo da realizzare una distribuzione uniforme delle linee di campo elettrico. In tal senso, anche l'agitazione dell'elettrolita è stata curata in particolar modo, per evitare l'accumulo dei gas sul wafer ed assicurare un ricambio costante dell'elettrolita all'interfaccia da ossidare.

La durata dei processi di ossidazione è stata fissata a 37 min. Lo spessore dell'ossido formato è pari a circa 70 nm ed è stato determinato mediante ellissometria. Lo strato di silicio ossidato è stato rimosso con HF diluito al 5%. E' stato valutato che lo spessore di silicio asportato è di circa 30 nm (poichè la formazione di 10 nm di ossido equivale ad una rimozione di 4.4 nm di silicio [24]). Le immagini SEM riportate in Fig. 7 mostrano la morfologia della superficie di Si prima e dopo ossidazione. Si osserva che la rimozione è avvenuta in misura maggiore alla base delle strutture piramidali e quindi in maniera anisotropa. La conseguente riduzione della rugosità ha determinato un aumento della riflettanza media che è passata dal 5% iniziale al 10% finale (vedi Fig. 8). Il tempo di vita dei portatori minoritari misurato prima e dopo il processo di ossidazione-etching è rimasto invariato a circa 40 µsec. E' evidente che più step consecutivi di ossidazione del silicio e rimozione dell'ossido formato sono necessari per rimuovere spessori significativi ai fini di un'efficace rimozione della zona superficiale danneggiata, ma questo va a peggiorare notevolmente le proprietà riflettenti del materiale testurizzato di partenza.

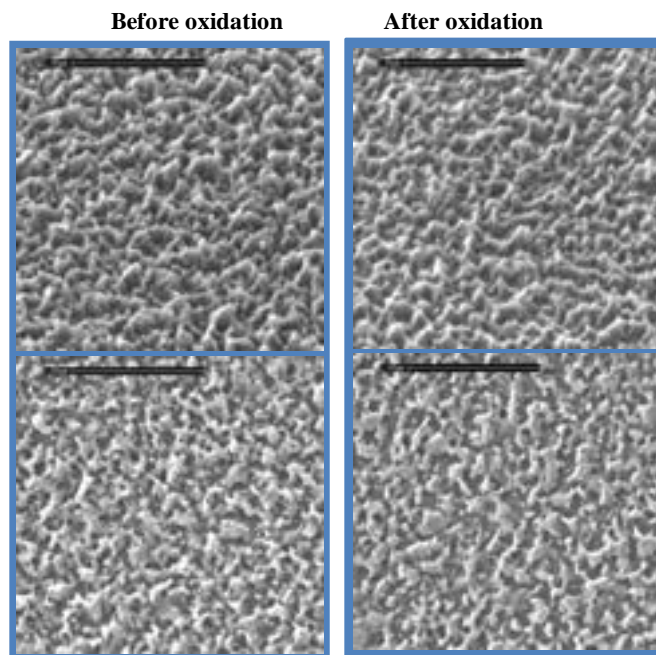


Figura 7. Immagini SEM della morfologia superficiale di un wafer di silicio testurizzato in plasma di CF₄/O₂ prima e dopo ossidazione anodica.

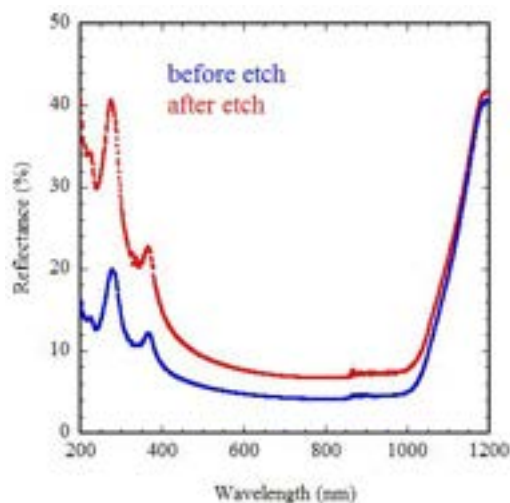


Figura 8. Andamento della riflettanza totale dopo ossidazione anodica della superficie di silicio e rimozione dello strato ossidato con soluzione di HF diluito e confronto con il campione di partenza testurizzato mediante RIE con plasma a base di CF₄/O₂.

2.1.2 Sviluppo di processi RIE a basso danneggiamento superficiale

Il risultato di un trattamento di modifica di un substrato è dipendente dalle condizioni di processo nonché dalla geometria del reattore utilizzato, pertanto, di seguito verrà descritto quello utilizzato nei nostri laboratori per condurre la sperimentazione.

L'apparecchiatura, è costituita da una camera in alluminio all'interno della quale sono alloggiati gli elettrodi alimentati in radiofrequenza (vedi Fig. 9). L'elettrodo inferiore, su cui è posizionato il campione da

sottoporre al trattamento, è dotato di un sistema di raffreddamento ad acqua mediante un chiller che consente di regolare la temperatura nel range 10-80°C.

Nell'impianto RIE su descritto c'è la possibilità di alimentare in radiofrequenza entrambi gli elettrodi. Il risultato di attacco nelle due configurazioni è diverso perché legato ad un differente meccanismo chimico-fisico del processo a seconda che l'alimentazione RF è sull'elettrodo inferiore o su quello superiore. In generale il processo RIE è controllato dalla diffusione delle specie reattive sul substrato, fenomeno che risulta prevalente nell'alimentazione dell'elettrodo superiore mentre è prevalente il fenomeno dello sputtering fisico nel caso dell'alimentazione dell'elettrodo inferiore.

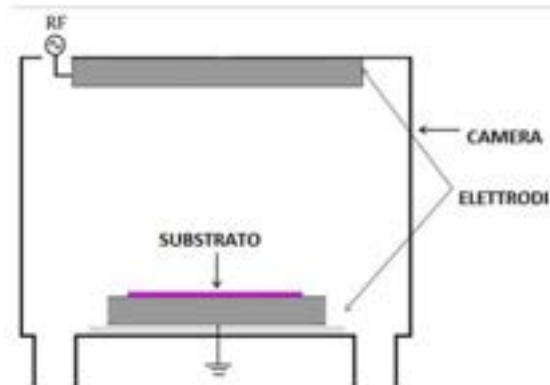


Figura 9. Schema delle camera RIE con alimentazione RF sull'elettrodo superiore utilizzato per condurre l'attacco in plasma della superficie del silicio.

Il processo RIE sviluppato nel corso delle attività di ricerca condotte nelle precedenti annualità con l'obiettivo di conseguire un efficace abbattimento della riflessione dei substrati di Si cristallino si basava su un approccio innovativo i cui punti salienti possono così essere riassunti:

- a. Processo a tre step.
- b. Alimentazione RF dell'elettrodo superiore.
- c. Scelta della temperatura e della pressione di processo.

a. Processo a tre step

In letteratura è riportato che l'efficacia del texturing con tecniche di plasma reattivo e della relativa morfologia ottenuta è fortemente influenzato dal drogaggio del substrato di Si di tipo n o p. La differenza è sia nella opposta polarità della carica spaziale presente nello strato di svuotamento del silicio di tipo n o di tipo p [26, 27] che influenza la reattività dei radicali F* nei confronti del Si durante il processo di etching che nella differente velocità di ossidazione del Si, essendo lo spessore di SiO₂ più alto per il silicio di tipo n rispetto a quello di tipo p [28]. Il drogaggio di tipo n migliora sia l'ossidazione che l'etching risultando in un texturing anisotropo. Diversamente per il Si di tipo p l'etching dei radicali F* è inibito e al fine di promuovere un etching anisotropo, la superficie viene attivata mediante un pretrattamento in plasma di idrogeno [29], che fa registrare un considerevole miglioramento nella riduzione della riflettanza. Le ipotesi avanzate sul ruolo del pretrattamento in H₂ sono da mettere in relazione al carattere donore di elettroni dell'idrogeno nel Si e alla deattivazione degli stati di legame delle lacune con formazione di complessi ibridi del Boro che compensano gli accettori Boro che inibiscono l'etching del Si.

Alla luce di quanto esposto e poiché nel processo di texturing del silicio l'anisotropia è indotta dalla differente reattività dei piani cristallini del Si nei confronti del fluoro e contemporaneamente dalla passivazione risultante dal plasma di gas fluorurati, il nuovo processo di rimozione è stato condotto attraverso tre step consecutivi senza interruzione del vuoto tra uno step ed il successivo.

Nel primo step di processo è condotto un trattamento con una miscela Ar/H₂ per attivare la superficie e renderla più sensibile al successivo attacco in gas fluorurato.

Nel secondo step è condotto un trattamento con ossigeno, utilizzato per realizzare l'ossidazione della superficie del silicio, in modo da ripristinare il suo ossido nativo. Inoltre, la presenza iniziale di uno strato sottile di SiO_2 sulla superficie a causa della differente velocità di rimozione rispetto al Si, nei primi istanti del processo, può agire da strato auto-mascherante o favorire la formazione della pellicola SiO_xF_y .

In definitiva, il nostro trattamento ha inizio con due processi di "ricondizionamento" della superficie del Si. Nello specifico, un primo step in plasma riducente (miscela H_2 -Ar) ed un secondo step in plasma ossidante (O_2). Questi due pretrattamenti in plasma dovrebbero produrre superfici di silicio sempre uguali (in termini di tipologia chimica e spessore dell'ossido di silicio) a prescindere dal wafer di volta in volta utilizzato per il trattamento di etching e dalla sua storia di precedenti trattamenti wet di pulizia. Poiché lo stato chimico-fisico di partenza della superficie del silicio influenza fortemente sia la cinetica di formazione della pellicola protettiva SiO_xF_y sia la reattività nei confronti della specie attivata F^* , questo "ricondizionamento" della superficie del wafer (doppio step riducente/ossidante) inciderà molto sia sull'efficienza e l'uniformità del successivo processo testurizzante prodotto da plasma etching con gas fluorurati che sulla sua ripetibilità.

Tutti i campioni sono stati sottoposti allo stesso pretrattamento RIE prima con Ar/ H_2 e successivamente con O_2 . I due pretrattamenti non determinano una asportazione di materiale.

Nel terzo step, il processo chimico reattivo, sono state utilizzate miscele di gas fluorurati.

b. Alimentazione RF dell'elettrodo superiore.

È noto che un efficace etching chimico-fisico del silicio da plasma di gas fluorurati, è condotto mediante sistemi Inductively Coupled Plasma (ICP) per l'accensione ed il mantenimento del plasma in camera di processo, mentre sull'elettrodo porta-substrato è fornita soltanto una piccola potenza RF [16]. Questa scelta consente di avere una ricca densità di plasma ed un contenuto bombardamento ionico sul substrato. Viceversa, in un apparato RIE convenzionale accade che per avere un plasma molto ricco si rende necessario alimentare l'elettrodo porta-substrato a potenze RF molto elevate producendo così bombardamenti ionici molto energetici, che spostano il processo di etching verso una rimozione di Si di tipo fisico (scavo prodotto da ioni accelerati) e deprimendo molto la rimozione chimica (prodotta da specie radicaliche diffondenti verso il Si). Promuovere l'etching da bombardamento ionico a danno della rimozione chimica significa privilegiare etching di tipo fortemente isotropo, cioè l'opposto di quanto si vuole ottenere. In base alle considerazioni svolte, il nostro approccio è stato quello di utilizzare un convenzionale RIE con elettrodo alimentato in RF in posizione opposta al pannello porta-substrati raffreddato con chiller e mantenuto elettricamente in modalità floating. Questa nostra scelta consente di riprodurre quasi perfettamente le caratteristiche di funzionamento di un impianto ICP-RIE e comporta i seguenti vantaggi :

- i) Si possono fornire grandi potenze RF all'elettrodo, producendo plasmi molto densi di specie attive e favorire largamente l'etching anisotropo prodotto da specie radicalica F^* diffondente verso il Si, senza produrre bombardamenti ionici eccessivamente energetici sul substrato di Si
- ii) La modalità elettrica floating del pannello porta-substrato consente, comunque, di mantenere questo pannello ad un minimo valore di potenziale (circa 20 Volt), consentendo un minimo e limitato fenomeno di bombardamento ionico sul wafer di Si.

c. Scelta della temperatura e della pressione di processo.

La temperatura del substrato in un sistema RIE può raggiungere valori molto elevati, essendo influenzata dalla densità e dall'energia degli ioni presenti nel plasma. Il raffreddamento a bassa temperatura migliora l'etching anisotropo favorendo le reazioni dei radicali sul substrato freddo, riducendo o prevenendo le reazioni dei radicali sulle pareti della camera a temperatura più alta. Inoltre la temperatura del wafer è un parametro critico per la formazione e la stabilità dello strato di auto-mascheratura SiO_xF_y durante un processo di plasma etching in quanto influenza direttamente il grado di isotropia o anisotropia ottenibile. Quando si opera con temperature criogeniche inferiori a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, come ampiamente riportato in letteratura, la persistenza della specie SiO_xF_y è buona e si riescono ad ottenere anche morfologie ad aghi della superficie, il cosiddetto "black-silicon". Purtroppo queste strutture non sono adatte per una efficace passivazione del silicio cristallino quando usate nella tecnologia delle celle solari ad eterogiunzione. Per questa ragione è stata fatta la scelta di condurre tutti i processi alla temperatura di $15\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a cui

è raffreddato il catodo. In realtà, la temperatura di 14 °C da noi utilizzata per termostatare il substrato è troppo alta per permettere una lunga persistenza della specie altamente instabile SiO_xF_y con il risultato di ridurre il grado di anisotropia del processo e la formazione di particolari morfologici più adatti ad un ricoprimiento conformale nello step successivo di passivazione.

Per quanto riguarda la pressione di processo, poichè influenza largamente la direzionalità e l'energia degli ioni che arrivano sul substrato ed ha un considerevole impatto sulla risultante morfologia delle nanostrutture si è scelto di operare in condizioni non assistite da elevato bombardamento ionico, operando ad alte pressioni di processo (40 Pa) in modo da garantire un'elevata quantità di specie radicaliche attive a bassa energia e con alti tempi di residenza in camera di processo.

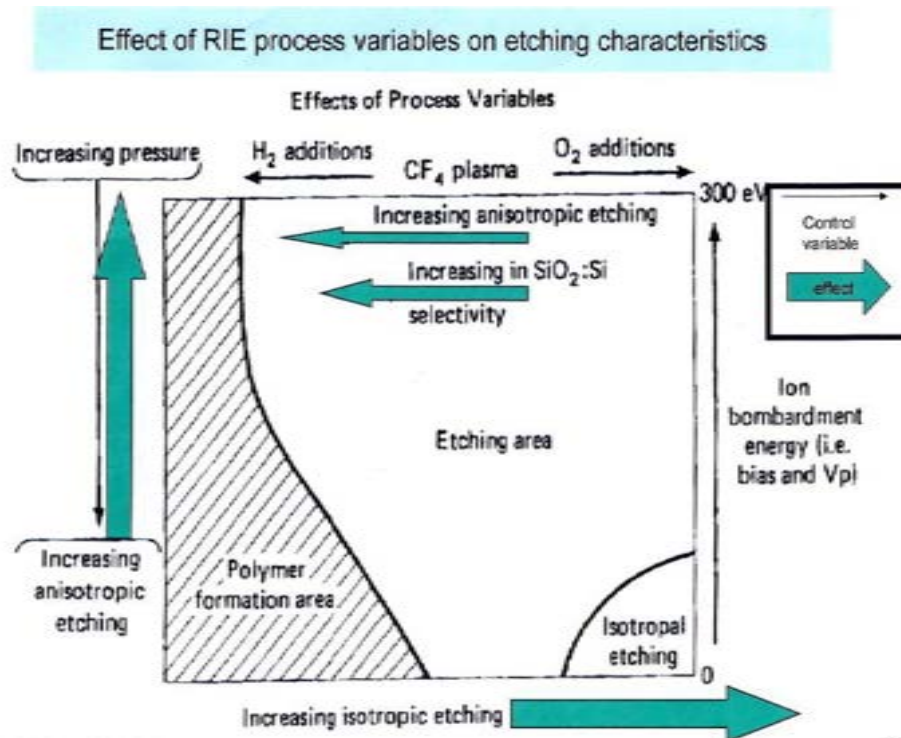


Figura 10. Schema dell'effetto delle variabili di processo sulle caratteristiche dell'etching.

In un processo RIE le variabili di processo hanno un effetto determinante sulle caratteristiche dell'etching, come ben si può vedere dallo schema di Fig. 10 e solo un attento bilanciamento delle differenti variabili produce un texturing appropriato. Il processo RIE sviluppato attraverso un'attenta ottimizzazione dei principali parametri di processo, sulla base di quanto esposto in precedenza, ha consentito di ottenere una forte riduzione di riflessione ottica del wafer ($R < 5\%$) associata ad una opportuna morfologia del texturing costituita da piccole formazioni piramidali con miscele gassose a base di CF_4/O_2 e cavità "U type" di moderata profondità con SF_6/O_2 , entrambe promettenti per l'utilizzo nelle celle. Inoltre, sono stati sperimentati differenti tipi di trattamenti per la rimozione del danneggiamento del wafer in prossimità della superficie trattata ed il ripristino delle sue proprietà iniziali: etching chimico, plasma di opportuni gas e ossidazione anodica, con risultati controversi in termini di rimozione controllata di materiale senza ridurre le sue proprietà scatteranti.

Sulla base dei risultati ottenuti e riportati in precedenza, nella presente annualità si è preferito, quindi, lavorare sul miglioramento del processo di plasma etching, allo scopo di ottenere morfologie superficiali appropriate e con basso danneggiamento delle proprietà elettroniche del wafer. Si è partiti dall'ipotesi che le specie contaminanti che deterioravano la superficie del silicio durante il processo RIE erano ascrivibili al bombardamento dell'elettrodo superiore con formazione di specie contenenti alluminio (del tipo AlO_xF_y), materiale di cui è costituita la camera di processo, e che andavano a depositarsi sulla superficie del wafer.

Si è quindi deciso di effettuare l'anodizzazione sia degli elettrodi che delle superfici interne della camera di processo, partendo dalla considerazione che l'ossido di alluminio è molto più stabile sia al bombardamento ionico che all'azione chimica del plasma e quindi non è rimosso.

L'etching delle superfici dei wafer di silicio è stato condotto sia con CF4 che con SF6 nella nuova camera condizionata. La misura delle proprietà di scattering ottico delle superfici e del τ_{eff} sono state utilizzate per valutare la buona qualità dei wafer di Si testurizzati prima dell'utilizzo in celle.

Nella Fig. 11 è riportato l'andamento del tempo di vita dei portatori minoritari per due differenti wafer as-textured in plasma di SF6/O2 prima e dopo le modifiche all'impianto RIE. Il valore del τ_{eff} prima delle modifiche all'impianto è pari a 170 μ s, mentre dopo le modifiche il valore di τ_{eff} è diventato 950 μ s. A confronto è riportata la τ_{eff} del wafer di silicio cristallino e come si può vedere la qualità elettronica del wafer testurizzato è comparabile a quella del wafer di c-Si di riferimento, indicando assenza di danneggiamento durante il processo RIE.

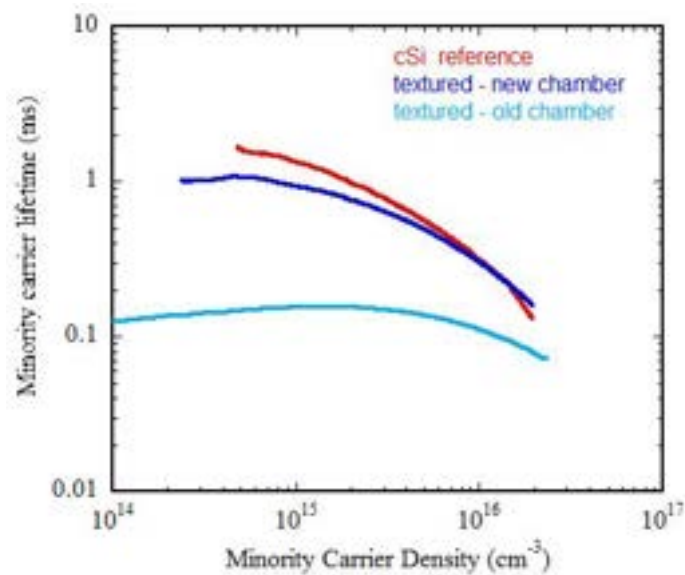


Figura 11. Tempo di vita dei portatori minoritari in funzione della carrier density per due differenti wafer as-textured in plasma di SF6/O2 prima e dopo le modifiche all'impianto RIE. A confronto la τ_{eff} del wafer di silicio cristallino.

La morfologia delle superfici testurizzate, analizzata mediante SEM, si presenta costituita da cavità che hanno una base arrotondata mentre le asperità presenti sulla superficie sono particolarmente filamentose ed acuminate (vedi Fig. 12). Da qui è sorta la necessità di modificare e/o rimuovere le protrusioni presenti sulla superficie mediante attacco chimico utilizzando soluzioni acquose a base di HF:HNO3 con lo scopo di renderle più adatte al successivo processo di passivazione. L'ottimizzazione del processo di rimozione è condotto per durate differenti (da 10 fino a 30 sec) dell'etching. All'aumentare del tempo di wet etching le asperità delle superfici vengono rimosse così come i difetti sulle pareti interne delle cavità. Dopo 20 sec di etching le cavità più piccole risultano spianate e le asperità rimosse come evidente in Fig. 12. In Fig. 13 è mostrato l'andamento del tempo di vita dei portatori minoritari in funzione della carrier density per tre diversi tempi di etching, pari a 10, 20 e 25 sec in soluzione acquosa HF:HNO3. Come si evince dalla figura il tempo di vita dei portatori sembra solo debolmente influenzato dalla durata del processo di rimozione rispetto alla τ_{eff} del wafer as-textured riportata a confronto nella stessa figura.

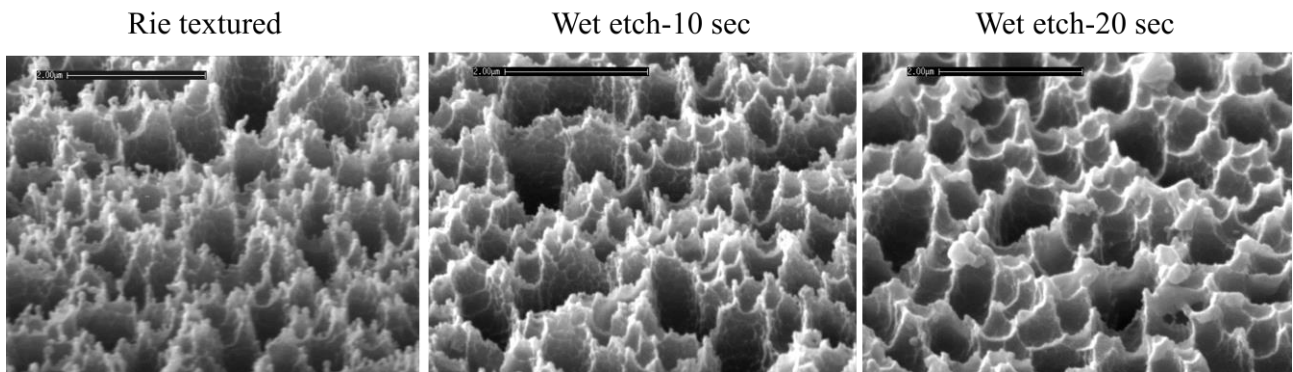


Figura 12. Immagini SEM della morfologia superficiale di un wafer di silicio testurizzato in plasma di SF₆/O₂ prima e dopo etching in soluzione acquosa di HF:HNO₃ per differenti durate.

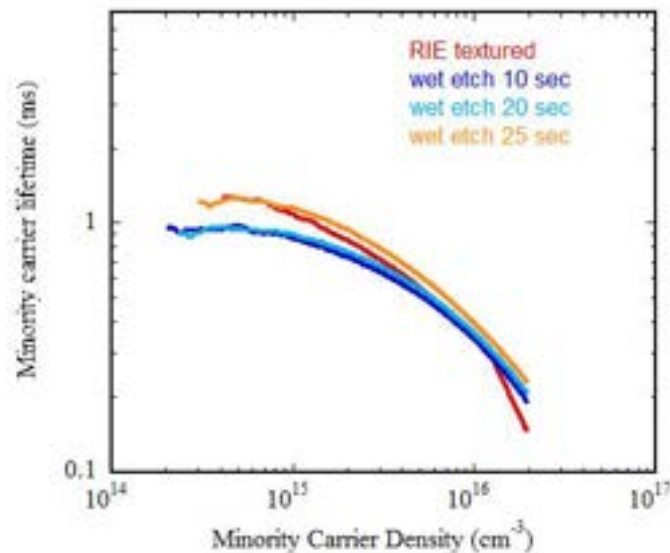


Figura 13. Tempo di vita dei portatori minoritari in funzione della carrier density per tre diversi tempi di etching, pari a 10, 20 e 25 sec in soluzione acquosa HF:HNO₃. A confronto la τ_{eff} del wafer as-textured.

Come aspettato la riflettanza totale media misurata nel range di lunghezza d'onda 300-1000 nm aumenta all'aumentare del tempo di etching. In Fig. 14 è mostrato a confronto l'andamento della riflettanza totale del campione prima e dopo il processo di wet etching di 20 sec, R_{av} ha un valore del 7.5% nel campione di partenza e diventa al 13.6% dopo l'attacco chimico. Un processo di etching ottimizzato per una durata di 20 sec sembra il giusto compromesso in modo da non ridurre eccessivamente il grado di testurizzazione della superficie e le sue proprietà basso-riflettenti.

In Fig. 15 sono mostrate a confronto le immagini SEM della morfologia delle superfici testurizzate prima e dopo wet etching di 20 sec. La superficie dell'as-textured (vedi Fig. 15a e 15c) presenta cavità a forma di U, al cui interno si notano delle piccole irregolarità o particolato e sono molto appuntite sulla superficie, le dimensioni delle cavità sono molto distribuite e sono comprese tra 0.3 ed 1 μm . Nel campione dopo etching (vedi Fig. 15b e 15d) si osserva che l'etching ha operato uno smooting delle zone appuntite, le irregolarità all'interno delle cavità sono state rimosse così come sono state spianate le cavità più piccole.

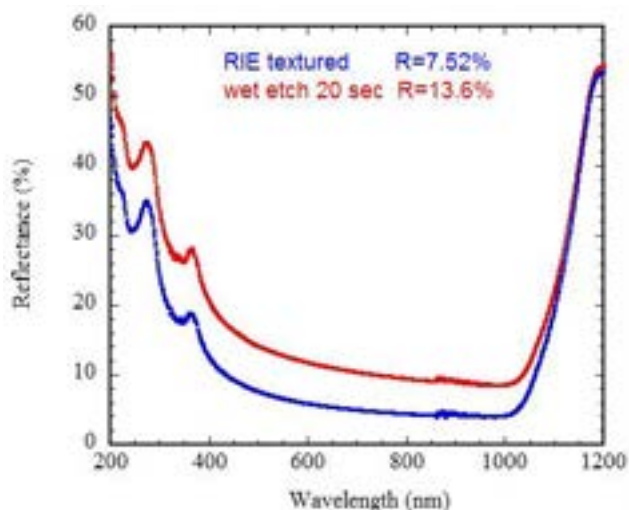


Figura 14. Andamento della riflettanza totale dopo wet etching per 20 sec in soluzione acquosa HF:HNO3 e confronto con il campione di partenza testurizzato mediante RIE con plasma a base di SF6/O2.

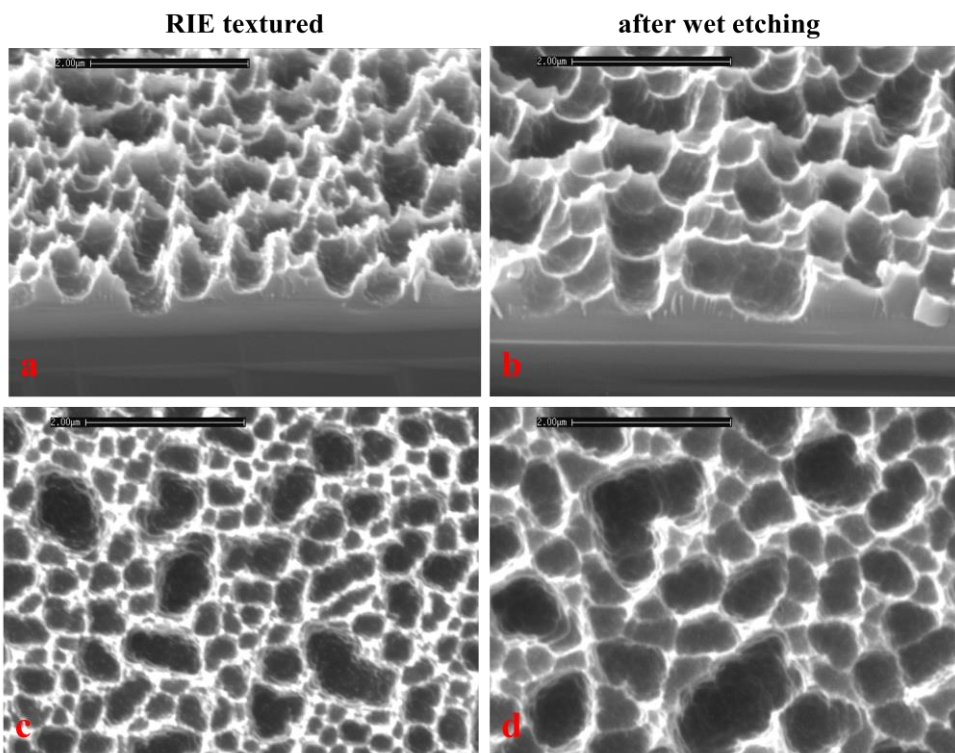


Figura 15. Immagini SEM (tilted view e top-view) della morfologia superficiale di un wafer di silicio dopo etching in plasma di SF6/O2 (a, c) e dopo wet etching di 20 sec in soluzione acquosa HF:HNO3 (c, d).

La profondità media delle cavità si è leggermente ridotta mentre le loro dimensioni medie sono aumentate (comprese tra 0.5 e 1.3 µm). Dall'immagine AFM di Fig. 16 si ricava una rugosità RMS di 195 nm ed un incremento dell'area superficiale del 69 % rispetto ad un substrato flat, mentre il profilo di profondità mostra che le cavità hanno una profondità massima di 300 nm ed un'ampia curvatura alla base, fatto questo estremamente positivo in quanto offre maggiori possibilità di ottenere un ricoprimento conformale negli step successivi di deposizione dello strato passivante.

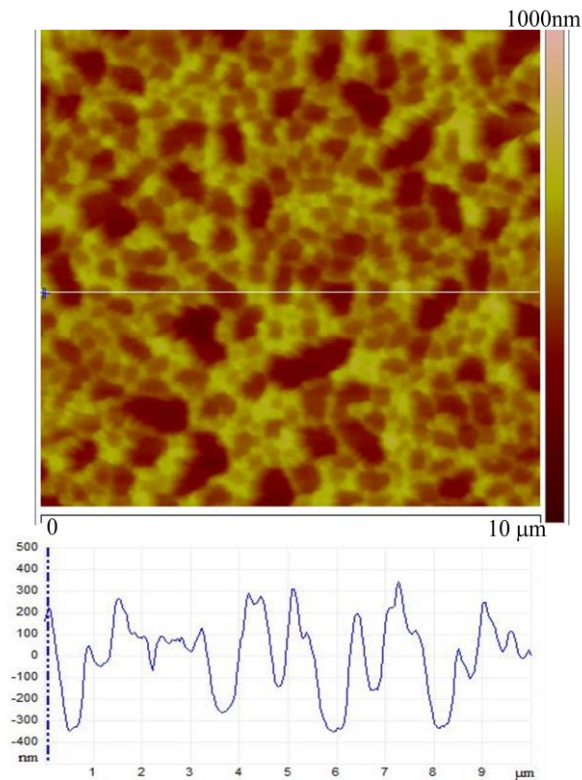


Figura 16. Immagine AFM della morfologia superficiale dopo wet etching di 20 sec e relativo profilo di profondità derivato lungo la linea orizzontale dell'immagine.

Prove di deposizione di film sottili di TCO sono stati effettuati su tali superfici con testurizzazione ottimizzata e come evidente nella Fig. 17 il ricoprimento è conformale e lo spessore abbastanza uniforme tra valli e sommità delle cavità.

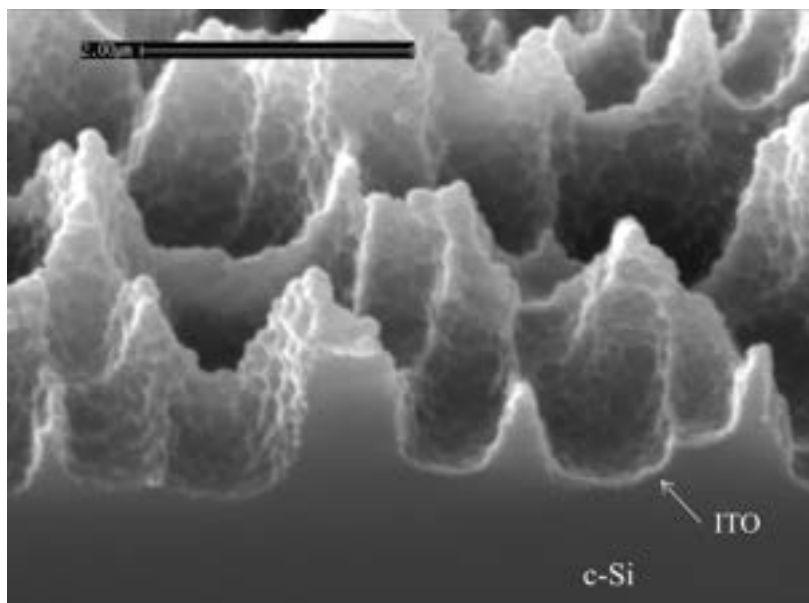


Figura 17. Vista in sezione SEM della morfologia di un wafer di silicio con testurizzazione ottimizzata e ricoperto da un film sottile di ITO.

I processi RIE condotti nella nuova camera condizionata utilizzando miscele gassose a base di CF₄/O₂ hanno prodotto superfici testurizzate costituite da piccole piramidi ed hanno un valore di τ_{eff} intorno a 240 μ sec, valore comunque accettabile ma notevolmente inferiore rispetto a quello ottenuto con SF₆. E' necessario, a questo punto, sintetizzare le caratteristiche principali e le differenze dei plasmi ottenuti utilizzando i due diversi gas di processo, CF₄ ed SF₆, nell' etching delle superfici dei wafer di silicio per poter spiegare le differenze sia nella diversa morfologia ottenuta che nei valori del lifetime.

Il silicio cristallino mostra una elevata reattività con specie fluorurate originate da CF₄ ed SF₆, poiché l' SF₆ ha un grado di dissociazione più elevato, rispetto al CF₄ ha il vantaggio di fornire una maggiore concentrazione di specie fluorurate e di conseguenza ha una velocità di etching del substrato più elevata. Quindi, il dc-bias dell'elettrodo RF, per l'SF₆ è inferiore rispetto al CF₄ ovvero per generare la stessa quantità di specie reattive in un plasma di CF₄ è necessaria una potenza maggiore. Un processo che richiede, a parità di condizioni di etching, una soglia di energia inferiore, determina anche un minore danneggiamento della superficie dei materiali che sono esposti al bombardamento ionico che in queste condizioni, quindi, è più blando. L'alta concentrazione di specie reattive e quindi l'alta velocità di etching combinata all'applicazione di un livello di potenza inferiore fa sì che un processo utilizzante SF₆, sia meno aggressivo dal punto di vista del danneggiamento superficiale e quindi le difettosità indotte dal processo sono inferiori rispetto al CF₄. Infine, un processo condotto in un plasma di CF₄ produce una certa quantità di residui carboniosi sulla superficie del materiale da trattare, sugli elettrodi e sulle pareti della camera del reattore. Ciò comporta sia una contaminazione del substrato durante il processo che la necessità di effettuare frequenti operazioni di pulizia tra un processo e l'altro.

Sintetizzando quanto discusso in precedenza, esistono una serie di ragioni che rendono preferibile l'uso dell'esafluoruro di zolfo, rispetto al CF₄, che vanno dalla più alta velocità di attacco, al più alto grado di anisotropia delle strutture ottenute, alla possibilità di avere attacchi meno energetici e, quindi, in grado di produrre un danneggiamento inferiore del substrato di silicio ed, infine, la minore quantità di residui e, di conseguenza, una limitata possibilità di processi diffusivi di specie contaminanti nel reticolo del silicio.

2.2 Sviluppo di TCO innovativi: In₂O₃:H ad alta mobilità

La ricerca scientifica sulle tecnologie fotovoltaiche negli ultimi anni ha mostrato molto interesse nello sviluppo di strati costituiti da ossidi trasparenti e conduttivi (TCO) innovativi essendo il suo contributo determinante sia per la massimizzazione dell'efficienza della cella fotovoltaica che per la riduzione dei costi di produzione. In particolare, le celle solari ad eterogiunzione di silicio (SHJ) hanno ricevuto grande interesse in quanto hanno la potenzialità di alte efficienze di conversione. Le celle SHJ richiedono l'uso di uno strato di TCO sul lato frontale per garantire una efficace conduzione laterale dei portatori di carica generati nella cella. Il TCO, quindi, svolge la duplice funzione sia di contatto elettrico che di strato antiriflesso. Le proprietà elettriche ed ottiche del TCO sono determinanti al fine di ottenere dispositivi ad alta efficienza. In particolare, le caratteristiche di alta trasparenza e buona conducibilità dei film di TCO vanno attentamente ottimizzate anche in funzione delle proprietà antiriflesso e di quelle di trasporto elettrico delle cariche, queste ultime incidendo fortemente sulle perdite ottiche ed elettriche originate da un film di TCO nel dispositivo.

Alle perdite ottiche che avvengono nel film di TCO concorrono due fenomeni: la riflessione alle interfacce aria/TCO frontale/a-Si:H e l'assorbimento ottico nel range UV-VIS-NIR nel layer di TCO. Poiché la potenza persa per riscaldamento Joule durante la conduzione dei portatori attraverso il TCO fino alla griglia è proporzionale alla sheet resistance (R_{sh}) del TCO, per ridurre al minimo le perdite di potenza elettrica la R_{sh} del TCO deve essere mantenuta a valori molto bassi. Ci sono tre parametri con cui la R_{sh} può essere aggiustata: spessore dello strato, densità e mobilità dei portatori. Lo spessore generalmente è fissato a circa 80 nm in quanto per tale spessore si ottiene il minimo di riflettanza posizionato in modo ottimale ad

una lunghezza d'onda prossima a 600 nm. La densità elettronica può essere cambiata variando il drogaggio. Tuttavia, un aumento del drogaggio determina un aumento dell'assorbimento da elettroni liberi (FCA) e, a fronte di un TCO più conduttivo, esso diviene meno trasparente. Quindi, l'unico modo di abbassare la R_{sh} senza compromessi controproducenti consiste nel diminuire la densità dei portatori (N) ed aumentare la mobilità (μ), parametro che è fortemente legato alla struttura del TCO (dimensione del grano cristallino, qualità del bordo di grano, etc.). Da qui la necessità di sviluppare TCO a più alta mobilità ($\mu > 120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) rispetto a quelli attualmente utilizzati (ITO, ZnO:Al).

Negli ultimi dieci anni, vari gruppi hanno sviluppato TCO ad alta mobilità a base di film sottili di ossido di indio In_2O_3 , drogato con atomi di idrogeno $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ (IOH) [20, 30-33], ottenendo risultati promettenti rispetto all'ITO, che è il TCO attualmente più utilizzato. Il processo prevede due fasi: la prima è la deposizione mediante magnetron sputtering a radio frequenza (RF) di un film amorfo ma conduttivo di In_2O_3 utilizzando un plasma formato da Argon, ossigeno e vapor d'acqua, la cui percentuale immessa è opportunamente calibrata, mentre nella seconda si realizza la cristallizzazione in fase solida (*solid phase crystallization*) del film di IOH amorfo mediante annealing in vuoto a temperature comprese tra 150-200°C. Una parte dell'attività è stata focalizzata sulla deposizione ed ottimizzazione di film di IOH depositati mediante sputtering RF su vetro e su wafer di silicio. E' stata effettuata un'ampia campagna di prove sperimentali in cui sono state ottimizzate le proprietà elettriche, ottiche, morfologiche e strutturali dei film di IOH al variare dei principali parametri operativi, in particolare è stato indagato il ruolo della pressione parziale del vapor d'acqua immesso e della potenza di alimentazione, parametro quest'ultimo poco indagato in letteratura. La seconda parte dell'attività è stata incentrata sull'ottimizzazione del processo di annealing e sullo studio delle proprietà ottenute al variare della temperatura e del tempo di annealing.

Le deposizioni sono state effettuate utilizzando un impianto di sputtering della Material Research Corporation (MRC mod. P643) nella configurazione Magnetron planare con il target in posizione parallela. La distanza target-substrato è fissa e pari a 80 mm. E' stato utilizzato un target ceramico, composto da In_2O_3 (purezza 99.99%). Come gas di processo è stata usata una miscela costituita da Argon e vapor d'acqua (H_2O) immesso all'interno della camera in percentuali variabili. Per la deposizione dell'IOH è stato effettuato un up-grade dell'impianto di sputtering esistente (pompa rotativa per gas corrosivi, linee gas per O_2 e vapor d'acqua e sistema per la produzione di vapore d'acqua).

Il vapore viene introdotto nella camera di sputtering mediante il sistema schematizzato in Fig. 18. Consiste essenzialmente di un gorgogliatore (bubbler) in cui il vapore d'acqua è in equilibrio con il liquido sottostante, introdotto tramite il braccio pescante nel bubbler aprendo la valvola v_0 . Quando la valvola v_1 e v_0 sono chiuse, la pressione del vapore in equilibrio con il liquido sottostante è funzione della temperatura: operando mediamente ad una temperatura di 25 °C, si ha che la tensione del vapore all'interno del bubbler è di 26.75 Torr. Il vapore d'acqua viene aspirato all'interno della camera di sputtering aprendo la valvola v_1 e regolato mediante la vite micrometrica v_2 . La pressione del vapore nella camera di sputtering raggiunge un valore stazionario dopo un breve periodo transitorio, la pressione ottenuta viene letta mediante un misuratore di vuoto a ionizzazione (ion gauge) posto all'interno della camera. A tale valore viene sottratto il valore del vuoto base della camera, misurato prima dell'apertura delle valvole, che si attesta intorno a $1.2 \pm 0.1 \cdot 10^{-6}$ Torr. Si è operato in un intervallo di pressioni di vapore d'acqua compreso tra 8×10^{-7} Torr e 4×10^{-6} Torr. La valvola v_3 viene chiusa alla fine del processo per assicurare una buona tenuta del vuoto ed evitare contaminazioni tra la camera di sputtering ed il sistema di iniezione del vapore.

La potenza di alimentazione è stata variata tra 500 e 800W, la pressione in camera di deposizione invece dopo una prima fase esplorativa è stata mantenuta costante a 3.6 mTorr. Poiché la superficie del target è pari a circa 456 cm^2 , risulta che si è lavorato ad una densità di potenza compresa nell'intervallo tra 1.1 e 1.75 W/cm^2 .

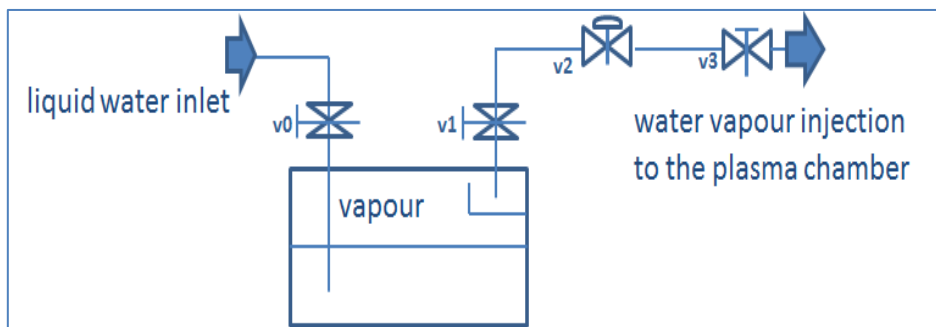


Figura 18. Rappresentazione schematica del sistema di iniezione del vapore d'acqua nella camera di sputtering.

Film di IOH dello spessore di circa 180 nm sono stati depositati su substrato di vetro, trattato con una procedura di pulizia standard e su wafer di silicio cristallino lappato.

La caratterizzazione dei films ottenuti ha compreso un ampio spettro di indagini, che ha consentito di evidenziare le proprietà ottiche, elettriche, morfologiche e strutturali del materiale.

Le proprietà ottiche dei film ottenuti sono state caratterizzate mediante misure di trasmittanza e riflettanza totale (Perkin Elmer lambda 900), le proprietà elettriche mediante misure di sheet resistance, con tecnica quattro punte e misure di resistività, numero e mobilità dei portatori di carica mediante tecnica di Hall in configurazione Van der Pauw ed infine le proprietà morfo-strutturali mediante misure di diffrazione-x ad incidenza radente (Panalytical XRD MRD PRO) ed AFM (Bruker NSIV).

L'attività è stata condotta in due fasi, nella prima fase sono stati ottimizzati i parametri di deposizione, ossia potenza, pressione di processo, pressione del vapore d'acqua, mentre nella seconda fase è stato ottimizzato il processo di annealing, ossia temperatura e durata del processo, per la cristallizzazione dei film as-deposited.

I film di IOH sono stati depositati variando la potenza di alimentazione RF, tra 500 e 800 W a differenti contenuti di vapor d'acqua nel gas di processo. In Fig. 19 è riportato l'andamento della velocità di deposizione a tre diverse potenze di alimentazione, al variare della pressione del vapore di acqua. Come aspettato [34], la velocità di deposizione aumenta linearmente all'aumentare della potenza, infatti si passa da un valore medio di 6.3 nm/min a 500W, fino a 10.6 nm/min a 700W e 12.6 nm/min a 800W. Tale andamento è riconducibile al fatto che all'aumentare della potenza applicata aumenta sia il numero delle specie incidenti sul substrato (essendo eroso uno strato maggiore di target) che la loro energia, la quale ne favorisce una maggiore mobilità superficiale, che si riflette sulla nucleazione ed accrescimento del film. Inoltre, a potenza fissata, si osserva che la velocità di deposizione diminuisce quasi linearmente all'aumentare della p_{H_2O} iniettata, per tutte le potenze applicate. Questo fenomeno è correlabile con la minore energia e mobilità superficiale delle specie che arrivano sul substrato, poiché, all'aumentare della pressione del vapore d'acqua diminuisce l'energia del plasma ed aumentano gli eventi di collisione tra particelle che ne riducono il cammino libero medio e di conseguenza viene sfavorito l'accrescimento del film [35].

La caratterizzazione strutturale dei film as-deposited e dopo annealing è stata effettuata mediante diffrazione ai raggi-x (XRD). Nella Fig. 20a sono riportati gli spettri di film depositati a pressioni di processo differenti (1.9, 3.5 e 5.4 mTorr) a parità di p_{H_2O} . Si può vedere che a basse pressioni il film è cristallino e diviene amorfo all'aumentare della pressione. Poiché è importante ottenere una struttura amorfa per la successiva fase di cristallizzazione è stata scelta come pressione di processo operativa una pressione di 3.5 mTorr. In Fig. 20b sono riportati gli spettri relativi ai campioni as deposited alla potenza di 700 W rispettivamente per differenti contenuti della pressione del vapor d'acqua nella camera di processo.

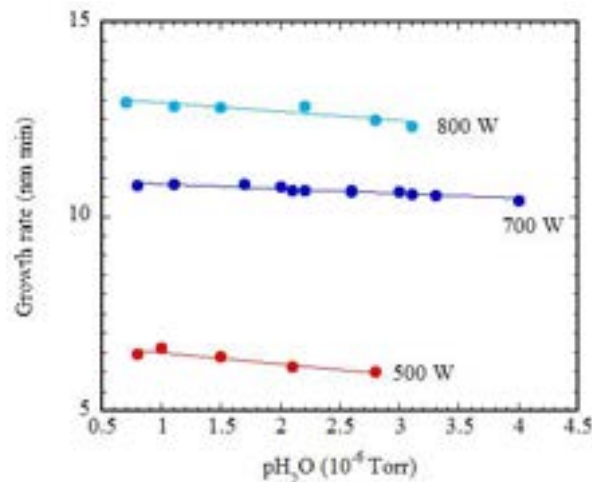


Figura 19. Andamento della velocità di deposizione al variare della potenza di sputtering e della pressione di vapore di acqua in camera.

Gli spettri dei film depositati a 500 W e 800 W hanno andamento analogo a quello a 700W al variare della p_{H_2O} . Nella stessa figura è riportato anche lo spettro di un film di In_2O_3 senza drogaggio con idrogeno che è completamente cristallino, presenta la struttura della bixbyite cubica dell' In_2O_3 ed ha orientazione preferenziale nella direzione (222). Dall'analisi degli spettri si osserva che la struttura dei film ottenuti è prevalentemente influenzata dalla pressione del vapor d'acqua in camera di processo. A bassi contenuti di vapor d'acqua è presente una certa quantità di fase cristallina, insieme alla fase amorfa, che tende a scomparire quasi del tutto all'aumentare della p_{H_2O} , infatti sono visibili solo piccole isole cristalline disperse nella matrice amorfa. A 500 W il film è quasi completamente amorfo per una $p_{H_2O} >$ di 1×10^{-6} mTorr mentre sia a 700 che ad 800 W per $p_{H_2O} \geq$ di 2×10^{-6} mTorr (vedi Fig. 20c). La fase cristallina presente a bassi contenuti di H_2O ha orientazione preferenziale (222,) la posizione del picco è shiftata rispetto all'angolo dello spettro di polveri dell' In_2O_3 di riferimento indicando una struttura cristallina più stressata. L'intensità dei picchi cristallini, a parità di contenuto di acqua, aumenta all'aumentare della potenza come si vede nella Fig. 20c, come è noto, i processi che avvengono in condizioni di energia maggiore tendono a trasferire una maggiore energia cinetica agli atomi sputterati sul substrato, promuovendo fenomeni di diffusione ad-atomica con riarrangiamento degli atomi in strutture più stabili e quindi presentano un numero maggiore di cristalliti.

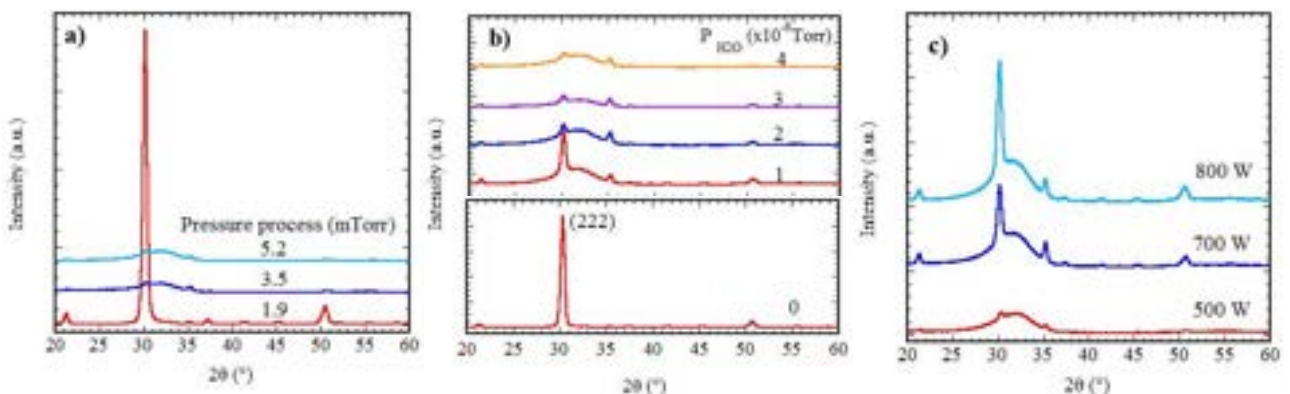


Figura 20. Spettri di diffrazione di film di IOH depositati a: (a) differenti pressioni di processo, (b) 700 W per differenti valori di p_{H_2O} introdotti in camera, (c) differenti potenze di sputtering RF a parità di p_{H_2O} (1.5×10^{-6} Torr).

I risultati indicano che l'introduzione di vapor d'acqua nella camera di sputtering sopprime la crescita dei grani cristallini dell'In₂O₃ non drogato in quanto molecole -OH, provenienti dalla dissociazione dell'acqua, vengono incorporate e portano all'amorfezza del film in crescita. Durante il processo di sputtering, le molecole di acqua vengono decomposte in specie H e OH, che vanno a legarsi con i dangling bonds superficiali per formare il legame covalente In-OH, secondo le reazioni (1) e (2):



Questo legame inibisce la cristallizzazione del film, in quanto -OH previene la formazione dei legami In-O che determinano l'accrescimento del reticolo cristallino dell'In₂O₃ [20,36].

Il trattamento di annealing è stato condotto in vuoto variando sia la temperatura (160, 170, 180 e 190 °C) che la durata del processo (15, 30 e 45 min). Dopo trattamento di annealing la componente amorfa scompare e la struttura del film diviene policristallina con orientazione prevalente in direzione (222). I film sono quasi completamente cristallini già a 160 °C e dopo 30 min di annealing. Successivamente è stato verificato l'effetto dell'annealing sui film depositati alle differenti potenze al variare del contenuto di acqua. Dall'analisi degli spettri si evince che il processo di cristallizzazione non è influenzato dalla potenza ma dal contenuto di vapor d'acqua utilizzato nel processo di deposizione e segue la stessa evoluzione alle differenti potenze all'aumentare della p_{H2O}. In Fig. 21 sono riportati a confronto gli spettri dopo annealing dei campioni ottenuti a 700 W al variare del contenuto di acqua, alle altre potenze l'andamento è analogo, non si osservano differenze significative né al variare della p_{H2O} né al variare della potenza. I film ottenuti a basse pressioni di p_{H2O} cristallizzano con orientazione preferenziale nella direzione (222), all'aumentare della p_{H2O} l'intensità del riflesso (222) a 2θ=30.50° si riduce e contemporaneamente aumenta il riflesso (400) a 2θ=37.00° dando luogo ad una orientazione random dei grani. Le distanze reticolari di tutti i film cristallizzati hanno valori vicini a quelli del cristallo di riferimento indicando che il reticolo del cristallo è libero da stress e deformazioni. Le dimensioni dei grani cristallini, calcolate con la formula di Scherrer sul riflesso (222), sono circa 22 nm a bassi p_{H2O} e diminuiscono fino a 20 nm all'aumentare del contenuto di H₂O e sono, quindi, molto più piccoli del valore riportato in letteratura.

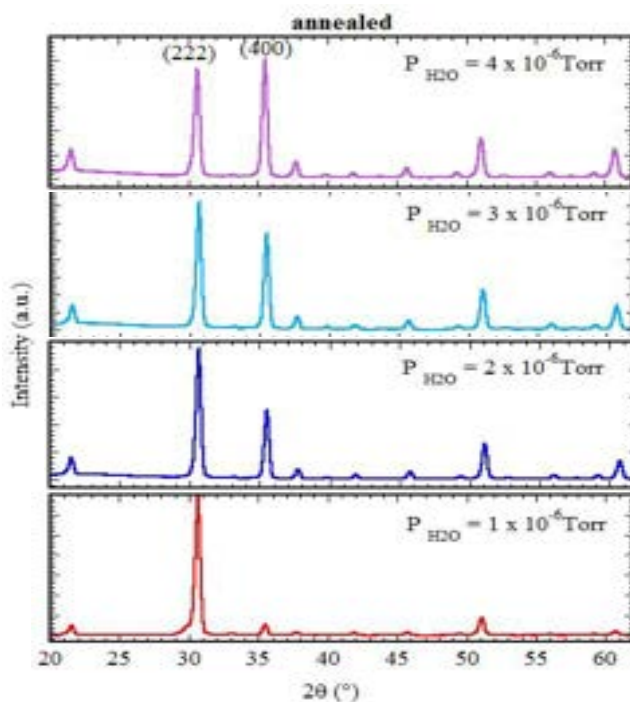


Figura 21. Spettri di diffrazione di film di IOH depositati a potenze di sputtering RF di 700W a differenti valori di p_{H2O} introdotti in camera dopo annealing in vuoto a 170°C/30 min.

E' riportato [36] che la formazione della struttura cristallina avviene attraverso una cristallizzazione in fase solida (SPC). Il meccanismo della crescita della struttura policristallina, si basa sull'ipotesi che anche nel materiale amorfo as deposited è presente una esigua frazione, pari all'1.5%, di grani di dimensioni nanometriche. Tali nuclei cristallini, dispersi nella fase amorfa e generati durante il processo di sputtering, giocano un ruolo importante perché agiscono da nucleo per l'accrescimento del grano influenzando le caratteristiche della struttura finale. In effetti, all'aumentare della temperatura la dimensione dei grani cristallini aumenta, ma, come tipico della cristallizzazione da fase solida, non si ha un aumento della densità del numero di grani presenti, che invece si accrescono senza la creazione di nuovi nuclei cristallini fino alla completa cristallizzazione del film.

L'immagine AFM di Fig. 22 mostra la superficie del film di IOH dopo annealing a 170 °C. E' stato utilizzato un processo di "Secco" etching per rimuovere selettivamente le zone disordinate presenti sulla superficie o ai bordi di grano in modo da evidenziare la struttura dei grani cristallini. Il film è formato da grani cristallini le cui dimensioni medie sono circa 300 nm, superiori allo spessore del film, indicando che lo spessore del film è costituito da un unico grano cristallino. I singoli grani osservati a più alto ingrandimento hanno un aspetto granulare come se a loro volta fossero costituiti da grani più piccoli, le cui dimensioni coincidono con il valore della dimensione dei grani determinato mediante XRD che misura la dimensione dell'unità cristallograficamente coerente, aggregati insieme.

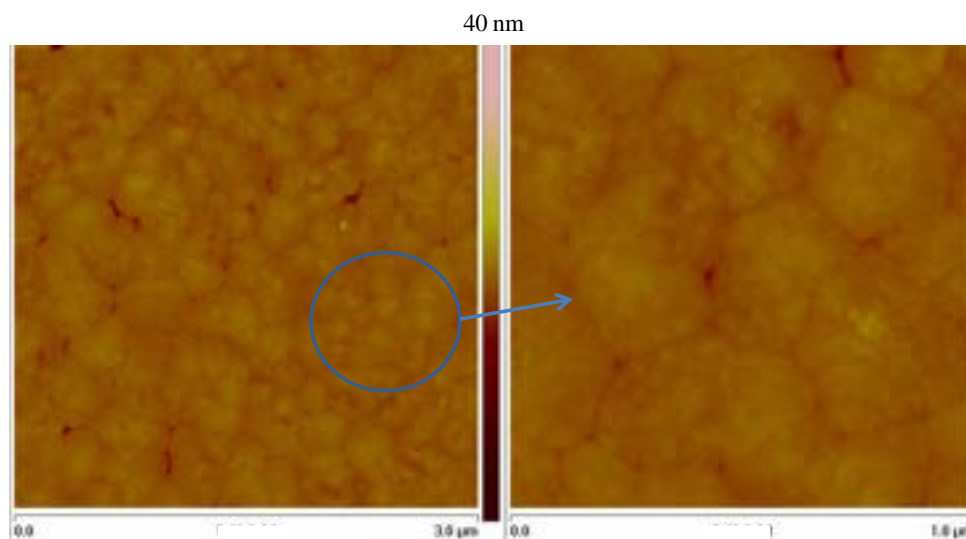


Figura 22. Immagine AFM della superficie di un film cristallino di IOH dopo annealing a 170 °C ed una vista in dettaglio di alcuni grani.

La Fig. 23 mostra gli spettri XRD di film di IOH depositati sia su substrato di vetro che di silicio cristallino. Il film a parità di spessore (80nm) e di condizioni di deposizione (700 W ed una p_{H_2O} di $2 \cdot 10^{-6}$ Torr) cresce completamente amorfo su substrato di vetro, mentre presenta isole cristalline inglobate in una matrice amorfa quando depositato su c-Si. Dopo annealing i due film sono completamente cristallini, il reticolo è privo di deformazioni, ma in quello su substrato di c-Si i grani hanno un'orientazione preferenziale di crescita in direzione (222) mentre in quello su vetro hanno orientazione random. Questo può essere attribuito al fatto che i grani formati nel film cresciuto su c-Si avevano una qualità cristallina migliore.

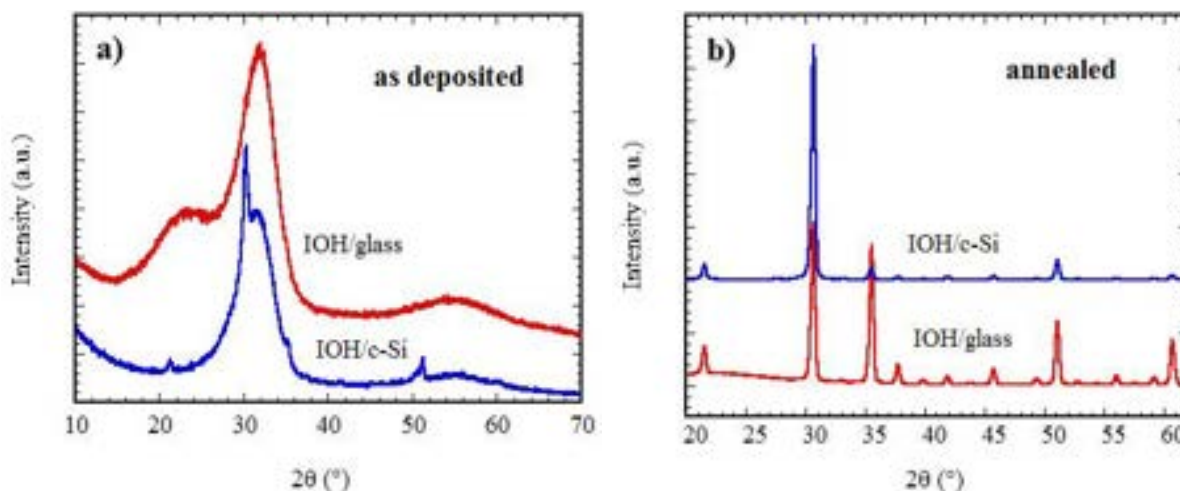


Figura 23. Spettri di diffrazione di film di IOH prima e dopo annealing in vuoto a 170°C/30 min depositati su differente substrato a parità di altre condizioni.

Nelle figure 24a, 24b e 24c sono mostrati gli andamenti della resistività, della densità dei portatori di carica (Ne) e della mobilità (μ), determinati con tecnica di Hall a temperatura ambiente, alle tre diverse potenze di sputtering, prima e dopo annealing a 170°C/30min. Le proprietà di trasporto dei film di IOH mostrano la diretta relazione con la struttura mostrata in precedenza. Com'è noto, la resistività di un semiconduttore, a parità di spessore, dipende dalla mobilità μ e dalla densità dei portatori di carica liberi Ne [37]. Se Ne è correlato con gli elettroni liberi messi a disposizione dal drogante e/o dai difetti intrinseci che si vengono a creare nella struttura, la mobilità è invece influenzata dai fenomeni di scattering di vario tipo, riassumibili in scattering dovuto a fattori microscopici: presenza di impurezze ionizzate oppure scattering di tipo fononico, e/o a fattori di tipo macroscopico come i bordi di grano, dislocazioni, distorsioni del reticolo cristallino etc.. Le resistività dei film as-deposited sono comprese tra 3 e 4 10^{-4} ohm cm, indipendentemente dalla potenza utilizzata, in linea con i risultati riportati in letteratura. Nei film depositati a 700W e 800W la resistività è indipendente dalla pH₂O tranne che per valori inferiori a 1×10^{-6} Torr dove aumenta leggermente, invece nei film depositati a 500W per pH₂O > di 1.5×10^{-6} Torr la resistività aumenta nonostante la mobilità si mantiene intorno a 60 cm²/V s. La relazione tra la concentrazione di portatori, la mobilità e la resistività è data dalla seguente equazione:

$$\rho = 1 / q N_e \mu \quad (1)$$

dove ρ è la resistività, q è la carica dell'elettrone, N_e è la concentrazione dei portatori e μ è la mobilità. Quindi, essendo la resistività del materiale inversamente proporzionale alla densità di portatori e alla mobilità, in questi film la resistività è controllata da N_e , che crolla sotto i 2×10^{20} cm⁻³. Ciò fa capire, che durante il processo di sputtering, l'aumento della pH₂O introdotta in camera ha un effetto tangibile anche sulla densità dei portatori intragrano. Questo può essere messo in relazione o con la maggiore quantità di OH e/o H₂O inglobati durante la deposizione oppure con la percentuale di idrogeno presente nel film as-deposited. Come riportato da Koida [20], la percentuale di idrogeno (%H) presente nel film aumenta linearmente all'aumentare della pH₂O introdotta in camera. Koida individua un valore di soglia critico, pari ad un contenuto di H nel film as deposited di circa 3%, oltre il quale le proprietà del film peggiorano dopo l'annealing. In questo caso, l'effetto è visibile anche sull'amorfo, perché è possibile notare un peggioramento di N_e , contro un lieve aumento della mobilità, che indica una diminuzione sia del numero che dei fenomeni di scattering dei portatori. Questi andamenti sono chiari segnali di una parziale saturazione delle vacanze di ossigeno (Vo) presenti all'interno dei grani ad opera delle specie H₂O-affini, ossia derivanti dalla dissociazione della molecola di acqua da parte del plasma durante il processo di sputtering. A potenze di deposizione maggiori, ossia 700 e 800W, l'effetto della pH₂O sul materiale non è altrettanto evidente, probabilmente perché, lavorando in condizioni di maggiore energia, gli ad-atomi sputterati hanno un'energia sufficiente per riarrangiarsi in posizioni in cui le Vo presenti nel reticolo cristallino dell'ossido di indio non subiscono facilmente l'ossidazione, anche grazie alla maggiore velocità di

crescita del substrato. In Fig. 24 si può notare che per i film as-deposited, il numero di portatori oscilla intorno a valori medi abbastanza simili, sia al variare della potenza che della pH₂O introdotta in camera. Infatti a 500 W il valore medio di Ne nel range di pH₂O esplorate è di $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ (ad esclusione del valore a pH₂O di $2.8 \times 10^{-6} \text{Torr}$ in cui si porta a $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$), mentre a 700 e 800W è di $3.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, confrontabili con quelli ottenuti in altri studi di letteratura. Essendo Ne una misura dei portatori intragrano, ossia dei portatori presenti in posizione sostituzionale nel reticolo dei microscopici grani cristallini presenti nel film as-deposited, prevalentemente amorfo, come evidenziato dalla diffrazione-x, si può concludere che in questi campioni la densità dei portatori di carica non è significativamente sensibile alla variazione di potenza e di pH₂O iniettata.

Per quanto riguarda l'andamento della mobilità dei portatori al variare della pH₂O, nei film as-deposited rimane costante per tutte le potenze esplorate, il valore oscilla intorno ad un valore medio di $55 \text{cm}^2/\text{Vs}$, in accordo con quanto riportato in letteratura. Il controllo della mobilità nei film amorfi è attribuito [38] essenzialmente alla presenza di vacanze di ossigeno, che, come è noto, agiscono da impurezze ionizzanti provocando lo scattering dei portatori liberi. Un ulteriore contributo è stato attribuito alla presenza di stati di difetto correlabili con la presenza di atomi di Indio nello stato di valenza In^+ , per lo più originati da plasm di miscele Ar/O₂ a basse concentrazioni di ossigeno, come avviene nel presente caso di studio. Studi condotti mediante spettroscopia di desorbimento termico (TDS) hanno evidenziato la presenza di vuoti all'interno dell'amorfo (*void-enriched structures*) in cui risultano intrappolate specie come Argon, Indio e acqua in grado di desorbire facilmente all'aumentare della temperatura. Ciò può contribuire ulteriormente allo scattering dei portatori, limitandone la mobilità.

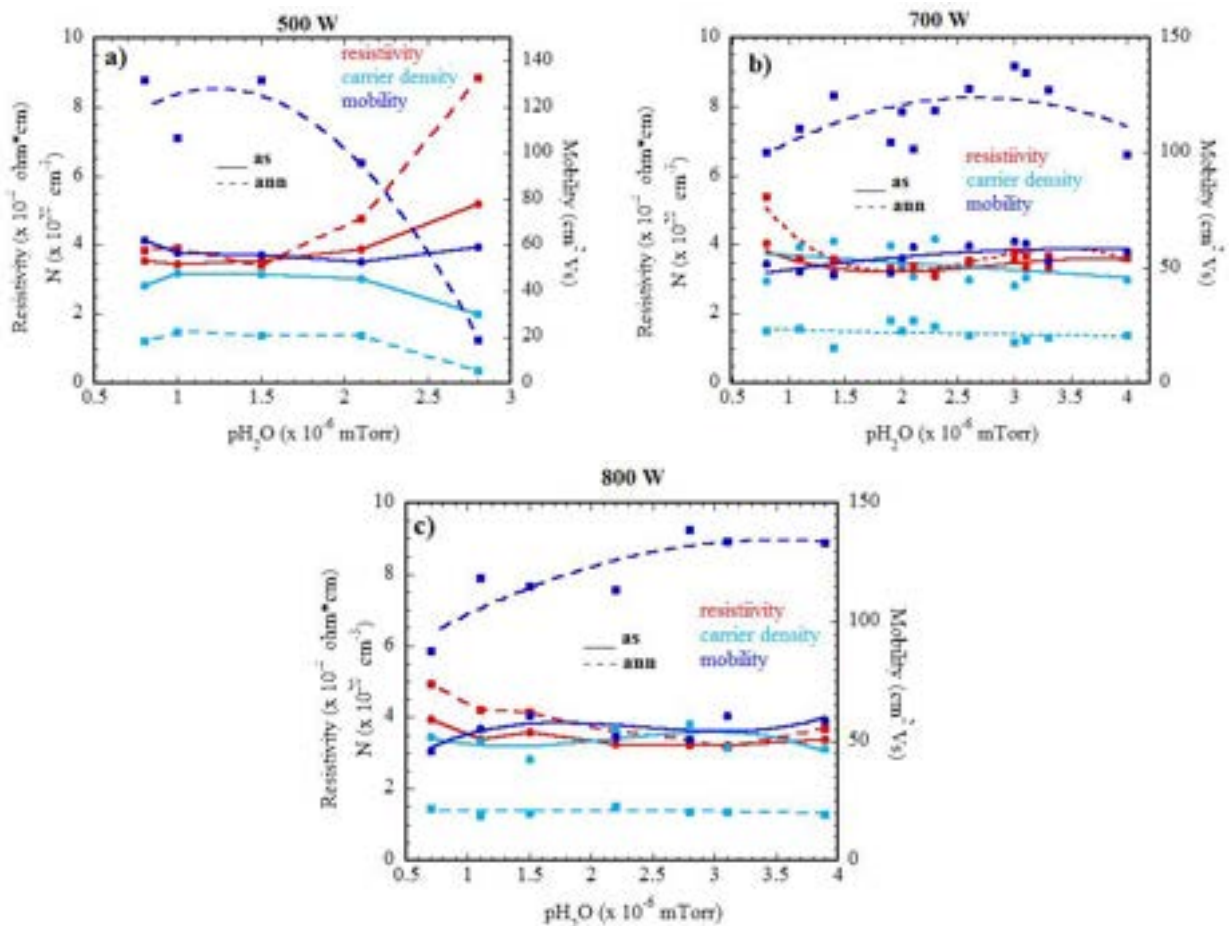


Figura 24. Variazione della resistività, numero dei portatori di carica e della mobilità di film depositati a differenti potenze al variare della pressione di pH₂O introdotto in camera prima e dopo annealing a 170°C/30 min.

Nella stessa Fig. 24 sono mostrati gli andamenti della resistività, della densità dei portatori liberi n_e e della mobilità μ alle tre diverse potenze di alimentazione al variare della p_{H_2O} introdotta in camera per i campioni sottoposti a trattamento di annealing in vuoto a 170°C/30 min. La resistività non subisce variazioni di rilievo rispetto all'as-deposited nè al variare della potenza, nè al variare della p_{H_2O} , eccetto che per il campione a 500 W a p_{H_2O} superiori a 2×10^{-6} Torr. L'effetto dell'annealing è invece evidente sulle altre proprietà elettriche: la densità dei portatori diminuisce significativamente, passando mediamente da 3.5×10^{20} a 1.5×10^{20} cm⁻³, mentre la mobilità aumenta da 55 a valori superiori a 100 cm²/V s.

Un altro effetto dell'-OH nel film è la terminazione delle vacanze di ossigeno determinando così la diminuzione di portatori nel film. A temperature di annealing > di 150 °C i legami In-OH vengono rotti e la formazione di legami In-O porta all'accrescimento di cristalliti più grandi. H⁺ rimane nella matrice In-O come donore. La diminuzione dei valori di n_e è verosimilmente legato alla scomparsa delle vacanze di ossigeno V_o durante la fase di cristallizzazione SPC, come riportato da vari autori [20, 39] , nonché alla formazione di specie H⁺ che agiscono come drogante [20]. Come è noto, le V_o sono in grado di rilasciare due elettroni per ogni vacanza presente, mentre le specie H⁺ rilasciano un singolo portatore. In effetti, la forte diminuzione dei portatori intragrano n_e dopo la fase di annealing avviene proprio come conseguenza del cambiamento della natura dei portatori.

Il motivo per cui le vacanze di ossigeno vengono soppresse durante la fase di cristallizzazione in realtà risiede nel fatto che durante il trattamento di annealing, contemporaneamente al riarrangiamento atomico per diffusione, si ha il desorbimento dei gas intrappolati all'interno delle matrici amorfe. In genere, negli ossidi semiconduttori, con il trattamento di annealing in vuoto, le vacanze di ossigeno aumentano, mentre vengono rimosse da trattamenti di annealing in atmosfere ossidanti. Si può quindi ipotizzare che il trattamento di annealing, oltre a promuovere la formazione di una struttura cristallina, favorisce anche l'ossidazione delle V_o da parte delle specie H₂O-affini intrappolate nel film.

Come evidente in Fig. 24 nei campioni dopo annealing si ha un eccezionale aumento della mobilità, rispetto ai campioni as-deposited, soprattutto se comparata con altri TCO, ad esempio la mobilità dell'ITO è generalmente inferiore a 50 cm²/V s. Per quanto riguarda l'effetto della potenza applicata, sulla mobilità dei film dopo annealing, si osserva che il valore della mobilità aumenta all'aumentare della p_{H_2O} e che oltre un certo contenuto di H₂O introdotta in camera comincia a diminuire a valori differenti di p_{H_2O} per le differenti potenze utilizzate. Tale comportamento può essere spiegato dalla formazione di un precipitato di idrossido di indio al bordo grano, che va ad indebolirne la compattezza e favorire fenomeni di scattering [38]. Ciò può essere messo in relazione con il contenuto di idrogeno nel film, poichè, al crescere della p_{H_2O} introdotta in camera, aumenta anche la % di H incorporato nel film. E' stato riscontrato che, nei film con contenuti di H maggiori del 3%, il desorbimento di acqua avviene a temperature superiori alla temperatura di cristallizzazione, e più alta è la % di H nel film, maggiore sarà la quantità di acqua desorbita. Le specie H e OH intragrano tendono a diffondere anche al di fuori del bordo di grano, ciò rende probabile la formazione di tali idrossidi nella zona del bordo grano o comunque la formazione di strutture porose che incorporano un eccesso di specie OH in prossimità del bordo grano, generando fenomeni di scattering dei portatori liberi. Le mobilità più elevate (~ 140 cm²/ V s) si ottengono a 700 W e 800 W per $p_{H_2O} > 2.5 \cdot 10^{-6}$ Torr, mentre nei campioni depositati a 500W è possibile notare il crollo del valore della mobilità a p_{H_2O} maggiore di $1.5 \cdot 10^{-6}$ Torr.

Nei film di IOH dopo annealing, ossia totalmente cristallini, l'aumento di mobilità viene essenzialmente attribuito al cambiamento della natura dei portatori liberi. Poichè, sui campioni annealati la soppressione delle V_o , per i motivi precedentemente riportati, determina l'annullamento dello scattering da impurezze ionizzate, i portatori liberi sono essenzialmente costituiti da specie H⁺, che si è dimostrato agiscono come shallow donors [40, 41] e provocano uno scattering prevalentemente di tipo fononico. L'effetto dell'aumento della p_{H_2O} , e quindi del contenuto di H nel film, sulle proprietà dell'IOH annealato incide a migliorare globalmente la mobilità ed a diminuire gli effetti di scattering dei portatori. Riprendendo in esame i fenomeni di scattering sopracitati, possiamo avanzare varie ipotesi:

- minore deformazione del reticolo cristallino, ossia minore strain, come confermato da analisi XRD.

- minore scattering fononico intragrano: a parità di densità dei portatori di carica N , si può ipotizzare un doping più efficace da parte delle specie H^+ , che verosimilmente vanno a posizionarsi in posizioni sostituzionali piuttosto che interstiziali, diminuendo lo scattering di tipo fononico.

Dai grafici di figura 25, è possibile confrontare l'andamento della trasmittanza e della riflettanza alle potenze di deposizione di 500 e 700 W e al variare della pH_2O . Si può osservare che all'aumentare del contenuto di acqua introdotto si riduce l'assorbimento da elettroni liberi, questo fenomeno avviene in misura maggiore a 500 W e si riduce all'aumentare della potenza. Si nota che tutti i film depositati hanno una buona trasparenza nel visibile, con valore medio di trasmittanza pari o superiore all' 80%. In genere, l'aumento della trasparenza si riscontra in film più porosi, che hanno una trasparenza maggiore rispetto a quella dei film compatti: questo è riconducibile alla diminuzione degli stati di difetto in grado di assorbire i fotoni incidenti, ma nei film di IOH, anche alla presenza di vuoti all'interno della matrice amorfa. Com'è noto, per i TCO, la finestra di trasparenza è delimitata alle basse energie dall'assorbimento della radiazione infrarossa da parte dei portatori liberi. L'introduzione di droganti estrinseci o intrinseci va a creare dei livelli (o bande energetiche) prossimi alla banda di conduzione, nella quale gli elettroni vengono facilmente promossi. Si assiste alla formazione di un gas di elettroni liberi, efficacemente modellizzato dalla teoria di Drude, che ipotizza che gli elettroni, delocalizzati lungo il reticolo, non interagiscano tra loro ma subiscano solamente gli urti con gli atomi del reticolo. Sotto queste ipotesi, l'interazione tra la radiazione elettromagnetica e il gas di elettroni fa sì che si alimenti un'oscillazione collettiva dei portatori di carica (*orlo di plasma*). Si ha dunque una dipendenza tra la lunghezza d'onda a cui i fotoni incidenti vengono assorbiti (e cedono energia alle oscillazioni plasmoniche) e la densità di portatori di carica, a parità di spessore del film attraversato dalla radiazione elettromagnetica. Come visto precedentemente dall'analisi delle proprietà di trasporto elettrico, la densità dei portatori N_e non viene influenzata significativamente dalla pH_2O e dalla potenza applicata. In realtà, tale parametro tiene conto soltanto dei portatori presenti all'interno dei micrograni disseminati nella matrice amorfa, mentre nell'interazione con la radiazione infrarossa vengono coinvolti tutti gli oscillatori presenti nel campione. Questo spiega perché le proprietà ottiche sono influenzate dall'aumento della pH_2O , e dunque dalla % di H presente nel film: ossia al crescere della pH_2O , la perdita di trasparenza e l'orlo di plasma avvengono a lunghezze d'onda maggiori e quindi N_e diminuisce. Tuttavia, a 500W per pressioni di pH_2O inferiori a $1.5 \cdot 10^{-6}$ Torr, i campioni sono meno trasparenti, a riprova della presenza di stati di difetto. La presenza di stati di difetto a bassi contenuti di pH_2O è confermato anche dall'andamento delle curve di assorbanza a 500W e 700W di fig. 26, all'aumentare del contenuto di pH_2O il film diviene più trasparente.

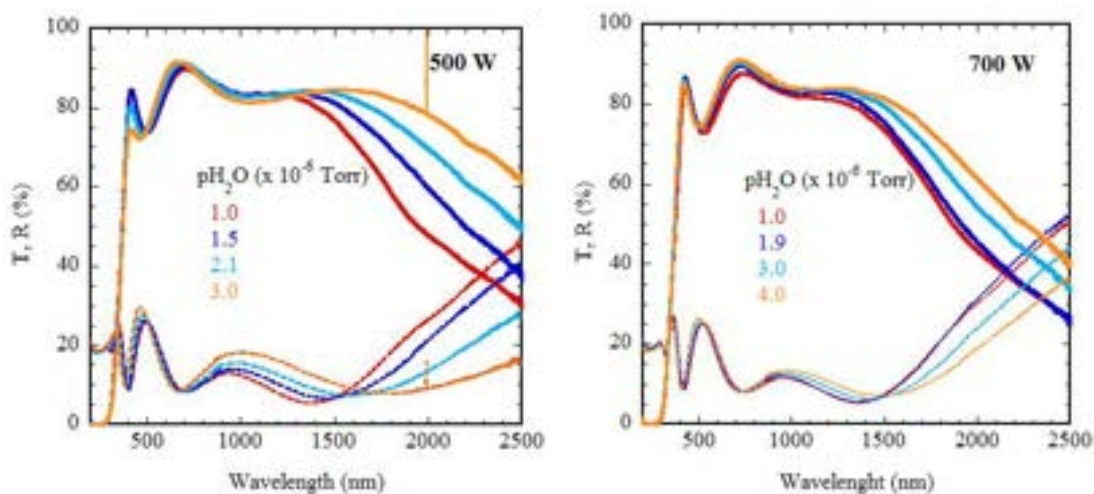


Figura 25. Andamento della trasmittanza e della riflettanza dei campioni depositati a 500W e 700W al variare di pH_2O iniettata.

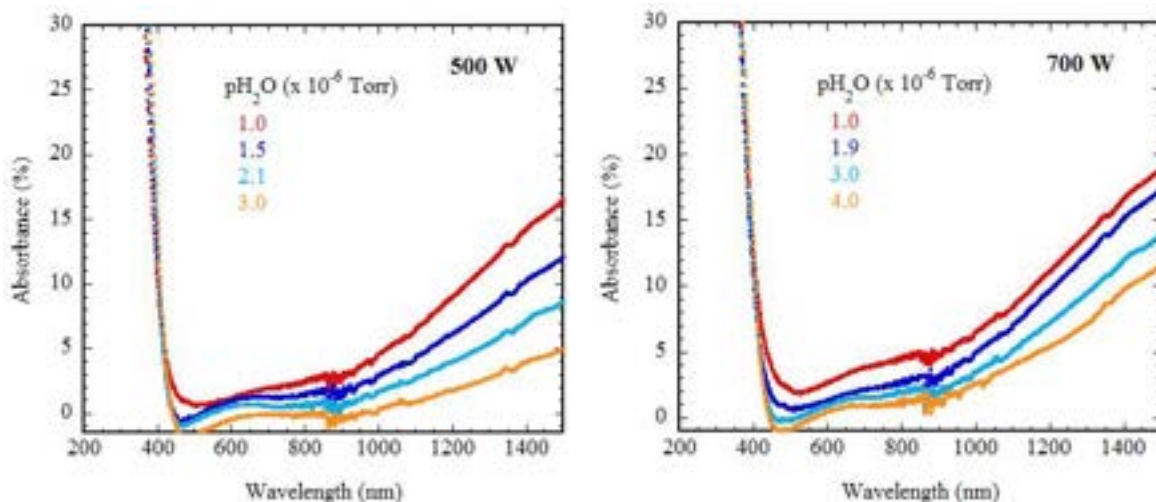


Figura 26. Andamento dell'assorbanza dei campioni depositati a 500W e 700W al variare di pH2O iniettata.

L'effetto dell'annealing sui campioni depositati a differenti potenze è mostrato nella Figura 27. L'annealing determina un enorme guadagno di trasparenza nella regione delle basse energie, attribuibile al dimezzamento dei portatori di carica, riportato in precedenza, nonché alla soppressione delle Vo, dopo l'annealing. Non si osserva differenza nelle proprietà ottiche di trasmittanza, riflettanza e assorbanza al variare della potenza. Si può notare come le differenze preesistenti delle curve di trasmittanza e riflettanza dei campioni non annealati con la pH2O, siano notevolmente mitigate dopo il processo di annealing. Ciò è attribuibile al fatto che i campioni dopo annealing sono totalmente cristallini e quindi presentano una struttura ben definita in cui gli atomi di In, O e H occupano posizioni fisse, in accordo con i risultati presentati in letteratura.

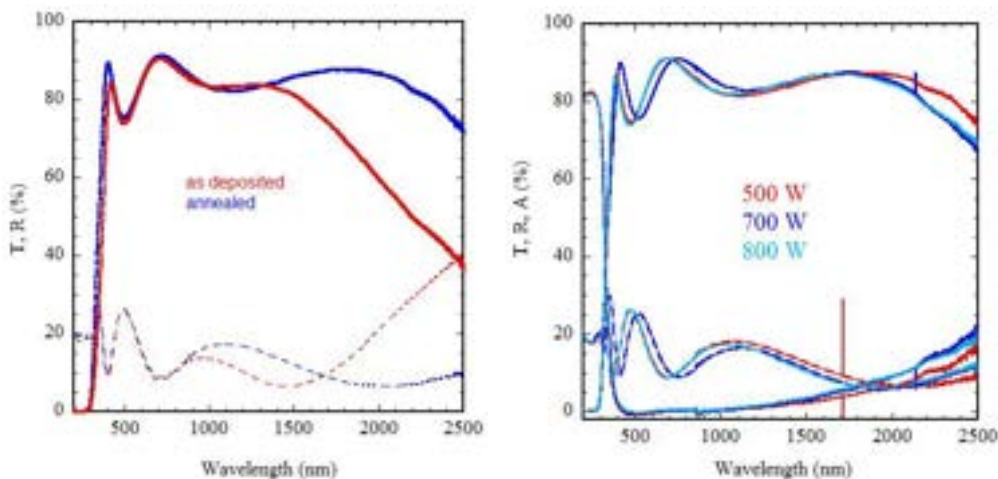


Figura 27. Confronto delle trasmittanze e riflettanze prima e dopo annealing (a sinistra) per film (Pw= 700W, pH2O=2 x 10⁻⁶ Torr) di spessore 180 nm e confronto dell'andamento della trasmittanza, della riflettanza e dell'assorbanza (a destra) di campioni depositati a differenti potenze e con pH2O pari a 2 x 10⁻⁶ Torr dopo annealing.

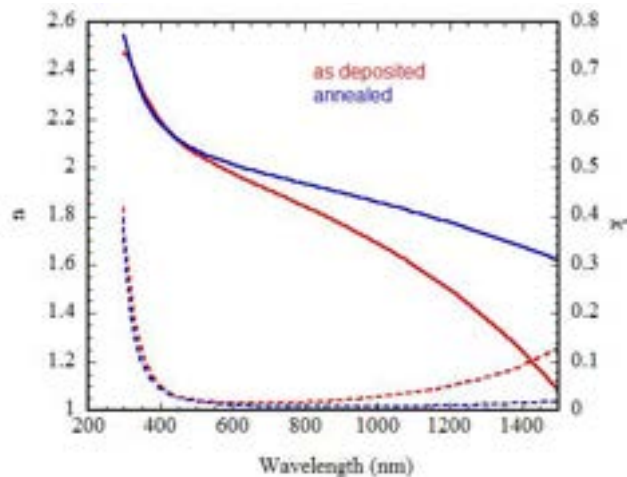


Figura 28. Variazione dell'indice di rifrazione(n) e del coefficiente di estinzione(k) prima e dopo annealing per un film depositato a 700W e ad una p_{H2O} di 2 mTorr.

In Fig. 28 è mostrato l'indice di rifrazione (n) ed il coefficiente di estinzione (k) di film di IOH prima e dopo annealing a 170 °C/30 min. I film as-deposited mostrano un aumento in k ed una diminuzione piuttosto elevata in n a più alte lunghezze d'onda dovuto all'effetto dell'assorbimento della radiazione infrarossa dei portatori liberi. Dopo annealing l'indice di rifrazione aumenta considerevolmente in quanto l'influenza dell'FCA è soppressa per effetto degli alti valori di μ e dei bassi valori di N_e in perfetto accordo alle proprietà ottiche mostrate in precedenza.

Tabella 2. Proprietà ottiche ed elettriche di IOH ed ITO su vetro.

TCO	Rsh (Ω /sq)	P (Ω *cm)	N_e (10^{20} cm ⁻³)	μ (cm ² /Vs)	T _{av} (%) (380-1100nm)	Ass _{av} (%) (380-1100nm)
ITO	17.3	3.29	3.83	49.6	83.8	3.1
IOH as deposited	16.8	3.23	3.8	52	83.7	2.9
IOH after annealing	17.7	3.36	1.34	139	85.0	0.4

Le proprietà ottiche ed elettriche di film sottili di IOH su vetro prima e dopo annealing sono confrontate con le proprietà dell'ITO (vedi Tab. 2). I due film as deposited presentano caratteristiche ottiche ed elettriche simili, dopo annealing il film di IOH mostra una riduzione del numero di portatori ed un innalzamento della mobilità. In Fig. 29 è ben evidente che l'assorbimento dell'IOH è più basso rispetto a quello dell'ITO sull'intero range spettrale, specialmente nella regione del vicino infrarosso. Questo è dovuto alla più bassa densità di portatori e alla più alta mobilità dell'IOH.

Dalla sperimentazione condotta si possono trarre le seguenti considerazioni: film di IOH con eccellenti proprietà di trasparenza e conducibilità sono stati ottenuti ottimizzando il processo di deposizione ed il trattamento di annealing post-deposizione. E' stato accuratamente analizzato il ruolo della potenza sulle proprietà del materiale ottenuto, esplorando anche la possibilità di utilizzare basse potenze RF fino a 500W con l'obiettivo di ridurre il bombardamento degli strati sottostanti durante la fabbricazione del dispositivo.

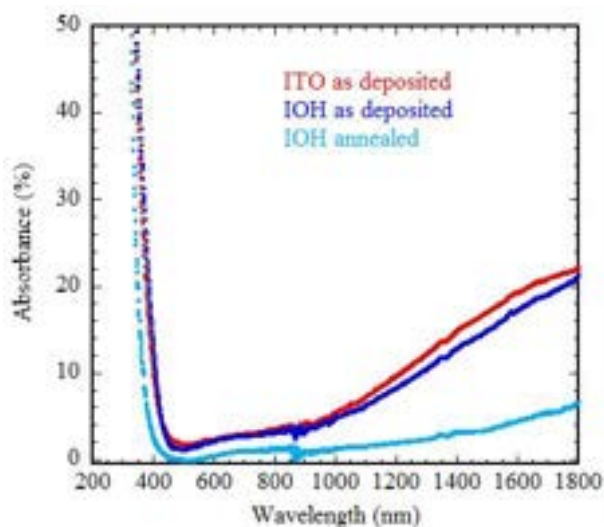


Figura 29. Confronto delle assorbanze tra film di ITO ed IOH prima e dopo annealing (d=190nm)

E' stato individuato il range di pressione parziale di H₂O introdotta in camera, alle differenti potenze di alimentazione RF esplorate, all'interno del quale si ottiene una struttura amorfa. Il range di p_{H2O} utilizzabile per ottenere un film amorfo varia con la potenza e all'aumentare della potenza diventa più ampio. La cristallizzazione del film amorfo avviene a temperature moderate, compatibili con la salvaguardia dei materiali sottostanti del dispositivo, attraverso un processo di cristallizzazione da fase solida ottenendo grani di ~300 nm. I film cristallini a più elevata mobilità ($\geq 140 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) si ottengono a potenze più alte (700 W e 2.5×10^{-6} Torr di p_{H2O}).

La Fig. 29 indica perfettamente quale fosse la finalità di questa attività sui film IOH per impiego in dispositivi PV e come essa sia stata raggiunta con successo: migliorare la trasparenza di questo TCO nella regione spettrale NIR (effetto derivante dall'abbattimento dell'assorbimento da elettroni liberi) mantenendo molto alta la conducibilità elettrica (effetto derivante dal notevole incremento della mobilità del portatore).

3 Conclusioni

L'attività di ricerca condotta nella presente annualità è stata finalizzata alla massimizzazione del guadagno ottico in dispositivi ad eterogiunzione Si cristallino/Si amorfo con l'obiettivo di ottenere un abbattimento della frazione di luce riflessa ed il simultaneo incremento del cammino ottico nelle celle. In particolare: i) è stato ottimizzato il processo di produzione del plasma per lo sviluppo di opportune morfologie superficiali del wafer di silicio esenti da danneggiamento indotto dai processi RIE e contemporaneamente sono stati sviluppati metodi alternativi, rispetto al wet etching, di rimozione del danneggiamento della superficie del silicio; ii) sono stati sviluppati TCO innovativi a base di ossido di indio drogato idrogeno (In₂O₃:H) caratterizzati da alta mobilità con l'obiettivo di migliorare la qualità dello strato antiriflettente e conduttore che copre il dispositivo.

Wafer di silicio monocristallino di tipo-p sono stati testurizzati utilizzando la tecnica RIE. I parametri del processo sono stati ottimizzati con l'obiettivo di realizzare morfologie superficiali con caratteristiche idonee che consentissero di ottenere una forte riduzione della riflessione ottica.

I processi RIE sono stati condotti utilizzando una modalità operativa modificata rispetto ad un RIE convenzionale con elettrodo alimentato in RF in posizione opposta al piattello porta-substrati. Questa scelta ha consentito di riprodurre quasi perfettamente le caratteristiche di funzionamento di un impianto ICP-RIE, con il vantaggio di poter fornire grandi potenze RF all'elettrodo, producendo plasmi molto densi, senza produrre bombardamenti ionici eccessivamente energetici sul substrato di Si in modo da operare quasi esclusivamente in regime diffusivo.

Il processo di rimozione è stato condotto attraverso tre step consecutivi, di cui i primi due processi di "ricondizionamento" della superficie del Si, allo scopo di uniformare e quindi migliorare l'efficacia del processo di etching vero e proprio condotto successivamente utilizzando miscele SF_6/O_2 e CF_4/O_2 .

Tutti i processi sono stati condotti in condizioni non assistite da elevato bombardamento ionico, operando ad alte pressioni di processo (40 Pa) in modo da garantire un'elevata quantità di specie radicaliche attive con alti tempi di residenza in camera di processo. Queste condizioni sono state associate alla temperatura di 15 °C da noi utilizzata per termostatare il substrato, temperatura a cui la persistenza della specie auto mascherante SiO_xF_y generalmente non è molto elevata. L'opportuna combinazione di tutti questi parametri ha avuto un effetto positivo sulla qualità delle testurizzazioni ottenute.

Il processo RIE sviluppato ottimizzando i principali parametri di processo, sulla base di quanto esposto in precedenza, ha consentito di ottenere una forte riduzione di riflessione ottica del wafer da valori di riflettanza media del 39 % fino al 4 %, associata ad una opportuna morfologia del texturing. La morfologia ottenuta è risultata dipendente dal tipo di miscela gassosa utilizzata: piccole formazioni piramidali con miscele gassose a base di CF_4/O_2 e cavità "U type" di moderata profondità con SF_6/O_2 . Entrambe le strutture sono fortemente promettenti per un efficace impiego in celle SHJ ad alta efficienza.

E' stata effettuata un'accurata indagine sul danneggiamento superficiale indotto dai trattamenti in plasma con miscele gassose di CF_4/O_2 sulla superficie del silicio. Il danneggiamento indotto dal processo di etching è stato accuratamente indagato e sono stati sperimentati differenti post-trattamenti per ottenere il ripristino delle proprietà iniziali del materiale, la cui efficacia è stata valutata attraverso la misura del tempo di vita dei portatori minoritari.

2. I trattamenti di annealing termico condotti a differenti temperature (nel range 250-800 °C) ed in differenti ambienti (vuoto, aria, gas inerti) non hanno determinato un recupero delle proprietà iniziali del materiale, inefficaci per il recupero di difetti reticolari di tipo puntuale.
3. I trattamenti di wet etching condotti utilizzando soluzioni HF:HNO3 per rimozioni di materiale superiori ai 100 nm hanno consentito il ripristino delle proprietà del wafer non testurizzato, purtroppo sono caratterizzati da un basso grado di isotropia e determinano quindi un innalzamento della riflettanza del wafer.
4. I trattamenti di ossidazione anodica delle superfici e successiva rimozione dell'ossido formato mediante soluzioni diluite di HF danno luogo ad una rimozione anisotropa che determina un innalzamento della riflettanza senza benefici sulla rimozione dei difetti.
5. I trattamenti delle superfici testurizzate con plasmi a base di SF_6/O_2 , per brevi durate del trattamento, hanno consentito di rimuovere il danneggiamento senza rilevanti modifiche della superficie e quindi delle proprietà riflettenti, con il recupero totale del tempo di vita dei portatori minoritari, nonostante processi troppo brevi siano di difficile controllo.

In conclusione i differenti tipi di trattamenti hanno dato risultati controversi in termini di rimozione controllata di materiale senza ridurre le sue proprietà scatteranti, solo blandi trattamenti in plasma si sono rivelati a più alto grado di isotropia consentendo di rimuovere spessori controllati dalla superficie del wafer, senza deteriorare eccessivamente le proprietà basso-riflettenti del wafer ottenute mediante RIE.

Sulla base dei risultati ottenuti si è preferito, quindi, lavorare sul miglioramento del processo di plasma etching, allo scopo di ottenere morfologie superficiali appropriate e con basso danneggiamento delle proprietà elettroniche del wafer. Si è ipotizzato che le specie contaminanti che deterioravano la superficie del wafer di silicio durante il processo RIE erano ascrivibili al bombardamento dell'elettrodo superiore con formazione di specie contenenti alluminio (del tipo AlO_xF_y), materiale di cui è costituita la camera di processo, e che andavano a depositarsi sulla superficie del wafer. Si è quindi deciso di effettuare l'anodizzazione sia degli elettrodi che della superficie interna della camera di processo, in quanto l'ossido di alluminio molto più resistente non è rimosso. L' etching delle superfici dei wafer di silicio è stato condotto sia con CF_4 che con SF_6 nella nuova camera condizionata. La misura delle proprietà di scattering ottico delle superfici e del τ_{eff} sono state utilizzate per valutare la buona qualità dei wafer di Si testurizzati prima dell'utilizzo in celle.

Nei processi RIE condotti utilizzando plasmi SF_6/O_2 il valore del τ_{eff} prima delle modifiche all'impianto era pari a 170 μs , mentre dopo le modifiche il valore di τ_{eff} misurato è di 950 μs , confrontabile al τ_{eff} del wafer

di silicio cristallino, quindi la qualità elettronica del wafer testurizzato è comparabile a quella del wafer di c-Si di riferimento, indicando assenza di danneggiamento durante il processo RIE. La morfologia del texturing è costituita da cavità a forma di "U", le cui irregolarità superficiali sono state rimosse con attacco acido. Le cavità hanno dimensioni medie di circa 1 μm , hanno una profondità massima di 300 nm ed un'ampia curvatura alla base, fatto questo estremamente positivo in quanto offre maggiori possibilità di ottenere un ricoprimento conformale negli step successivi di deposizione dello strato passivante.

E' stata avviata la deposizione di una nuova classe di TCO innovativi ad alta mobilità a base di ossido di indio drogato idrogeno (IO:H) per migliorare le caratteristiche elettriche del TCO.

Sono state ottimizzate le proprietà ottiche, elettriche e strutturali di film di IOH depositati per sputtering utilizzando un target ceramico di In_2O_3 e vapor d'acqua, con caratteristiche idonee all'uso in celle SHJ. E' stata studiata la dipendenza delle proprietà ottiche ed elettriche dai parametri di deposizione, ossia potenza, pressione e contenuto di vapor d'acqua introdotto in camera. Esiste un range di pressioni parziali del vapor d'acqua, dipendente dalla potenza utilizzata, in cui il film cresce amorfo, il successivo trattamento termico a temperature moderate (170 °C) lo cristallizza attraverso un processo di cristallizzazione da fase solida. I film di IOH cristallini hanno una mobilità \geq di 140 cm^2/Vs . L'alta mobilità ottenuta è associata a due fattori: i) il vapor d'acqua introdotto durante lo sputtering agisce come una sorgente di donori idrogeno minimizzando lo scattering da impurezze neutre; ii) il vapor d'acqua produce una struttura amorfa piuttosto che policristallina, nel trattamento di annealing post-deposizione si ha una cristallizzazione in fase solida con grani di dimensioni fino a 300 nm con bordi di grano rilassati e quindi meno difettati. Le proprietà ottimali dei film sono state selezionate come miglior compromesso tra trasparenza, conducibilità e proprietà di trasporto elettrico essendo queste proprietà non indipendenti.

In conclusione, si può affermare che il lavoro svolto, sia nello sviluppo di metodi di dry-texturing di wafer di silicio con conseguente analisi e limitazione del danneggiamento indotto, sia nello sviluppo di TCO innovativi ad alta mobilità del portatore, è pienamente in linea con le previsioni iniziali e che gli obiettivi previsti sono stati ampiamente raggiunti.

4 Riferimenti bibliografici

1. E. Vazsonyi, K. De Clercq, R. Einhaus, E. Van Kerschaver, K. Said, J. Poortmans, J. Szlufcik, J. Nijs, Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 57 (1999) 179–188.
2. D. Iencinella, E. Centurioni, R. Rizzoli, F. Zignani, An optimized texturing process for silicon solar cell substrates using TMAH, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 87 (2005) 725–732.
3. X. Liu, P. R. Coxon, M. Peters, B. Hoex, J. M. Cole and D. J. Fray, Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 3223–3263.
4. A.K. Chu, J.S. Wang, Z.Y. Tsai, C.K. Lee, A simple and cost-effective approach for fabricating pyramids on crystalline silicon wafers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (8) (2009) 1276–1280.
5. Jung M. Kim, Young K. Kim, The enhancement of homogeneity in the textured structure of silicon crystal by using ultrasonic wave in the caustic etching process, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 81 (2004) 239–247.
6. H. Jansen, M. de Boer, R. Legtenberg, M. Elwenspoek, The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 5 (1995) 115-120.
7. J. I. Gittleman, E. K. Sichel, H. W. Lehmann, and R. Widmer, Textured silicon: A selective absorber for solar thermal conversion, *Appl. Phys. Lett.* 35(10) (1979) 742–744.
8. S. H. Zaidi, D. S. Ruby, and J. M. Gee, Characterization of random reactive ion etched-textured silicon solar cells, *IEEE Trans. Electron Devices* 48(6) (2001) 1200–1206.

9. J. Yoo, K. Kim, M. Thamilselvan, N. Lakshminarayn, Y.K. Kim, J. Lee, K.J. Yoo, J. Yi, RIE texturing optimization for thin c-Si solar cells in SF₆/O₂ plasma, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 125205-125211.
10. M. Moreno, D. Daineka, P. Roca i Cabarrocas, Plasma texturing for silicon solar cells: From pyramids to inverted pyramids-like structures, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 733-737.
11. Henri Jansen, Meint de Boer, Henk Wensink, Ben Kloock, Miko Elwenspoek, The black silicon method. VIII. A study of the performance of etching silicon using SF₆/O₂ based chemistry with cryogenical wafer cooling and a high density ICP source, *J. Microelectron.* 32 (2001) 769-777.
12. R. Dussart, X. Mellhaoui, T. Tillocher, P. Lefauchaux, M. Volatier, C. Socquet-Clerc, P. Brault, and P. Ranson, Silicon columnar microstructures induced by an SF₆/O₂ plasma, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 3395-3402.
13. J. Pezoldt, T. Kups, M. Stubenrauch, and M. Fischer, Black luminescent silicon, *Phys. Status Solidi C* 8(3) (2011) 1021-1026.
14. R.S. Davidsen, H. Li, A. To, X. Wang, A. Han, J. An, J. Colwell, C. Chan, A. Wenham, M.S. Schmidt, A. Boisen, O. Hansen, S. Wenham, A. Barnett, Black silicon laser-doped selective emitter solar cell with 18.1% efficiency, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 144 (2016) 740-747. doi:10.1016/j.solmat.2015.10.018.
15. G. Kumaravelu, M. Alkaisy, A. Bittar, D. Macdonald, J. Zhao, Damage studies in dry etched textured silicon surfaces, *Curr. Appl. Phys.* 4 (2004), 108-110. doi: 10.1016/j.cap.2003.10.008.
16. Martin Steglich, Thomas Käsebier, Matthias Zilk, Thomas Pertsch, Ernst- Bernhard Kley, Andreas Tünnermann, The structural and optical properties of black silicon by inductively coupled plasma reactive ion etching, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 173503.
17. Beniamino Iandolo, Maksym Plakhotnyuk, Maria Gaudig, Rasmus S. Davidsen, Dominik Lausch, Ole Hansen, Dry Etch Black Silicon with Low Surface Damage: Effect of Low Capacitively Coupled Plasma Power, *Proceedings of 33rd EUPVSEC, Amsterdam 2017*, 841-843.
18. M.L. Addonizio, L. Fusco, A. Antonaia, A. Spadoni, Dry plasma texturing of mono-Si for silicon heterojunction solar cells application, Paper, 2016, pp. 935-939, <https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20162016-2BV.7.33>.
19. M.L. Addonizio, A. Antonaia, L. Fusco, Plasma etched c-Si wafer with proper pyramid-like nanostructures for photovoltaic applications, *Applied Surface Science* 467-468 (2019) 143-150
20. T. Koida, H. Fujiwara, M. Kondo, Hydrogen-doped In₂O₃ as high-mobility transparent conductive oxide, *Japanese Journal of Applied Physics* 46 (2007) L685-L687.
21. M.L. Addonizio, L. Fusco, A. Spadoni, E. Gambale, A. Antonaia, Ottimizzazione del guadagno ottico in celle ad eterogiunzione di silicio mediante sviluppo di TCO e metodi di texturing innovativi, Report RdS/PAR2015/292
22. M.L. Addonizio, L. Fusco, A. Spadoni, E. Gambale, A. Antonaia, Ottimizzazione del guadagno ottico in celle ad eterogiunzione di silicio: sviluppo di TCO e metodi di texturing innovativi del silicio, Report RdS/PAR2016/049
23. M. F. Abdullah, M. A. Alghoul, H. Naser, N. Asim, S. Ahmadi, B. Yatim, K. Sopian, Research and development efforts on texturization to reduce the optical losses at front surface of silicon solar cell, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66 (2016) 380-398
24. S. Schaefer, R. Ludemann, Low damage reactive ion etching for photovoltaic applications, *Journal of Vacuum Science and Technology A* vol. 17 (1999) 749
25. G. Mende, H. Flietner, M. Deutscher, Optimization of Anodic Silicon Oxide Films for Low Temperature Passivation of Silicon Surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, No. 1 (1993) 188-194.
26. H. Angerman, E. Conrad, L. Korte, J. Rappich, T.F. Schulze, M. Schmidt, Passivation of textured substrates for a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells: Effect of wet-chemical smoothing and intrinsic a-Si:H layer, *Materials Science and Engineering B*, 159-160 (2009) 219-223
27. A.J. Roosmalen, Review: dry etching silicon oxide, *Vacuum* vol. 34 (1984) 429-436
28. S. Schaefer, R. Ludemann, Low damage reactive ion etching for photovoltaic applications, *Journal of Vacuum Science and Technology A* vol. 17 (1999) 749

29. S-Y. Lien, Y-S Cho, Y. Shao, C-H. Hsu, C-C Tsou, W. Yan, P. Han, D-S Wu, Influence of surface morphology on the effective lifetime and performance of silicon heterojunction solar cell, *Int. Journal of Photoenergy* vol. 2015 pp1-8
30. T. Koida, H. Fujiwara and M. Kondo, Reduction of Optical Loss in Hydrogenated Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells by High-Mobility Hydrogen-Doped In₂O₃ Transparent Conductive Oxide, *Appl.Phys.Express* 1 (2008) 041501.
31. C. Battaglia, L. Erni, M. Boccard, L. Barraud, J. Escarré, K. Söderström, G. Bugnon, A. Billet, L. Ding, M. Despeisse, F.-J. Haug, S. De Wolf and C. Ballif, Micromorph thin-film silicon solar cells with transparent high-mobility hydrogenated indium oxide front electrodes, *J. Appl.Phys.* 109, (2011) 114501.
32. Sen Li, Zhifeng Shi, Zhaojun Tang, Xinjian Li, Comparison of ITO, In₂O₃:Zn and In₂O₃:H transparent conductive oxides as front electrodes for silicon heterojunction solar cell applications, *Vacuum* 145 (2017) 262e267
33. H. Scherg-Kurmes, S. Körner, S. Ring, M. Klaus, L. Korte, F. Ruske, R. Schlatmann, B.Rech, B. Szyszka, High mobility In₂O₃:H as contact layer for a-Si:H/c-Si heterojunction and μ c-Si:H thin film solar cells, *Thin Solid Films* 594 (2015) 316–322
34. Quan-Bao Ma, Zhi-Zhen Ye, Hai-Ping He, Shao-Hua Hu, Jing-rui Wang, Li-Ping Zhu, Yin-Zhu Zhang, Bing-Hui Zhao, Structural, electrical and optical properties of transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering, *J.Cryst. Growth* 304 (2007) 64–68.
35. Y. Hu, J. Y. Li, N. Y. Chen, C. Y. Chen, T. C. Han, C. C. Yu, Effect of sputtering power on crystallinity, intrinsic defects, and optical and electrical properties of Al-doped ZnO transparent conducting thin films for optoelectronic devices, *J. App. Phys.* 121, (2017) 085302
36. T. Koida, M. Kondo, K. Tsutsumi, A. Sakaguchi, M. Sakaguchi, M. Suzuki, H.Fujiwara, Hydrogen-doped In₂O₃ transparent conducting oxide films prepared by solid-phase crystallization method, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 033514.
37. A. Spadoni, ML. Addonizio, Effect of the RF sputtering power on microstructural, optical and electrical properties of Al doped ZnO thin films, *Thin Solid films*, (2015), 589 ,pp. 514-520.
38. T. Koida, Amorphous and crystalline In₂O₃-based transparent conducting films for photovoltaics, *Phys. Status Solidi A.* 214, No. 2, (2017) 1600464.
39. T. Tohsophon, A. Dabirian, S. De Wolf, M. Morales-Masis, C. Ballif, Environmental stability of high mobility indium-oxide based transparent electrodes, *APL Materials* 3, (2015) 116105
40. C. G Van de Walle, Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 1012
41. A. Jannotti and C. G Van de Walle, Hydrogen multicentre bonds, *Nat. Mater*, 6 (2007) 44

5 Abbreviazioni ed acronimi

SHJ : Silicon Hetero-Junction

RIE: Reactive Ion Etching (Etching ionico reattivo)

SEM: Scanning Electron Microscopy (Microscopia elettronica a scansione)

AFM: Atomic Force Microscopy (Microscopia a forza atomica)

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

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

TCO: Transparent Conductive Oxide (ossido trasparente e conduttivo)

ITO : In₂O₃:Sn (ossido di indio drogato stagno)

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

SPC : Solid Phase Crystallization

IOH : In₂O₃:H (ossido di indio drogato idrogeno)

RMS: Root-Mean Square Roughness (rugosità quadratica media)

FCA : Free Carrier Absorption (Assorbimento da elettroni liberi)

ICP : Inductively Coupled Plasma

CF₄ : Tetrafluorometano

SF₆ : Esafluoruro di zolfo