UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA ELETTRONICA

FASI DELLA PRODUZIONE DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA IN SILICIO MONOCRISTALLINO E POLICRISTALLINO

Laureando: Andrea Munaretto

Relatore: Prof. Gaudenzio Meneghesso

Anno Accademico: 2011/2012

INDICE

Abstract

CAPITOLO 1: PRINCIPI FISICI DI FUNZIONAMENTO DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA	
1.1 L'effetto fotovoltaico	6
1.2 Il silicio	7
1.3 La giunzione p-n	8
1.4 Illuminazione della giunzione	11
1.5 Circuito equivalente	
1.6 Il Rendimento	14
CAPITOLO 2: LA PURIFICAZIONE DEL SILICIO	
2.1 Carboriduzione	16
2.2 Purificazione per via chimica	
- 2.2.1 PRIMA FASE : formazione del tricloruro silano	
- 2.2.2 SECONDA FASE: il processo Siemens	17
2.3 Purificazione per via fisica: raffinazione a zone	18
CAPITOLO 3: CRESCITA DEL CRISTALLO	
3.1 Crescita silicio policristallino	20

- 3.1.1 Casting
- 3.1.2 Metodo Bridgman 21

- 3.1.3 Difetti cristallini

3.2 Crescita silicio monocristallino	22
- 3.2.1 Metodo Czochralski	
- 3.2.2 Metodo Float-Zone	23
CAPITOLO 4: SAWING	24
4.1 Band saw	25
4.2 Wire Saw	
- 4.2.1 Slurry-based wire	26
- 4.2.2 Diamond wire	27
- 4.2.3 Structured wire	28
4.3 Correzione dei difetti da taglio	29
4.4 Riciclaggio del silicio	30
CAPITOLO 5: RIMOZIONE DEI DANNI SUPERFICIALI E TEXTURING	32
5.1 Etching	
- 5.1.1 Dry Etching	
- 5.1.2 Wet Etching	
5.2 Procedimento di rimozione dei danni superficiali	33
5.3 Influenza sull'efficienza	
5.4 Texturing	34
5.5 Light Trapping	35
5.6 Cleaning	37

CAPITOLO 6: DROGAGGIO	38
6.1 Diffusione	39
- 6.1.1 Pre-deposizione	40
- 6.1.2 Diffusione (Drive-in)	41
- 6.1.3 Andamento della concentrazione degli atomi droganti	42
6.2 Impiantazione ionica	45
- 6.2.1 Channelling	47
CAPITOLO 7: RIVESTIMENTO ANTI-RIFLESSO	48
CAPITOLO 8: CONTATTI METALLICI	52
8.1 Tecniche per ridurre l'impatto della ricombinazione superficiale	
- 8.1.1 Ricombinazione sulla superficie frontale	
- 8.1.2 Back Surface Field	53
8.2 Formazione dei contatti	54
- 8.2.1 Materiali usati	55
8.3 Tecnologia laser a contatti sepolti	56
CAPITOLO 9: ISOLAMENTO ELETTRICO DI BORDO	60
9.1 Plasma Etching	
9.2 Chemical Etching	
9.3 Laser Scribing	61

BIBLIOGRAFIA

SITOGRAFIA

67

66

64

Abstract: Scopo della tesi è quello di descrivere le fasi di produzione che portano alla realizzazione di una cella fotovoltaica , a partire dalle materie prime con cui essa viene fabbricata. Verrà analizzata la produzione di celle solari in silicio monocristallino e policristallino. Per prima cosa verrà definito il concetto di effetto fotovoltaico, facendo riferimento agli aspetti fisici che consentono il funzionamento del dispositivo. Successivamente si analizzerà il processo di purificazione del silicio e le tecniche utilizzate per la formazione dei lingotti di silicio. Da questo punto il processo di produzione procede con il taglio dei lingotti per produrre i wafer di silicio, la "testurizzazione" della superficie per limitare i fenomeni riflessivi (texturing) e il drogaggio del dispositivo con la creazione della giunzione p-n. Si procede con l'applicazione di uno strato antiriflesso (ARC) e con la formazione dei contatti metallici necessari per trasferire la corrente prodotta ad un carico applicato. Come passo finale si isola elettricamente il bordo della cella fotovoltaica mediante tecnica laser.

CAPITOLO 1

PRINCIPI FISICI DI FUNZIONAMENTO DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA

1.1 L'effetto fotovoltaico

La parola "fotovoltaico" deriva dall'unione del termine greco "*phos*", luce e "*volt*", unità di misura della differenza di potenziale. Infatti, un sistema per la produzione di energia fotovoltaica è un'applicazione combinata dell'effetto fotoelettrico, che consiste nell'emissione spontanea di elettroni da parte di una superficie colpita da radiazioni elettromagnetiche e dell'effetto Volta, secondo il quale se due metalli diversi vengono posti a contatto si stabilisce tra loro una differenza di potenziale e quindi la possibilità di generare corrente elettrica. Una cella solare è un dispositivo elettronico capace di convertire direttamente la luce solare incidente in elettricità, sfruttando le proprietà di conduzione sotto illuminazione di alcuni materiali semiconduttori. Attraverso un circuito è possibile trasferire la corrente generata ad un carico applicato, in modo da sfruttare l'energia prodotta dalla cella. Dell'effetto fotoelettrico Einstein diede nel 1905 una famosa interpretazione "quantistica", secondo la quale l'energia totale della radiazione elettromagnetica è suddivisa in porzioni discrete ("quanti" di luce), che viene ceduta ai corpi su cui essa collide. Sfruttando sia l'effetto fotoelettrico che l'effetto Volta, nel 1954 gli scienziati americani Paerson, Fuller e Chapin realizzarono la prima cella fotovoltaica commerciale in silicio cristallino.

Il meccanismo con cui le celle fotovoltaiche generano energia elettrica convertendo le radiazioni solari, si basa principalmente sull'effetto fotoelettrico. Per comprendere il fenomeno, ossia il modo con cui la radiazione luminosa interagisce con la cella fotovoltaica, verrà analizzato il comportamento elettrico dei semiconduttori e in particolare del silicio, il semiconduttore maggiormente usato nell'industria fotovoltaica.

1.2 Il silicio

E' noto che i materiali esistenti in natura possono essere classificati, in base alle proprietà elettriche di conduzione, in due categorie: conduttori e isolanti. A queste due si aggiunge una terza, i semiconduttori, che possiedono proprietà elettriche intermedie alle due precedenti categorie. I semiconduttori sono oggi alla base di tutti i principali dispositivi elettronici e microelettronici a stato solido quali i transistor e i diodi grazie alla possibilità di modificare le loro caratteristiche elettriche mediante il "drogaggio", che consiste nell'introdurre delle impurità nel materiale puro (semiconduttore intrinseco). E' opportuno ricordare che i semiconduttori sono cristalli a struttura tetraedrica, in cui ciascun atomo è legato a quattro suoi vicini mediante doppio legame di tipo covalente, che rimane inalterata nei limiti energetici di circa 1 eV.

Il silicio è un elemento chimico avente 4 elettroni di valenza (gli elettroni appartenenti al guscio esterno di un atomo che vengono impegnati per formare i legami). In un cristallo di silicio i 4 elettroni di valenza sono posti in comune tra atomi contigui in un cristallo. In questo modo ogni atomo completa l'orbitale esterno (con 8 elettroni).



Fig1.1 a) Cristallo di silicio (a T=0 K) b) Banda di valenza, Banda di conduzione e Energy Gap

Come è noto nei semiconduttori la banda di valenza e la banda di conduzione sono divise da un intervallo di energia proibito (Energy Gap), che nel silicio equivale a 1,124 eV. Nella banda di valenza vi sono gli elettroni che hanno un livello energetico basso, tale da restare nei pressi dell'atomo di appartenenza. Nella banda di conduzione stanno invece gli elettroni che hanno acquisito sufficiente energia per lasciare l'atomo di appartenenza e possono quindi dare luogo ad una conduzione elettrica.

Allo zero assoluto (T = 0 K) i legami covalenti sono stabili e gli elettroni sono saldamente vincolati agli atomi. In questo modo la popolazione elettronica si troverà tutta nella banda di valenza e nessun elettrone sarà disponibile per la conduzione. Per una temperatura superiore allo zero assoluto si ha una probabilità non nulla che un elettrone acquisisca energia sufficiente a rompere il legame covalente, finendo così in banda di conduzione. L'elettrone abbandona l'atomo di appartenenza (il quale diventa uno ione carico positivamente) lasciandosi dietro un legame incompleto detto lacuna (a cui viene attribuita una carica positiva, contraria a quella negativa di un elettrone). Per rompere questo legame covalente e originare quindi una coppia elettrone/lacuna, serve una quantità minima di energia pari all'Energy Gap.

1.3 La giunzione p-n

Come precedentemente accennato, un modo per cambiare le caratteristiche elettriche di un semiconduttore è di introdurre delle impurità attraverso una tecnica di drogaggio. Se per esempio sostituiamo nel reticolo cristallino del silicio uno degli atomi originari con un atomo avente 5 elettroni di valenza, all'interno del cristallo avremo un elettrone praticamente inutilizzato, essendone necessari solo quattro per la formazione di un legame. L'energia per liberare questo elettrone è particolarmente

bassa, per cui a temperatura ambiente la sola energia termica è sufficiente perché possano essere considerati tutti liberi. Ogni atomo di impurità dona un elettrone assumendo quindi il ruolo di "donore" e contribuendo alla conducibilità. L'atomo donore perdendo un elettrone rimane ionizzato, per cui sugli atomi droganti resta localizzata una carica positiva intrappolata nel reticolo. Il numero degli elettroni eccedenti andrà a sommarsi a quello degli elettroni già esistenti per cui avremo più elettroni *n* (cariche maggioritarie) che lacune *p* (cariche minoritarie). L'aggiunta di elettroni per mezzo dell'introduzione di atomi pentavalenti (come il Fosforo) viene indicata come drogaggio di tipo N. Se invece introduciamo delle impurità trivalenti (come il Boro), cioè con solo tre elettroni nell'orbitale esterno, si ha una mancanza di un elettrone nel reticolo, visto che è impossibile completare l'ottetto. Ogni atomo di impurità potrà, in questo caso, "accettare" un elettrone da un vicino, diventando "accettore". Si verrà così a creare una lacuna sull'atomo che ha ceduto un elettrone, e una carica negativa localizzata sull'atomo accettore. In questo caso si parlerà di drogaggio di tipo P. Le cariche maggioritarie saranno le lacune p, mentre le cariche minoritarie saranno gli elettroni n.

Ponendo a stretto contatto un semiconduttore di tipo p con un semiconduttore drogato di tipo n si ottiene una giunzione p-n. Va notato che dicendo stretto contatto si intende che deve essere garantita la continuità cristallina. In pratica, una cella solare è formata da una lamina di silicio di tipo p con sopra un sottile strato di silicio di tipo n. Lo strato di tipo n deve avere uno spessore tale da permettere alle radiazioni incidenti sulla superficie della cella di penetrare nel cristallo per una profondità sufficiente a creare coppie lacune-elettroni in prossimità della giunzione p-n.

A causa del differente gradiente di concentrazione nei due semiconduttori gli elettroni tenderanno a diffondere dalla zona N, dove sono i maggioritari, alla zona P, dove ce ne sono meno. Allo stesso modo le lacune tenderanno a diffondere dalla zona P alla zona N. In questo modo gli elettroni che per diffusione hanno attraversato la giunzione lasciano degli ioni positivi fissi a causa della perdita dell'elettrone migrato, mentre nella zona P le lacune che hanno preso parte al fenomeno di diffusione lasciano una zona ricca di ioni negativi. Si viene a creare un doppio strato di carica a cavallo della giunzione, con la formazione di un campo elettrico (e quindi di un potenziale) diretto dalla zona N alla zona P, che si oppone ad un'ulteriore diffusione. Si forma quindi una *regione di svuotamento* che si estende da entrambi i lati della giunzione caratterizzata dall'assenza di portatori liberi (Fig1.2). All'equilibrio quindi il campo elettrico associato al potenziale produce una *corrente di drift* che compensa la *corrente di diffusione*.

La zona *n* di una cella solare viene spesso chiamata *emettitore*, mentre la zona *p* viene detta *base*. La zona n è più sottile di quella p, ed è anche quella che viene drogata più pesantemente.

Per quanto riguarda il posizionamento della giunzione p-n all'interno della cella, bisogna tener presente che il silicio presenta una grande variabilità nell' assorbimento delle radiazioni incidenti. Nel campo delle lunghezza d'onda dello spettro solare, le cariche sono generate estremamente vicino alla superficie della cella nelle regione dell'ultravioletto, mentre risultano ad una maggior profondità nella regione dell'infrarosso. Una soluzione di compromesso prevede una giunzione posta molto vicino alla superficie della cella (generalmente ad una profondità di $0.1 - 0.2 \mu$ m) e un materiale sottostante molto puro per poter aumentare la lunghezza di diffusione del materiale ed usufruire anche delle cariche generate nella regione dove la lunghezza d'onda è elevata.



Fig1.2 Rappresentazione della densità di carica, del campo elettrico e del potenziale relativo alla giunzione p-n all'equilibrio. W1 e W2 indicano rispettivamente l'estensione della regione di svuotamento nella zona P e nella zona N (l'interfaccia tra le due zone è assunta come origine).

1.4 Illuminazione della giunzione

Abbiamo visto come una cella fotovoltaica, quando non viene illuminata, ha un comportamento analogo a quello di un diodo. Supponiamo ora che un fotone dotato di una certa energia penetri nella cella fino a raggiungere la giunzione. Chiamando *f* la frequenza del fotone incidente, ad esso è associata una energia E = kf dove k è la costante di Planck. Se il fotone possiede un'energia E > Eg, ossia ha un'energia superiore alla banda proibita Eg del silicio, un elettrone viene rimosso dal legame fra due atomi adiacenti del cristallo e diventa così libero di muoversi all'interno del cristallo come elettrone di conduzione (il livello energetico dell'elettrone si è spostato in banda di conduzione).

L'energia del fotone *E* si può esprimere in funzione delle lunghezze d'onda della radiazione incidente:

•
$$E = \frac{c}{\lambda} h$$

Essendo l'Energy Gap del silicio $\Delta = 1.12$ eV deve essere:

 $E > \Delta \quad \text{quindi} \quad \lambda \max = \frac{hc}{\Delta} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{1.12 \times 1.610^{-19}}$ $\Rightarrow \lambda_{\text{max}} \approx 1.11 \times 10^{-6} \ m = 1.11 \ \mu m$

Con:

- $c = 3*10^8$ m/s velocità della luce nel vuoto
- $h = 6.6*10^{-34} Js$ costante di Planck
- 1 eV $\approx 1.6*10^{-19}$ J

Radiazioni con lunghezza d'onda superiori a λ_{max} non producono effetto fotovoltaico poiché l'energia dei fotoni, inversamente proporzionale a λ , non è sufficiente per superare l'Energy Gap del silicio.

Quando la cella viene illuminata, la giunzione diviene dunque una sorgente di coppie elettrone/lacuna, assumendo un comportamento analogo a quello di un diodo connesso in parallelo ad un generatore di corrente. Graficamente la caratteristica tensione-corrente di un cella illuminata risulta equivalente a quella di un diodo, traslata verticalmente verso il basso di una quantità pari alla corrente foto-generata, in modo proporzionale all'intensità luminosa.

1.5 Circuito equivalente

La cella solare può essere rappresentata per mezzo di un circuito equivalente comprensivo delle correnti appena citate (Fig1.3). La corrente foto-generata I_{pk} viene rappresentata da un generatore di corrente continua. In parallelo al generatore di corrente è presente un diodo rappresentante la giunzione p-n; I_d è la corrente che lo attraversa. Affinché il circuito approssimi il comportamento di una cella solare reale è opportuno introdurre due ulteriori elementi: la resistenza serie R_s e la resistenza parallelo R_p (o di *shunt*). R_s comprende le resistenze parassite della cella rappresentate dai due strati di silicio e la resistenza dei contatti ohmici. R_p rappresenta invece le perdite dovute alle correnti di dispersione presenti all'interno della cella solare (*leakage currents*).



Fig1.3 a) Circuito equivalente cella fotovoltaica b) caratteristica tensione/corrente della cella

L'espressione della corrente I applicata ad un carico connesso al circuito è così formulata:

•
$$I = I_{pk} - I_{sat} * \left(e^{\frac{q(V+Rs*I)}{NKT}} - 1 \right) - \frac{V+Rs*I}{Rp}$$
 Eq.1.1

La corrente nel diodo è data $I_d = I_{sat} * (e^{\frac{q(V+Rs*I)}{NKT}} - 1)$

- I_{sat} rappresenta la corrente di saturazione inversa del diodo
- q carica dell'elettrone
- N fattore di idealità
- K costante di Boltzmann



Fig1.4 La cella fotovoltaica

Considerando la rappresentazione di una cella fotovoltaica in figura Fig1.4, possiamo riassumere i processi che si verificano in una cella fotovoltaica: i fotoni appartenenti alla radiazione solare, che giungono in prossimità della giunzione e che hanno un'energia superiore all'Energy Gap del silicio permettono la formazione di cariche positive (lacune) e cariche negative (elettroni). Tali cariche vengono separate dal campo elettrico formatosi nella giunzione, per poi essere raccolte dai contatti metallici presenti nel fronte e nel retro della cella. Attraverso un circuito la corrente può circolare ed alimentare un carico connesso al sistema.

Spesse volte per rappresentare la caratteristica tensione/corrente si utilizza la caratteristica rappresentata in Fig1.5



Fig1.5 Caratteristica tensione/corrente di una cella fotovoltaica illuminata

La curva rappresentata in Fig1.5 presenta 3 punti di particolare importanza:

- Isc: rappresenta la corrente di cortocircuito, ossia quando viene applicato alla cella un carico di resistenza nulla
- Voc: rappresenta la tensione ai capi della cella solare quando il circuito è aperto. In questa situazione I = 0 e il carico ha una resistenza infinita
- MPP: è il punto di massima potenza, ossia il punto in cui il prodotto tensionecorrente è massimo

1.6 Il Rendimento

Il rendimento di una cella fotovoltaica è definito come il rapporto tra la potenza elettrica erogata dalla cella e la potenza della radiazione incidente su di essa:

•
$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{P_{out}}{AEe}$$

Dove

- η : rendimento della cella
- Pout (W): potenza elettrica erogata dalla cella
- Pin (W): potenza della radiazione luminosa
- A (mq): area utile della cella
- E_e (W/m²): intensità della radiazione incidente

Il rendimento massimo di una cella solare dipende da molti fattori tra cui:

- Proprietà del materiale
- Caratteristica della giunzione
- Dimensione della cella
- Area utile della superficie colpita dalla radiazione solare
- Temperatura della cella
- Rivestimento antiriflesso
- Struttura superficiale (rugosità)
- Auto oscuramento (self-shading), dovuto alla griglia metallica frontale atta a raccogliere i portatori di carica

Un altro fattore importante per definire il rendimento di una cella solare è il cosiddetto *Fill Factor* (FF).

Esso è definito come il rapporto tra la potenza massima erogata e il prodotto della tensione a vuoto per la corrente di cortocircuito.

•
$$FF = \frac{Impp Vmpp}{Voc Isc}$$

Impp e Vmpp rappresentano rispettivamente i valori massimi di corrente e tensione per cui si verifica il massimo trasferimento di potenza, e sono indicati in Fig.1.5.

Il *Fill Factor* determina la forma della curva della caratteristica I-V della cella. Generalmente una buona cella solare ha valori di FF superiori a 0.75; più alto è questo valore maggiore è il rendimento della cella.

Considerando celle solari costruite in silicio, il materiale più usato nel settore fotovoltaico, il rendimento varia a seconda che la cella sia costruita in silicio monocristallino, policristallino, o in silicio amorfo. Il rendimento per ciascuna tipologia è qui di seguito riportato:

SILICIO MONOCRISTALLINO : efficienza del 17% circa SILICIO POLICRISTALLINO: efficienza del 13% circa SILICIO AMORFO: efficienza dell'8% circa

Bisogna considerare che le prime due tipologie di celle necessitano di luce solare per un buon funzionamento. Inoltre le celle in silicio multicristallino, in condizioni di luce diffusa e scarso soleggiamento, lavorano meglio delle celle solari in silicio monocristallino, le quali raggiungono il massimo rendimento in condizioni di luce diretta (luce perpendicolare e assenza di nuvole). Celle in silicio amorfo invece, nonostante un rendimento molto basso, possono funzionare con qualsiasi fonte luminosa (alcune calcolatrici solari funzionano anche con luce artificiale).

CAPITOLO 2

LA PURIFICAZIONE DEL SILICIO

Affinché il silicio possa essere usato per la produzione di celle fotovoltaiche è necessario passare attraverso diverse fasi di purificazione. Per i dispositivi elettronici e per le celle solari è richiesto che il silicio abbia caratteristiche di purezza chimica e perfezione cristallografica elevate (di grado elettronico) ottenibili con processi industriali. Il silicio, dopo l'ossigeno, è l'elemento maggiormente presente sulla crosta terrestre. Si trova nell'argilla, nel granito, nel quarzo, principalmente in forma di biossido di silicio (o silice SiO₂) silicati e alluminosilicati (composti contenenti silicio, ossigeno e metalli).

2.1 Carboriduzione

Per ottenere il silicio si parte da sabbia di rocce silicee e di quarzo. La tecnica per ottenere silicio dalla silice è la *carboriduzione*. L' SiO₂ viene fatta reagire con il carbonio ad una temperatura di 2000°C secondo la seguente reazione:

SiO₂ + 2C ----> Si + 2CO

La sabbia e i cristalli vengono sistemati in un crogiolo, il quale viene inserito in una camera dove all'interno vengono immersi due elettrodi di grafite. Durante il funzionamento si crea un arco elettrico sommerso che produce silicio liquido. Esso viene poi fatto colare attraverso un becco in una lingottiera dove solidifica. In questo modo si ottiene *silicio di grado metallurgico* con una purezza dell'ordine del 98%. Il grado di purezza ottenuto è ancora insufficiente per l'impiego nel campo dei semiconduttori e nel campo fotovoltaico. La produzione di silicio di grado elettronico si articola in due processi distinti, uno di purificazione per via chimica e un altro per via fisica.

2.2 Purificazione per via chimica

La purificazione per via chimica avviene in due fasi.

2.2.1 PRIMA FASE : formazione del tricloruro silano

Partendo dal silicio commerciale, ricco di impurità, tra le quali ferro e alluminio, attraverso un processo di *idroclorurazione* si ottiene il *tricloruro silano* (SiHCl₃ o TCS) secondo la seguente reazione:

Si + 3 HCl ===> SiHCl3 + H2 (a 300 °C)

Il TCS viene sottoposto ad una purificazione spinta (*distillazione*). Al termine di questa fase il *tricloruro silano* contiene una concentrazione di impurità di due parti per miliardo.

2.2.2 SECONDA FASE: il processo Siemens

Il processo Siemens è un processo utilizzato per la purificazione del silicio multicristallino, che consente di ottenere silicio di grado elettronico. La tecnologia si basa sulla tecnica di deposizione chimica da vapore (chemical vapor deposition CVD) e prende il nome dalla compagnia che ha sviluppato tale metodo. Nei reattori Siemens, in cui avviene il processo di purificazione, vengono usate delle campane di contenimento adagiate su una piattaforma. All'interno di queste campane vengono poste diverse barre di silicio ad alta purezza di uno spessore di circa 10 mm. Tali barre sono connesse a due a due all'estremità superiore e sono poste verticalmente all'interno della campana. Per avviare il processo le barre vengono scaldate elettricamente tra i 1100 e i 1200 °C. Successivamente una miscela di tricloruro silano purificato viene trasportata tramite idrogeno nel reattore dove viene decomposta quando giunge a contatto con le barre di silicio riscaldate. Come risultato viene depositato del silicio policristallino sulle barre, incrementandone lo spessore. Quando le barre sono cresciute fino al diametro voluto la procedura viene arrestata, le sbarre vengono scollegate e il processo è pronto per ricominciare introducendo delle nuove barre di silicio (fredde) dello spessore di circa 1 cm.

Alla fine del processo si ottengono barre di silicio policristallino di diametro fino a 20 cm con un grado di impurità di circa 0.2 parti per miliardo.

I passi cruciali del processo di purificazione con metodo Siemens sono il caricamento dei filamenti di silicio, il controllo della temperatura e il processo di controllo del gas di alimentazione. Durante il caricamento dei filamenti, le barre devono essere maneggiate usando guanti ad alta purezza per prevenire la contaminazione con le parti di grafite usate nel processo e con ogni altra contaminazione che può portare a variazioni nella morfologia delle barre abbassando dunque la qualità del prodotto finito. Prima di riscaldare le barre di silicio ad alte temperature, le barre vengono pre-riscaldate. Questo perché, a basse temperature, il silicio in forma pura non conduce elettricità e questo significa che un semplice alimentatore non è in grado di riscaldare le barre. Dopo il pre-riscaldamento le barre di silicio sono sottoposte ad un riscaldamento maggiore fino a 1100 °C. Le temperature sono monitorate da un sistema di controllo che regola la potenza fornita alle barre per tutto il processo. Infatti, larghe variazioni di temperatura possono portare alla fusione della barre. Questo è il motivo per cui il sistema di controllo è uno dei componenti più importanti dei reattori CVD Siemens.

Siemens reactor and process



Fig.2.1 a) Schema del processo di purificazione tramite metodo Siemens. Un precursore in forma gassosa viene introdotto nel reattore e venendo a contatto con le barre di silicio riscaldate si dissocia in silicio. b) Esempio di reattori reali.

2.3 Purificazione per via fisica: raffinazione a zone

Il silicio policristallino ottenuto dal processo Siemens ha un grado di purezza non ancora sufficiente. Per diminuire il contenuto di impurità viene usato un procedimento di raffinazione per via fisica detto *raffinazione a zone*. Il metodo si basa sul fenomeno secondo il quale le impurità contenute nel silicio tendono a fondere più facilmente del silicio stesso. Utilizzando una speciale apparecchiatura (vedere Fig2.2) il lingotto di silicio viene agganciato verticalmente in un forno a radiofrequenze, in cui il silicio viene riscaldato tramite onde elettromagnetiche, emesse da una bobina che circonda il forno. Tali onde creano delle correnti all'interno del lingotto riscaldando il silicio per effetto joule. Il silicio liquido scorre lungo la superficie del lingotto e si accumula verso il basso. Avendo il silicio un'elevata tensione superficiale, il silicio liquido rimane collegato al lingotto. Quando il silicio si raffredda si ha un allungamento del lingotto con le impurità localizzate all'estremità del lingotto. Quest'ultimo viene quindi segato per eliminare le estremità ricche di impurità. Per ottenere un grado più elevato di purezza il procedimento viene ripetuto tre o quattro volte.



Fig2.2 Schema rappresentante lo strumento con cui viene eseguita la raffinazione a zone

CAPITOLO 3

CRESCITA DEL CRISTALLO

Grazie alle numerose fasi di purificazione a cui il materiale è stato sottoposto, abbiamo ora a disposizione del silicio policristallino adatto alla produzione di celle fotovoltaiche. Nelle successive fasi della filiera produttiva le barre di silicio policristallino in uscita dai reattori vengono ridotte in ciottoli per renderle disponibili per il successivo processo: la crescita del cristallo. I ciottoli di silicio vengono prima fusi e il silicio,reso liquido, viene fatto crescere mono o policristallino ottenendo, dopo la solidificazione, dei lingotti della dimensione voluta. A seconda del tipo di cella che si vuole ottenere vengono usate le seguente tecniche per la crescita del cristallo:

SILICIO POLICRISTALLINO	>	Casting metodo Bridgman
SILICIO MONOCRISTALLINO	>	metodo Czochralsky metodo Float-zone

3.1 Crescita silicio policristallino

3.1.1 Casting

Il metodo casting viene usato per la produzione di silicio policristallino. La produzione ha inizio partendo dal silicio scartato dalle industrie produttrici di semiconduttori. Nelle prime fasi del processo il materiale viene frammentato, per poi passare attraverso una fase di decapaggio, che consiste in un procedimento di purificazione dalle impurità superficiali. Il silicio viene quindi fuso in grandi crogioli di quarzo o grafite in un forno a radiofrequenza. La fase di crescita si sviluppa tramite un processo di cristallizzazione, dovuto al raffreddamento graduale della fase liquida del silicio fuso. Il problema che si presenta è quello della necessità di ridurre al minimo il tasso di impurità presenti nel materiale, al fine di ottenere la migliore efficienza possibile nella conversione fotovoltaica. Per questo motivo i processi coinvolti nella produzione dei blocchi di silicio policristallino, a tutt'oggi, non consentono la fusione di masse di silicio superiori a 100 kg per volta, con durata dell'operazione non inferiore a 24 ore. Dopo il processo di cristallizzazione si procede alla squadratura del blocco ottenuto, per togliere le asperità meccaniche, e per eliminare le impurità che i precedenti processi hanno fatto addensare sulla superficie del materiale. Da questa massa si ottengono vari lingotti, che verranno affettati nelle fasi successive per produrre i wafer di silicio.



Fig3.1 a) box in grafite. b) Camera in cui avviene la fusione del silicio.

3.1.2 Metodo Bridgman

Il metodo Bridgman è un metodo usato per la crescita di silicio policristallino nella produzione di celle solari in silicio multicristallino. Il silicio viene caricato in un crogiolo di quarzo rivestito di nitruro di silicio per poi essere riscaldato fino a che tutto il materiale non viene sciolto. Successivamente il calore viene estratto dalla parte inferiore del crogiolo muovendo la zona riscaldata verso l'alto rispetto al crogiolo, oppure raffreddando il fondo del crogiolo. Spesso il crogiolo viene abbassato e allontanato dalla zona calda e simultaneamente la parte inferiore viene esposta ad una sorgente di raffreddamento. Questa procedura crea un gradiente di temperatura nella zona fusa con il processo di solidificazione che inizia dal fondo, ossia all'estremità più fredda. I cristalli crescono verso l'alto e i bordi di grano a loro volta crescono paralleli alla direzione di solidificazione. Per ottenere una solidificazione direzionale il calore deve essere trasportato verso lo strato di silicio solido che cresce costantemente. E' necessario inoltre mantenere un flusso di calore sull'interfaccia del silicio solido/liquido con la temperatura che deve essere abbassata nella parte inferiore del crogiolo in accordo con l'incremento dello spessore del silicio solido, in modo da mantenere un rate di crescita costante. Il rate di crescita è proporzionale al gradiente di temperatura che esiste tra silicio solido e silicio liquido.

3.1.3 Difetti cristallini

Nel materiale policristallino ha luogo, durante la fase di solidificazione dal silicio fuso, il fenomeno della segregazione delle impurità alle interfacce di separazione tra i cristalli e ciò produce un effetto di concentrazione di tali atomi lungo i bordi di grano. La segregazione è il fenomeno chimico-fisico per cui in una soluzione solida che si forma

durante il processo di solidificazione di una soluzione liquida AB, la componente liquida che solidifica con temperatura di fusione più alta (per esempio A) solidifica con la struttura nativa senza accusare l'effetto dell'altro componente della soluzione (B). Quando il livello di concentrazione di certe impurità elettricamente attive (il boro in particolar modo) è alto, il fenomeno di segregazione produce effetti deleteri sul funzionamento della cella realizzata con il materiale policristallino. Un cristallo è costituito da numerosi piccoli cristalli detti grani, costituiti da reticoli aventi ciascuno un orientamento differente da quello adiacente. La formazione dei grani si verifica durante la solidificazione del silicio. Le interfacce tra i reticoli cristallini prendono il nome di *bordi di grano*, dove è assente un ordine cristallino.

L'effetto di segregazione nella fase di cristallizzazione del silicio in forma di policristalli colonnari fa addensare gli atomi delle impurità lungo le superfici di bordo dei grani. Quando si procederà al taglio del materiale in fette e si realizzerà la cella, i bordi di grano costituiranno percorsi ad alta conduttività elettrica cortocircuitando la giunzione p-n della cella con la conseguente riduzione dell'efficienza. Questo è il motivo per cui una cella solare in silicio policristallino ha tipicamente un rendimento inferiore rispetto a quelle in silicio monocristallino.

3.2 Crescita silicio monocristallino

3.2.1 Metodo Czochralski

Il processo Czochralski è una tecnica introdotta nei sistemi produttivi industriali agli inizi degli anni '50 che permette di ottenere la crescita di monocristalli di estrema purezza. Considerando che il silicio possiede una densità atomica di 5*10²² cm⁻³, il livello di purezza ottenuto è di una parte per miliardo, ossia una densità di impurità di circa 10¹³ cm⁻³. In ambito industriale tale processo è impiegato principalmente nella crescita dei blocchi di silicio, che si ottengono con la forma di pani cilindrici. Il processo prende il nome dal ricercatore polacco Jan Czochralski, che lo sviluppò nel 1916 mentre stava studiando la cristallizzazione dei metalli.

Per prima cosa, dei frammenti di silicio purificati vengono posti in un crogiolo di grafite rivestito di silice. Il crogiolo viene quindi inserito in una camera contenente Argon, un gas inerte usato per prevenire qualunque tipo di contaminazione, e viene portato ad una temperatura superiore a quella di fusione del silicio (1420°C). Il processo consiste nello spostamento verticale e contemporaneamente in una rotazione antioraria dell'ordine dei millimetri al minuto, di un seme monocristallino di silicio introdotto nel silicio fuso. Il crogiolo e il seme vengono fatti ruotare lentamente in versi opposti. La parte del seme 'immersa' nel silicio liquido fonde ma la parte restante che lambisce la superficie rimane inalterata. Durante il procedimento di sollevamento/rotazione avviene una progressiva solidificazione all'interfaccia fra il seme cristallino e il silicio fuso a

contatto con il seme monocristallino solidificano molto rapidamente aderendo al seme e si orientano secondo il reticolo atomico della struttura del silicio, formando anch' essi un reticolo monocristallino.

Il controllo rigoroso della temperatura del materiale fuso, dell'atmosfera nella camera, e della velocità di estrazione e rotazione, nonché l'assenza assoluta di vibrazioni, consente la produzione di fusi perfettamente cilindrici e altamente puri. Il processo descritto dura alcuni giorni e porta alla formazione di lingotti di silicio monocristallino lunghi anche un metro, con un diametro fino a 30 cm.



Fig.3.2 A sinistra schema del *puller* usato nel processo Czochralski. Nella parte destra fase di crescita del monocristallo.

3.2.2 Metodo Float-zone

Come per il processo Czochralski, con il metodo Float-zone è possibile ottenere la crescita di un cristallo di alta qualità. Il procedimento prevede che una barra di silicio policristallino venga tenuta in una posizione verticale e ruotata mentre una zona fusa viene lentamente passata dalla parte inferiore verso la parte superiore della barra. La regione fusa è riscaldata tramite un riscaldatore ad induzione a radio frequenze (RF). Tale regione viene mossa attraverso la barra partendo da un seme di cristallo che dà inizio alla cristallizzazione. Le impurità tendono a segregare nella zona fusa e in questo modo il silicio che solidifica viene purificato. Ripetendo questa operazione più volte sull'intera lunghezza, la barra viene purificata ottenendo un lingotto composto interamente da un singolo cristallo di silicio.



Fig.3.3 Riproduzione schematica della crescita di un lingotto monocristallino tramite processo Float-zone

CAPITOLO 4

SAWING

Dopo la formazione dei lingotti di silicio policristallino o monocristallino, la fase successiva è quella di tagliare (*sawing*) i lingotti per ottenere le fette di silicio. La prima operazione che viene svolta è quella di tagliare la parte superiore e inferiore del lingotto in modo da ottenere una superficie piatta (*cropping*). Successivamente il lingotto viene tagliato per ottenere blocchi squadrati (*squaring*). La parte finale del procedimento di taglio consiste nella produzione dei wafer (*wafering*). I lingotti di silicio policristallino vengono tagliati nei blocchi squadrati precedentemente citati, mentre quelli monocristallini in blocchi ad angoli arrotondati. Esistono molti strumenti e tecniche differenti per eseguire il taglio dei lingotti.



Fig4.1 Blocchi di silicio ottenuti dal processo di taglio

4.1 Band saw

Una *band saw* è composta da un nastro di acciaio ricoperto da particelle di diamante avvolto a formare un anello. Il nastro scorre su due ruote di alluminio azionate da un motore. Il blocco di silicio viene posto sopra un tavolo e viene da esso trasportato verso il nastro in movimento. Durante il processo viene introdotta acqua e aria per pulire il nastro dai detriti e per raffreddarlo. In passato questo metodo era quello dominante nel processo di taglio dei lingotti. Il lato negativo di questo procedimento è però l'elevata quantità di silicio perso nel processo di taglio (da 1 a 1.5 mm di spessore perso) e la bassa velocità di taglio in comparazione con altre tecniche usate. Per questo motivo oggigiorno l'utilizzo delle *band saw* è limitato solo ad alcune applicazioni in cui è richiesto un processo operativo relativamente semplice.

4.2 Wire Saw

Le prime macchine per il taglio dei lingotti nell'industria fotovoltaica furono introdotte negli anni '80, e si basavano sul lavoro del Dottor Charles Hauser, fondatore della HCT Shaping Systems, in Svizzera, che è ora una divisione dell'azienda Applied Materials. Le seghe a filo (*wire saw*) sono oggi all'avanguardia nel settore che si occupa del taglio del silicio da impiegare nelle celle fotovoltaiche. La macchina che si occupa della procedura di taglio comprende un filo sottile di metallo molto resistente avvolto attorno a delle guide a formare una rete orizzontale composta da numerosi (fino a 1000) fili paralleli. Un motore ruota le guide causando il movimento dell'intera rete ad una velocità dai 5 ai 25 m/s. La velocità del filo e il suo movimento lineare avanti e indietro sono regolate durante il taglio. I blocchi di silicio vengono montati su dei tavoli che vengono trasportati verticalmente verso la rete di fili in movimento, tagliando i blocchi in wafer. Nonostante il principio del processo di taglio sia semplice, la difficoltà sta nell'esecuzione. La *wire saw* deve esattamente bilanciare la velocità del tavolo e la lunghezza del blocco caricato per raggiungere una maggiore produttività e allo stesso tempo minimizzare le variazioni nello spessore dei wafer ed evitare danni al filo. La difficoltà ovviamente cresce con la diminuzione dello spessore del filo e dei wafer. A seconda delle caratteristiche del filo usato nel processo di taglio, possiamo dividere le seghe a filo in tre gruppi: *slurry-based wire , diamond wire, structured wire*.



Fig4.2 a) struttura di una macchina da taglio composta da una rete di fili metallici paralleli (wire saw). b) fase di taglio.

4.2.1 Slurry-based wire

In questo processo una sospensione composta da una miscela di carburo di silicio (SiC) e glicole polietilenico (PEG) (detta *slurry*) è trasportata attraverso degli ugelli sui fili in movimento. Il carburo di silicio trasportato dai fili in movimento scorre tra il filo e il silicio erodendone la superficie ed effettuando il processo di taglio. Negli ultimi anni lo spessore dei wafer è rimasto piuttosto stabile, tra i 180 e i 200 µm, dato che i costruttori di celle preferiscono avere delle fette più spesse per mantenere basso il tasso di rottura. Allo stesso tempo i costruttori hanno dovuto usare fili più sottili e grani di carburo di silicio più piccoli effettuando il riciclaggio dello *slurry* per ridurre le

perdite dovute al taglio, contribuendo ad un uso più efficiente del silicio per la produzione di celle solari.

4.2.2 Diamond wire

Nel principio di funzionamento una diamond wire saw non mostra differenze rispetto alla tradizionale wire saw: il filo viene instradato attraverso le scanalature della guida a formare una rete di fili, per poi essere riavvolto su una bobina vuota. Dei rulli rotanti muovono la rete per tagliare il blocco di silicio, il quale viene montato su un tavolo e avvicinato alla rete. La differenza sta nel fatto che con l'uso di fili diamantati non è necessario un sistema per fornire una sostanza abrasiva esterna (lo slurry), usando semplicemente l'acqua come sostanza refrigerante. L'azione abrasiva viene svolta dalla superficie diamantata del filo e questo riduce la complessità nella progettazione della macchina. Il rovescio della medaglia è che il sistema comporta una gestione avanzata del filo, compresi opportuni sistemi di avvolgimento e una maggior accuratezza nell'allineamento della puleggia, dato che il filo diamantato è molto sensibile a torsioni, piegamenti e vibrazioni. Queste limitazioni derivano dalla struttura del filo. Anche se la struttura interna è la stessa di un normale filo usato nei processi di taglio, sulla sua superficie sono incorporate delle particelle di diamante per mezzo di un materiale legante. Questo ulteriore strato sulla superficie rende il filo molto rigido quando subisce dei piegamenti. Tuttavia, il grande vantaggio derivante dall'uso di fili diamantati sta nella velocità di taglio che raggiunge i 3 mm al minuto contro gli 1.4 mm al minuto nei sistemi basati sullo slurry. Questo porta ad un grande aumento della produttività riducendo i costi operativi. Oltre a questo i wafer prodotti usando la tecnologia al diamante hanno una densità di microfratture inferiore ai wafer prodotti utilizzando lo slurry come sostanza abrasiva (Fig4.4).



Fig4.3 Rappresentazione schematica del processo di taglio tramite *diamond wire* e *slurry wire*. Nel caso di un *diamond wire*, l'uso di una superficie abrasiva fissa limita la formazione di zone di frattura.



Fig4.4 Nella parte sinistra della figura, rappresentazione di un *diamond wire*. I grafici a lato mostrano come i wafer prodotti usando un filo diamantato (grafico a sinistra) hanno una densità di micro lesioni molto inferiore rispetto a quelli tagliati usando un filo che usa lo slurry (grafico a destra).

4.2.3 Structured wire

Come alternativa al *diamond wire* l'azienda Applied Materials sta promuovendo un nuovo tipo di filo detto *structured wire*. Nel modo tradizionale di procedere, il ruolo principale del filo usato nel processo di taglio è quello di portare una sostanza abrasiva (*slurry*) verso il blocco di silicio da tagliare, sfruttando l'azione delle particelle di carburo di silicio. Tramite l'uso di uno *structured wire* è possibile aumentare l'efficienza di trasporto di tale sostanza abrasiva. La caratteristica più importante di questo tipo di filo è rappresentata dagli arricciamenti che esso presenta. Essi sono organizzati sia su un piano verticale che orizzontale facilitando il trasporto da parte del filo di più materiale abrasivo rispetto ad un filo standard e consentendo quindi una maggior velocità di taglio. Per molti anni questa tecnologia è stata utilizzata per il processo di fabbricazione dei blocchi di silicio (*squaring*); ora si sta estendendo la tecnologia anche al processo di taglio dei wafer (*wafering*). La tecnologia è stata diffusa dalla ditta Arecelor Mittal Wire Solutions, azienda fornitrice di fili impiegati nel processo di taglio, con sede a Lussemburgo, in risposta ad una richiesta della HCT Shaping Systems SA. Come precedentemente detto, quest'ultima venne acquistata nel 2007 dalla Applied Materials e rinominata Applied Materials Switzerland SA.



Fig4.5 a) Confronto di uno *structured wire* con un filo tradizionale. Grazie alla sua struttura "a onde" uno *structured wire* può trasportare lo slurry in profondità nel silicio. b) visione di uno *structured wire* al microscopio ottico.

4.3 Correzione dei difetti da taglio

A prescindere dal metodo usato per fabbricare i blocchi squadrati di silicio a partire dai lingotti, il processo provoca danni superficiali al materiale che influisce sul rendimento dei passi successivi, come la produzione dei wafer. Per questo motivo i blocchi di silicio in uscita dal processo di *squaring* devono essere sottoposti a trattamenti abrasivi superficiali. Le tecniche di *grinding* e *polishing* permettono di correggere questi danni superficiali . Esse inoltre consentono di aumentare la resistenza meccanica di un wafer, pertanto vengono utilizzate anche nelle operazioni successive al taglio delle fette (*wafering*). Considerando i blocchi di silicio in uscita dal processo di *squaring*, i bordi spigolosi di tali blocchi vengono attenuati in un processo nominato *chamfering*, principalmente per facilitarne il trasporto. Nel prossimo capitolo di questa tesi affronteremo il tema della rimozione dei danni superficiali tramite attacco (*etching*) chimico.

4.4 Riciclaggio del silicio

Quasi il 50% del silicio utilizzato nell'intero processo viene perso nell'operazione di taglio (la percentuale si basa su dei wafer aventi uno spessore di 200µm, utilizzando un filo spesso 140µm), e le perdite aumentano al diminuire dello spessore con cui i wafer vengono tagliati. Il riciclaggio del silicio è dunque uno degli obiettivi prioritari per la riduzione dei costi di produzione. Finora è stato impossibile ottenere questo per i processi di taglio utilizzanti lo slurry come materiale abrasivo, dato che la polvere di carburo di silicio (SiC) si mescola completamente con gli scarti di silicio derivanti dalla lavorazione. Negli scarti prodotti dall'operazione di taglio si verifica spesso l'ossidazione e altri composti chimici del silicio, come la presenza di numerose impurità metalliche derivanti dal filo. L'acqua sembra essere la soluzione migliore per quanto riguarda il tentativo di riciclaggio del silicio. Ciononostante, in questo momento non esistono vere e proprie soluzioni in grado di risolvere il problema. Alcuni gruppi di ricerca, come quello dell'università di Tokyo, hanno raggiunto dei risultati positivi almeno per quanto riguarda la ricerca in laboratorio. La procedura di riciclaggio inizia con un processo di pulizia tramite l'uso di acqua per separare gli additivi usati durante la fase di taglio, seguito da un trattamento con solventi a base di alcool per ridurre ulteriori contenuti organici. Sessioni multiple di purificazione vengono svolte in un ordine preciso. La miscela risultante viene asciugata a basse temperature, ma sufficienti per far evaporare ogni traccia d'acqua. Fino a questo punto le contaminazioni organiche sono ridotte a meno del 10%. In un successivo trattamento termico, con temperature non superiori a 850°C, le inclusioni relative ai composti al carbonio vengono rimosse. In dipendenza dal grado di ossidazione del silicio presente sulla superficie, si procede ad un trattamento a base di acido fluoridrico (HF), presente o in fase liquida o in quella gassosa. Dopo queste fasi il silicio presenta ancora impurità metalliche quali ferro e nichel, originate dalla perdita di materiale da parte del filo. Esse verranno segregate nel processo di solidificazione direzionale usato nella formazione dei lingotti policristallini.

CAPITOLO 5

RIMOZIONE DEI DANNI SUPERFICIALI E TEXTURING

A causa del processo di taglio, sulla superficie del wafer sono presenti piccole fratture con profondità attorno ai 10µm. I danni superficiali devono essere rimossi dalla superficie perché provocano la riduzione della resistenza meccanica del wafer ed incrementano la ricombinazione elettronica nella regione superficiale. Questi danni superficiali possono essere rimossi tramite attacco chimico.

5.1 Etching

Nella fabbricazione dei wafer, il termine *etching* si riferisce al processo di rimozione di materiale dal wafer. Ci sono due principali tipi di *etching*: *dry etching* e *wet etching*.

5.1.1 Dry Etching

Il *dry etching* ("attacco secco") è un processo che non utilizza sostanze chimiche o reagenti liquidi per rimuovere il materiale, generando solamente sottoprodotti volatili durante il processo. Può essere accompagnato da reazioni chimiche che consumano il materiale, tramite gas reattivi o plasma, oppure dalla rimozione fisica del materiale tramite trasferimento della quantità di moto (*momentum transfer*).

L'attacco al plasma (*plasma etching*) è un esempio di tecnica di tipo *dry etching*. In questa tecnica si procede inizialmente con la generazione di specie reattive in un plasma, le quali verranno diffuse sulla superficie da attaccare. Un plasma è un gas ionizzato che contiene circa la stessa quantità di ioni positivi e ioni negativi, i quali possono subire l'influenza di un campo magnetico o di un campo elettrico. Il plasma usato nel *dry etching* è solitamente molto poco ionizzato. In un attacco al plasma vengono generate nel plasma delle specie chimiche neutre, le quali diffondono fino al substrato, reagendo con la superficie e generando prodotti volatili. Il ruolo del plasma è dunque quello di fornire specie gassose reattive. Tramite *desorbimento* chimico vengono allontanate dalla superficie le sostanze volatili prodotte.

5.1.2 Wet Etching

Il *wet etching* ("attacco umido") è un processo che utilizza sostanze chimiche o reagenti liquidi per rimuovere il materiale dal wafer, generalmente utilizzando specifici schemi definiti da delle maschere poste sul wafer. I materiali non coperti da queste maschere vengono rimossi dagli agenti chimici mentre quelli coperti sono lasciati pressoché intatti. Le maschere vengono prodotte attraverso un processo di litografia. In generale il procedimento consiste nel dissolvimento del materiale da rimuovere in un solvente liquido, senza cambiare la natura chimica del materiale dissolto. Vengono solitamente prodotte una o più reazioni chimiche che consumano i reagenti originali producendo nuove specie. Il processo ha inizio diffondendo le sostanze che producono l'attacco verso la superficie da rimuovere. Successivamente avviene una reazione tra tali sostanze e il materiale da rimuovere con la diffusione dei sottoprodotti della reazione dalla superficie. Il *wet etching* è generalmente isotropico, ossia procede in tutte le direzioni con la stessa velocità.

5.2 Procedimento di rimozione dei danni superficiali

Nella procedura di rimozione dei danni superficiali vengono usati due tipi di soluzioni chimiche:

- ATTACCO CHIMICO: viene usata una miscela di acido nitrico (HNO₃), acido fluoridrico (HF) e acido acetico (CH₃COOH)
- ATTACCO ALCALINO: viene usata una miscela di idrossido di potassio (KOH) o idrossido di sodio (NaOH) con acqua

La reazione che consente l'attacco chimico può essere formulata in questo modo:

$$Si + 2H_2O + HO^- --- > HSiO_3 + H_2$$

Essa si verifica in tre passi:

1 ossidazione del silicio

2 formazione di una sale solubile

3 dissoluzione del sale in acqua

L'attacco chimico superficiale può essere isotropo o anisotropo a seconda delle condizioni. Un attacco isotropo porta ad una rimozione superficiale uniforme, mentre un attacco anisotropo comporta un attacco irregolare che dipende dalle diverse orientazioni cristallografiche. Nel caso di un wafer in silicio monocristallino questa anisotropia porta alla formazione di piccole piramidi a base quadrata distribuite in modo casuale sulla superficie del wafer con orientazione superficiale <100> (orientazione cristallografica definita secondo gli indici di Miller). Per migliorare l'uniformità laterale e l'anisotropia del processo di attacco viene aggiunto alla soluzione chimica alcol isopropilico.

5.3 Influenza sull'efficienza

L'efficienza di una cella solare dipende fortemente dalla profondità superficiale raggiunta nelle fase di *etching*. Se non si è raggiunta una profondità adeguata, non vengono eliminati i difetti cristallini, con conseguente riduzione della tensione a

circuito aperto e della corrente di cortocircuito. Se al contrario la profondità raggiunta è troppo elevata, la ruvidità superficiale aumenta la ricombinazione superficiale. Il miglior rendimento per una cella solare è stato riscontrato per profondità tra i 4 μ m e i 5 μ m.

5.4 Texturing

Il procedimento descritto, che porta alla formazione di una superficie rugosa, composta da piramidi disposte casualmente su di essa, prende il nome di *texturing*. Tramite l'operazione di *texturing* viene diminuita notevolmente la riflessività della cella solare , dal 35% al 12%. Maggiore è la radiazione solare che penetra nella cella senza essere riflessa, maggiore sarà la probabilità che un fotone incidente la superficie della cella possa partecipare al processo di foto-generazione . Un altro tipo di *texturing* superficiale usato è il *"texturing a piramidi rovesciate"*. Usando questa tecnica le tipiche piramidi che si formano durante l'attacco superficiale hanno la punta rivolta verso la parte interna della cella. In Fig.5.1 è possibile notare la differenza tra i due tipi di *texturing*.





I wafer in silicio policristallino non possono utilizzare i metodi descritti precedentemente, dato che la caratteristica morfologia superficiale può essere raggiunta solo quando la superficie prevede un'orientazione cristallina di tipo <111>. Per wafer in silicio policristallino solo una piccola frazione superficiale possiede la richiesta orientazione e conseguentemente le tecniche citate non possono aver luogo. Generalmente i wafer in silicio policristallino vengono trattati tramite tecniche di fotolitografia o di incisione meccanica della superficie tramite speciali seghe o laser che modellano la superficie in una forma appropriata. In Fig5.2 viene mostrata una superficie in cui si è usato un procedimento fotolitografico di *texturing*.



Fig5.2 *Texturing* tramite processo fotolitografico. Il processo comporta una morfologia "a cubetti".

5.5 Light Trapping

In una cella solare, di tutta la luce incidente, solo la parte rifratta può essere assorbita dal materiale per la generazione di una coppia elettrone-lacuna. Per diminuire la riflessione della luce abbiamo visto il processo di texturing eseguito sulla superficie della cella. Oltre ad evitare la riflessione della luce, bisogna tener conto che se la radiazione incidente non viene assorbita all'interno di una lunghezza di diffusione dalla giunzione, i portatori foto-generati vengono persi per ricombinazione. Una buona cella solare deve quindi avere un sistema di "intrappolamento della luce" (light trapping), per mezzo del quale sia possibile ottenere una lunghezza di cammino ottico della luce molte superiore allo spessore del dispositivo. La lunghezza del cammino ottico si riferisce alla distanza che un fotone assorbito può compiere all'interno del dispositivo prima di uscire dal dispositivo stesso. Una cella solare senza un sistema di intrappolamento della luce ha un cammino ottico paragonabile allo spessore del dispositivo, mentre utilizzando il sistema presentato la lunghezza di cammino ottico è pari a 50 volte lo spessore del dispositivo. In quest'ultimo caso significa che la luce, prima di uscire, rimbalza avanti e indietro più volte all'interno della cella. Il light trapping viene ottenuto cambiando l'angolo col quale un raggio di luce viaggia all'interno della cella, rendendo il raggio incidente ad una superficie angolata. Dunque, il processo di texturing consente non solo di ridurre la riflessione della radiazione incidente la cella, ma anche di inclinare i raggi che penetrano nel dispositivo in modo da aumentare la lunghezza di cammino ottico dei raggi stessi. Questo comporta una maggiore probabilità di generare coppie elettrone-lacuna in grado di prender parte al processo fotovoltaico. L'angolo col quale la luce incidente viene rifratta nel semiconduttore dipende dalla legge di Snell:

• $n_1 \operatorname{sen} \theta_1 = n_2 \operatorname{sen} \theta_2$ Legge di Snell



Fig5.3 a) Rifrazione della luce secondo la legge di Snell. b) Rifrazione e riflessione della luce su una superficie in cui è avvenuto il processo di *texturing*.

 $\theta_1 e \theta_2$ indicano gli angoli che il raggio di luce forma con la normale alla superficie di separazione di due mezzi aventi indici di rifrazione diversi. Nel nostro caso n₁ indica l'indice di rifrazione dell'aria, da cui il raggio proviene, mentre n₂ si riferisce all'indice di rifrazione del silicio. In Fig5.3 a) viene presentato schematicamente il fenomeno di rifrazione della luce all'interfaccia tra due mezzi con diverso indice di rifrazione. Riscrivendo la *legge di Snell*, possiamo calcolare l'angolo con il quale la luce viene rifratta all'interno del semiconduttore:

• $\theta_2 = sen^{-1} \left(\frac{n2}{n1} sen \theta_1 \right)$

In Fig5.3 b) viene mostrato il fenomeno della rifrazione e della riflessione di un raggio di luce incidente su una superficie in cui è avvenuto il processo di *texturing*.

Se la luce passa da un mezzo più denso ad uno meno denso (ovvero se n1 > n2), la legge di Snell diviene priva di significato per valori di θ_1 superiori ad un valore che viene chiamato *angolo critico* (θ_{crit}): • $\theta_{crit} = \arcsin(\frac{n^2}{n^1})$

Quando l'angolo di incidenza $\theta_1 > \theta_{crit}$ non appare alcun raggio rifratto: la luce incidente subisce una riflessione interna totale ad opera dell'interfaccia. Utilizzando il fenomeno della riflessione interna totale la luce può essere intrappolata all'interno della cella, potendo inoltre mantenere un'elevata lunghezza di cammino ottico.



Fig5.4 a) Riflessione interna della luce in una cella solare in cui la superficie frontale e quella del retro hanno subito un processo di texturing. b) Caso in cui le superfici non sono state trattate in modo da aumentare il cammino ottico della luce all'interno della cella.

Per poter sfruttare il fenomeno di riflessione interna totale è necessario che il retro di una cella solare sia riflettente, in modo da rinviare la luce all'interno del dispositivo. Se inoltre viene effettuato il *texturing* anche per il retro della cella, viene aumentata la lunghezza di cammino ottico della luce, la quale, prima di uscire dalla cella, compie numerosi rimbalzi.

In figura Fig5.4 b) viene presentato, in forma schematica, il caso di una cella solare in cui non è presente un *texturing* superficiale, con il retro della cella non riflettente. In questo modo la luce passa attraverso la cella compiendo un cammino ottico poco significativo. In figura Fig5.4 a) è invece rappresentata un cella in cui sia il fronte che il retro sono stati trattati con un procedura di *texturing*, col fondo della cella riflettente. Con questa struttura si può sfruttare il fenomeno di riflessione interna totale, intrappolando la luce all'interno della cella fotovoltaica.

5.6 Cleaning

Dopo il processo di *texturing* i wafer vengono puliti e trattati con particolari agenti chimici in un processo detto *cleaning*. In questa fase i wafer vengono sciacquati in acqua deionizzata, puliti con acido cloridrico (HCl), nuovamente risciacquati in acqua deionizzata, puliti con acido fluoridrico (HF), risciacquati ancora in acqua deionizzata e alla fine asciugati con aria riscaldata. L'azione dell'acido cloridrico rimuove le impurità metalliche dalla superficie del wafer. L'acido fluoridrico rimuove invece il biossido di silicio nativo e consente la formazione di una superficie idrorepellente.

Il processo di rimozione dei danni superficiali, di *texturing* e di *cleaning* vengono svolti secondo uno standard automatizzato. I wafer vengono disposti in dei contenitori che permettono agli agenti chimici di attaccare l'intera superficie. Questi contenitori vengono mossi automaticamente da una vasca all'altra, le quali vengono riempite con sostanze chimiche e acqua per i processi di *etching,cleaning*, risciacquo (*rinsing*) e asciugatura (*drying*). Per controllare il processo i contenitori sono pesati prima e dopo l'attacco chimico determinando la profondità di penetrazione dell'attacco tramite una differenza di peso.

CAPITOLO 6

DROGAGGIO

Il drogaggio (*doping*) di una cella solare è il processo mediante il quale delle impurità (atomi) sono inserite nel silicio. Le impurità possono essere sia atomi accettori (come il boro), sia atomi donatori (come il fosforo). Il risultato finale è la disponibilità di portatori liberi. Per la realizzazione di celle solari o circuiti integrati, la più diffusa tecnologia utilizza come materiale di partenza (substrato) il silicio di tipo *p* o di tipo *n*. Il silicio fuso viene arricchito con sostanze droganti, come ad esempio Boro trivalente (silicio di tipo *p*), prima dell'accrescimento del cilindro e della formazione del lingotto. Generalmente il substrato viene drogato di tipo *p*, dunque per formare la giunzione p-n di una cella fotovoltaica, è necessario introdurre impurità pentavalenti (atomi donori) secondo specifiche tecniche.

Le tecniche maggiormente usate per drogare il silicio sono:

- IMPIANTAZIONE IONICA
- DIFFUSIONE

6.1 Diffusione

La diffusione è sicuramente la tecnica maggiormente usata per drogare il silicio nel settore fotovoltaico. Il processo è in gran parte dipendente dalla temperatura e viene attivato termicamente. Con l'aumento della temperatura (ossia con l'aumento delle vibrazioni termiche) gli atomi all'interno del materiale si spostano con moto puramente casuale. La dipendenza della diffusione dalla temperatura è espressa *dall'equazione di Arrhenius*:

•
$$D = D_0 * e^{-\frac{\Delta Q}{RT}}$$

- D è il coefficiente di diffusione espresso in cm²/s
- D₀ è una costante
- ΔQ è l'energia di attivazione
- R è la costante universale dei gas
- T esprime la temperatura (in Kelvin)

Il drogaggio per diffusione ha normalmente luogo in forni a gas fluente analoghi a quelli utilizzati nel processo di ossidazione termica. A causa della dipendenza esponenziale del coefficiente di diffusione dalla temperatura è necessario un controllo accurato della temperatura stessa; un errore di pochi gradi può portare a sensibili variazioni del valore di D e quindi del profilo di drogaggio che si intende realizzare.

Le impurità introdotte per essere attive e agire come atomi donori o accettori devono trovarsi nella posizione reticolare del cristallo, detta *posizione sostituzionale*.



Fig.6.1 In figura vengono indicate le posizioni attive (*posizioni sostituzionali*) e quelle inattive (*posizioni interstiziali*)

Gli atomi introdotti che invece occupano una posizione differente non sono attivi, come gli atomi in *posizione interstiziale*, indicati in Fig6.1. Dopo una prima fase di deposizione e diffusione è necessaria una seconda fase ad alta temperatura per permettere a tutte le impurità introdotte nel semiconduttore di occupare le posizioni sostituzionali, diventando così attive. Il processo di diffusione viene dunque eseguito in due operazioni successive:

- PRE-DEPOSIZIONE
- DIFFUSIONE (DRIVE-IN)

6.1.1 Pre-deposizione

In questa fase la quantità voluta di atomi droganti viene introdotta in un film spesso poche migliaia di Angstrom (10^{-10} m). Per introdurre la quantità fissata di atomi, i wafer vengono posti all'interno di un reattore al quarzo, attraverso cui fluisce il gas portante (solitamente azoto, con l'aggiunta di una piccola percentuale di ossigeno) arricchito di vapori contenenti l'elemento drogante che si desidera introdurre nel silicio. Le temperature tipiche di pre-deposizione sono di 900-1000 °C, ma possono anche salire a 1200-1250 °C per pre-deposizioni "pesanti", come per le diffusioni di isolamento o per la formazione di strati sepolti. I tempi possono variare da qualche minuto ad alcune decine di minuti. Il principale accettore per il silicio è il boro (drogaggio di tipo p), mentre per quanto riguarda i principali donatori troviamo il fosforo (P), l'arsenico (As) e l'antimonio (Sb) (drogaggio di tipo *n*). Le sorgenti di drogante sono costituite da composti chimici allo stato solido, liquido o gassoso dell'elemento *donore* o *accettore*. Alcuni esempi di sorgenti allo stato gassoso sono il diborano (B₂H₆) per gli accettori e la fosfina (PH₃), l'arsina (AsH₃) e la stibina (SbH₃) per i donori. Nella fase di predeposizione questi composti gassosi vengono introdotti nel forno, dove reazioni chimiche innescate dalle alte temperature provocano la formazione di ossidi che, a loro volta, reagendo col silicio, liberano l'elemento drogante. Qualunque sia la sorgente di drogaggio utilizzata, conviene scegliere i parametri del processo, come temperatura e composizione dell'atmosfera gassosa nel reattore, in modo da tenere costante la concentrazione del drogante alla superficie del silicio, per tutta la durata della fase di pre-deposizione. In questo modo il processo è assimilabile alla diffusione da una sorgente a concentrazione costante di estensione molto più grande rispetto al cristallo da drogare (sorgente infinita). Per questo motivo la fase di pre-deposizione viene anche detta fase a sorgente illimitata.

6.1.2 Diffusione (Drive-in)

Dopo la fase di pre-deposizione i wafer di silicio vengono rimessi in forno in modo che i droganti, introdotti durante la fase precedente, diffondano verso l'interno del semiconduttore. Le temperature con le quali viene effettuato il processo vanno dai 1000 ai 1200 °C, con tempi che variano da alcune decine di minuti, ad alcune ore. Questa operazione, chiamata *Drive-in*, si esegue solitamente in atmosfera ossidante dry o steam, in modo da formare sulla superficie del semiconduttore uno strato di ossido, spesso poche migliaia di Angstrom, che impedisce la fuga verso l'esterno del drogante e fornisce l'ossido di mascheratura per le successive fasi di fotoincisione.



Fig6.2 Schema rappresentante un tipico sistema usato nel drogaggio per diffusione.

6.1.3 Andamento della concentrazione degli atomi droganti

Possiamo esprimere il flusso di atomi droganti in una regione attraverso la seguente relazione del primo ordine:

•
$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$
 (Eq 6.1)

- D è la *diffusività* ed esprime la facilità con cui gli atomi dopanti si muovono nel reticolo. E' fortemente dipendente dalla temperatura.
- C indica la concentrazione degli atomi dopanti
- x esprime la profondità raggiunta rispetto alla superficie, considerando una diffusione unidimensionale

Considerando ora la seguente relazione:

•
$$\frac{\partial C(x)}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial x}$$
, combiniamo l'equazione Eq 6.1 con quella appena scritta, trovando:

•
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$
 (Eq 6.2)

L'equazione Eq. 6.2 viene anche detta *seconda legge di Fick; t* indica il tempo. Per semplicità assumiamo che il coefficiente di diffusione D sia indipendente da x e dalla concentrazione C.

Le soluzioni dell'equazione 6.2 si ottengono in casi specifici, considerando le cosiddette *condizioni di contorno*:

- $C(x,t_0) = 0$
- C(0,t) = C_s
- C(∞,t) = 0

C_s è la solubilità, ed indica la massima concentrazione che il dopante può avere sulla superficie del silicio.

Con queste condizioni le soluzioni all' Eq. 6.2 possono essere scritte in questa forma:

•
$$C(x,t) = Cs \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2Cs}{\pi} \int_{x/2\sqrt{Dt}}^{\infty} e^{-v^2} dv$$
 (Eq. 6.3)

• erfc(
$$\eta$$
) = 1 - erf(η) = 1 - $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta} e^{-v^2} dv$

erf(*) viene definita come *funzione d'errore*. Il termine $2\sqrt{Dt}$ indica la *lunghezza di diffusione* L, che descrive la profondità di penetrazione del dopante. Le soluzioni dell' Eq 6.2 mostrano che, secondo opportune condizioni di contorno, gli atomi droganti hanno una distribuzione che approssima la *funzione d'errore complementare* (definita come 1 – erf(*)). Integrando C(x,t) rispetto a x otteniamo la densità totale N' degli atomi dopanti introdotti per diffusione:

$$N' = \int_0^\infty C(x,t) dx = 2\sqrt{Dt/\pi} \operatorname{Cs}$$



Fig.6.3 Andamento della concentrazione degli atomi dopanti in funzione della profondità x dalla superficie. Si può notare come la concentrazione si distribuisca dopo la fase di drive-in, penetrando in maggior profondità.



Fig.6.4 In figura si può notare come all'aumentare del tempo di diffusione il profilo di concentrazione degli atomi introdotti si appiattisca, approssimando una gaussiana.



Fig6.5 In figura è rappresentato l'andamento della concentrazione durante la fase di pre-deposizione e dopo la fase di drive-in. E' inoltre raffigurato l'andamento reale della concentrazione degli atomi dopanti (curva con tratteggio verde).

La quantità ΔC rappresentata in Fig6.5 rappresenta l'errore che inevitabilmente si commette in fase di progettazione nello stimare la concentrazione di drogante introdotto. Come conseguenza, l'andamento reale della concentrazione C dopo la fase di drive-in è espresso dalla curva in verde di Fig6.5, con una penetrazione del drogante nel silicio superiore a quanto previsto in fase di progetto. Soluzioni a questo problema possono essere trovate in base a precedenti esperienze e cercando di stimare in anticipo l'errore Δx commesso.

6.2 Impiantazione ionica

L'impiantazione ionica è un processo in cui degli ioni vengono impiantati in un semiconduttore, cambiandone le proprietà fisiche. Questa tecnica viene maggiormente utilizzata nel processo di drogaggio dei semiconduttori, nella produzione di circuiti integrati. Gli atomi dopanti da introdurre vengono prima ionizzati e poi accelerati da un campo elettrico acquisendo un'elevata energia (tipicamente tra 25 e 200 KeV). Un raggio composto da questi ioni ad alta energia colpisce la superficie del semiconduttore, penetrando nelle zone esposte del wafer. Il materiale con cui è formata la maschera protettiva può essere un ossido o un altro strato utilizzato nella struttura stessa del circuito integrato. Gli ioni tipicamente penetrano per una profondità inferiore a 1µm al di sotto della superficie, provocando danni considerevoli alla struttura cristallina durante la fase di impiantazione. Per consentire al reticolo di recuperare la sua struttura cristallina, è necessario portare il materiale ad alte temperature, riscaldando il wafer. Questo processo viene chiamato *annealing*. L'*annealing* consiste in una ricottura di breve durata (tramite laser o forno) del

materiale semiconduttore. Come detto, durante l'impiantazione il cristallo subisce dei danni provocati dalla cessione di energia dallo ione al reticolo, incrementando la possibilità di avere ioni droganti situati in *posizione interstiziale* e perciò non attivi. L'annealing si configura così come il trattamento termico atto alla riparazione del danno reticolare ed all'attivazione degli ioni droganti, che andranno ad occupare le zone attive del reticolo (*posizione sostituzionale*). Se desiderato, dopo che gli ioni sono stati impiantati, essi possono essere ridistribuiti attraverso una successiva diffusione.





La tecnica di impiantazione ionica consente un preciso controllo sulla densità dei droganti (atomi/cm²) che entrano nel wafer. Dato che gli atomi introdotti sono trasportati come ioni elettricamente carichi, essi possono essere contati durante l'impiantazione da un apparato sensibile alle cariche, posizionato in prossimità del percorso del raggio incidente. Il raggio può essere arrestato quando è stato raggiunto un numero di ioni sufficienti per il processo di impiantazione. Le dosi introdotte tipicamente variano tra 10¹¹ a più di 10¹⁶ atomi/cm². Un drogaggio elevato può fornire la concentrazione di atomi droganti necessaria per creare contatti ohmici a bassa resistenza sul silicio. Valori tipici delle correnti ioniche sono dell'ordine di 1 mA, che corrisponde ad un flusso di 6.25*10¹⁵ ioni al secondo. Oltre ad un controllo molto accurato della dose totale introdotta, il processo consente l'introduzione di specie dopanti estremamente pure. Questa purezza è raggiunta utilizzando uno spettrometro di massa vicino alla sorgente di atomi da introdurre, in modo da classificare le specie ioniche e permettere alle sole specie desiderate di raggiungere la superficie del wafer.



Fig6.7 Distribuzione della concentrazione (logaritmo della concentrazione) di impurità nelle fasi di impiantazione ionica e ricristallizzazione. In ascissa, X rappresenta la profondità dalla superficie.

In Fig6.7 è mostrata la distribuzione della concentrazione di impurità introdotte tramite impiantazione. Nelle successive fasi di ricristallizzazione, in cui il cristallo recupera la qualità reticolare che possedeva prima del bombardamento ionico, le curve si appiattiscono sempre più man mano che il tempo aumenta, secondo una distribuzione gaussiana. Il processo di *annealing* provoca quindi una larga ridistribuzione della concentrazione dopante.

6.2.1 Channelling

Il *channelling* è un fenomeno che si verifica durante il processo di impiantazione ionica in substrati monocristallini. Accade quando gli ioni incidenti entrano nel reticolo con direzioni che permettono loro di incanalarsi lungo percorsi in cui non interagiscono col reticolo cristallino. In questo modo gli ioni riescono a penetrare molto più in profondità rispetto al modello desiderato. Nella maggior parte dei casi questo è un fenomeno indesiderato, ed è in stretta relazione con l'angolo di incidenza che il raggio ionico forma con la superficie del wafer. Un modo per attenuare gli effetti di *channelling* è quello di inclinare il wafer fino a che il raggio ionico e l'asse cristallino principale formino un angolo di circa 7° durante la procedura di impiantazione. In alternativa si può ovviare al problema cercando di prevedere l'andamento di distribuzione degli ioni ed effettuando l'impiantazione in un substrato di silicio ricoperto da uno strato di ossido, in cui verranno impiantati gli ioni che formeranno la distribuzione non desiderata.

CAPITOLO 7

RIVESTIMENTO ANTI-RIFLESSO

Dopo la creazione della giunzione p-n attraverso il processo di diffusione termica, è necessario rimuovere gli ossidi superficiali formatisi durante la precedente operazione, mediante attacco acido. Eliminati gli ossidi superficiali, la successiva fase di produzione della cella fotovoltaica si focalizza sulla creazione di speciali rivestimenti, che hanno lo scopo di limitare ulteriormente la riflessione della luce da parte della cella: si tratta dei rivestimenti anti-riflesso (in inglese ARC, Anti-Reflection Coatings).

I rivestimenti anti-riflesso applicati alle celle solari sono simili a quelli usati in campo ottico, come nelle lenti in una fotocamera. Il loro principio di funzionamento si basa sull'effetto di interferenza. Essi consistono in un sottile strato di materiale dielettrico, con uno spessore scelto in modo tale che gli effetti di interferenza nel rivestimento rendano l'onda riflessa dalla superficie superiore dello strato anti-riflesso fuori fase rispetto all'onda riflessa all'interfaccia di separazione tra lo strato e il semiconduttore.



Fig7.1 Rappresentazione dei fenomeni di interferenza costruttiva e distruttiva in relazione allo spessore dello strato anti-riflesso.

In Fig7.1 viene presentato l'effetto dell'applicazione di uno strato anti-riflesso. n0,n1,n2 indicano rispettivamente gli indici di rifrazione dell'aria, dello strato antiriflesso e del semiconduttore. La luce riflessa dalla seconda interfaccia (ARC/silicio , n1/n2) torna verso la prima interfaccia (aria/ARC, n0/n1) sfasata di 180° rispetto alla luce riflessa dalla prima interfaccia, annullandola. Quando ciò avviene si parla di *interferenza distruttiva* tra le due onde, con il risultato che tutta la luce viene trasferita all'interno della cella. L'effetto è fortemente dipendente dallo spessore dello strato usato. Nella parte destra di Figura7.1 si osserva come l'uso di uno strato di spessore inadeguato provochi la riflessione di tutta la luce incidente, a causa di un'*interferenza costruttiva* tra le onde riflesse.

Lo spessore di un ARC è scelto in modo tale che la lunghezza d'onda nel materiale dielettrico sia un quarto della lunghezza d'onda della radiazione incidente. Considerando uno strato antiriflesso avente indice di rifrazione n1 e una lunghezza d'onda nel vuoto λ_0 della luce incidente, lo spessore d1 che causa la minor riflessione è così determinato:

•
$$d1 = \frac{\lambda_0}{4n_1}$$

La riflessione della luce che colpisce la superficie della cella può essere ulteriormente ridotta se l'indice di rifrazione dell'ARC è la media geometrica tra gli indici di rifrazione

n0 e n2 (quindi la media geometrica tra l'indice di rifrazione dell'aria, nel nostro caso, e del silicio). Questa condizione è così espressa: • $n1 = \sqrt{n_0 n_2}$

Usando le equazioni scritte, la riflessione può essere ridotta a zero, ponendo fissati lo spessore dell'ARC, l'indice di rifrazione del rivestimento e la lunghezza d'onda della radiazione incidente. Essendo però l'indice di rifrazione dipendente dalla lunghezza d'onda, è possibile ottenere riflessione nulla solo per una singola lunghezza d'onda. Dato che la radiazione solare incidente la cella è composta da radiazioni elettromagnetiche che hanno lunghezze d'onda comprese nello spettro che va da 100 a 800 nm, per le applicazioni fotovoltaiche vengono scelti uno spessore e un indice di rifrazione del materiale anti-riflesso tali da minimizzare la riflessione per una lunghezza d'onda di 0.6 μ m. Tale lunghezza d'onda viene scelta dato che si trova vicino alla potenza di picco dello spettro solare .



Fig7.2 Riflessione superficiale (in percentuale) di una cella solare in silicio, con e senza un rivestimento anti-riflesso, in funzione della lunghezza d'onda (in µm).

In Fig7.2 si può notare come aumenti la riflessione superficiale per una cella in silicio che non utilizza un rivestimento anti-riflesso (*bare silicon* in figura). Viene inoltre presentato l'andamento per una cella solare che utilizza un rivestimento anti-riflesso ottimale con un indice di rifrazione n = 2.3. Si può notare in quest'ultimo caso come, alla lunghezza d'onda di 0.6 µm precedentemente citata, la riflessione sia nulla e tutta la radiazione venga assorbita dalla cella. Lo strato anti-riflesso è generalmente realizzato in nitruro di silicio (SiNx) attraverso una tecnica di *sputtering*. Lo *sputtering* è un'operazione utilizzata per depositare strati sottili di materiale su una superficie. La prima fase del processo di *sputtering* consiste nel bombardare con un fascio di particelle energetiche (generalmente ioni) un materiale solido detto bersaglio (*target*), il quale emette degli atomi, ioni o frammenti molecolari a causa del bombardamento ricevuto. Introducendo il materiale da trattare in una camera ad alto vuoto (ossia a bassa pressione), le particelle emesse dal *target* si depositano sulla sua superficie formando uno strato, dopo un sufficiente tempo di deposizione.

Variando lo spessore dello strato anti-riflesso varia anche il colore del rivestimento, come del resto varia l'indice di rifrazione. Esistono delle tabelle che consentono di determinare lo spessore di questi strati in relazione al loro colore, per film in nitruro di silicio o in biossido di silicio. Solitamente i film vengono fabbricati secondo un modello standard, in modo tale che eventuali variazioni nelle condizioni del processo possano essere velocemente rilevate comparando i campioni con lo standard adottato. Generalmente viene scelto il colore blu per lo strato anti-riflesso, per via delle migliori proprietà ottiche (maggior assorbimento di luce). Ciò conferisce quel tipico colore ad un cella fotovoltaica.

E' possibile utilizzare anche più strati ARC, riducendo ulteriormente la riflettenza su uno spettro più ampio. Tuttavia ciò è più costoso e non viene utilizzato per le comuni celle commerciali. Il DARC (Double ARC) trova invece applicazione nelle celle ad alta efficienza, ad esempio per applicazioni spaziali o in concentrazione.

CAPITOLO 8

CONTATTI METALLICI

Per poter sfruttare l'energia assorbita dalla radiazione solare, è necessario poter raccogliere le cariche elettriche in movimento all'interno del dispositivo. A questo scopo è necessario porre dei contatti metallici sul fronte e sul retro della cella, in modo che i portatori di carica possano fluire dal semiconduttore verso un circuito esterno. I contatti metallici di una cella fotovoltaica vengono posti sia sul fronte che sul retro della cella e devono essere progettati in modo da offrire la minor resistenza possibile col silicio. Essi inoltre devono essere selettivi, favorendo il passaggio dei portatori di carica maggioritari e opponendosi invece al passaggio di quelli minoritari. Formare i contatti sul retro della cella, ossia nel lato della cella non esposto alla luce, è un'operazione relativamente semplice. Nel retro infatti i contatti sono costituiti da una superficie continua composta da uno strato metallico di alluminio o molibdeno. La formazione dei contatti frontali è invece un'operazione più complessa. Se i contatti vengono posti ai bordi della cella, la cella non lavora al meglio, a causa della grande resistenza elettrica dello strato superiore del semiconduttore; in questa situazione solo un piccolo numero di elettroni raggiungerà i contatti. Per avere una corrente maggiore i contatti devono essere posti su tutta la superficie della cella. Questo viene fatto creando una griglia di strisce metalliche (dette finger). L'aspetto negativo di questa deposizione è che una griglia estesa (che è opaca) oscura le parti attive della cella, impedendo di sfruttare la sorgente luminosa incidente e dunque riducendo significativamente l'efficienza di conversione. Per incrementare il rendimento è necessario limitare l'ombreggiamento (shadowing) della cella solare. Bisogna inoltre minimizzare le perdite per resistenza elettrica che si verificano tra i contatti e il materiale semiconduttore. L'approccio usuale è quello di progettare delle griglie con molti finger conduttivi poco spessi, diffusi su tutta la zona superficiale della cella. I finger devono essere spessi abbastanza per condurre in maniera ottimale con bassa resistenza (dato che la resistenza è inversamente proporzionale all'area della superficie conduttiva) ma allo stesso tempo avere uno spessore tale da non bloccare la luce incidente che giunge verso la cella.

8.1 Tecniche per ridurre l'impatto della ricombinazione superficiale

8.1.1 Ricombinazione sulla superficie frontale

Il fenomeno di ricombinazione superficiale ha un impatto molto dannoso sulla corrente di cortocircuito dato che la parte superiore della cella corrisponde alla regione in cui vi è il più alto tasso di generazione dei portatori. Un modo per limitare l'effetto negativo della ricombinazione superficiale è quello di crescere sulla superficie della cella uno strato "passivante" solitamente formato da biossido di silicio. Dato che tale strato si comporta generalmente come un isolante, ogni regione che possiede un contatto ohmico metallico non può essere passivato. Per questo motivo, per limitare il fenomeno di ricombinazione anche in queste regioni, sotto i contatti vengono create delle zone a drogaggio superiore nell'emettitore (la tecnica è chiamata *selective emitter*). Tipicamente un elevato drogaggio ha effetti negativi sulla lunghezza di diffusione, tuttavia nelle regioni in cui vi sono i contatti l'impatto che ha un drogaggio pesante sulla raccolta dei portatori di carica non è importante, dato che tali regioni non partecipano al processo di generazione dei portatori. Nei casi in cui si presenti un'alta ricombinazione superficiale in prossimità della giunzione, l'opzione per ridurre tale ricombinazione è quella di incrementare il livello di drogaggio il più possibile.

8.1.2 Back Surface Field

Una procedura simile a quanto appena visto viene impiegata sulla superficie posteriore della cella per minimizzare l'effetto della velocità di ricombinazione, nel caso in cui la superficie posteriore sia più vicina di una lunghezza di diffusione dalla giunzione. Una *"back surface field"* (BSF) consiste nella formazione di una regione maggiormente drogata in prossimità della superficie del retro della cella. L'interfaccia tra le regioni aventi diverso drogaggio (p/p⁺⁺, si veda Fig8.2) si comporta come una giunzione p-n, con la formazione di un campo elettrico all'interfaccia, il quale introduce una barriera per i portatori minoritari che scorrono verso la superficie posteriore. La concentrazione dei portatori minoritari viene dunque mantenuta a livelli più alti nella regione che non ha subito un drogaggio superiore, creando un effetto passivante sulle superficie posteriore della cella. In questo modo i portatori minoritari (gli elettroni nel substrato) vengono tenuti lontani dalla superficie, con la conseguente riduzione del tasso di ricombinazione.



Fig8.1 Schematico dei contatti fronte/retro di una cella fotovoltaica



Fig.8.2 In figura sono rappresentate le variazioni apportate alla cella per ridurre il fenomeno di ricombinazione superficiale. Si possono notare le regioni fortemente drogate in prossimità del retro della cella e sotto i contatti sul fronte della cella, per allontanare i portatori di carica minoritari. Per ridurre la ricombinazione superficiale dove non sono presenti i contatti, la superficie viene passivata tramite l'applicazione di uno strato di biossido di silicio (SiO₂).

8.2 Formazione dei contatti

Una tecnica usata per creare i contatti metallici è quella di *screen printing*. In questo processo, uno schermo a maglia montato all'interno di una cornice viene piazzato sopra al wafer da trattare. Lo schermo blocca alcune aree, lasciandone aperte altre, dove una pasta può penetrare. La distanza tra schermo e wafer viene accuratamente controllata. Gli schermi usati per la stampa dei contatti sul fronte hanno tipicamente una rete più fine rispetto a quelli usati per i contatti del retro, a causa delle linee metalliche più sottili richieste sulla superficie frontale della cella. Successivamente viene spalmata sullo schermo una pasta in quantità misurata, la quale viene distribuita sullo schermo in modo da riempire uniformemente le aperture nello schermo. Il processo deve essere controllato in temperatura, pressione, velocità e in molte altre variabili. Terminata la stampa, il wafer viene condotto in una fornace asciugante che consente la solidificazione della pasta applicata. Il wafer viene poi condotto verso un altro processo di stampa per introdurre successive linee di contatti sulla superficie frontale e in quella posteriore. Quando tutti i processi di stampa sono terminati, il wafer viene sottoposto ad elevate temperature all'interno di una fornace.

Le strisce conduttive sul lato frontale della cella sono molto più strette e delicate di quelle poste sul retro. Per questo motivo spesso i contatti posteriori vengono stampati per prima, capovolgendo poi la cella per formare i contatti frontali; in questo modo viene minimizzato il rischio di rottura durante il trattamento.





Fig8.3 a) Schermo utilizzato nel processo di stampa, contenente uno schema di spazi aperti e chiusi che permettono alla pasta di essere trasferita sul wafer. b) Attraverso un'azione di pressione e spalmatura della pasta sullo schermo, la sostanza passa attraverso gli spazi aperti e raggiunge il wafer.

8.2.1 Materiali usati

Come precedentemente accennato, i contatti sul fronte della cella vengono depositati secondo uno schema a griglia formato da numerose strisce sottili, che conducono l'elettricità foto-generata verso delle linee più larghe, chiamate *busbar*, e poi verso l'intero modulo fotovoltaico, composto da numerose celle collegate tra loro. Generalmente i contatti frontali vengono creati usando delle paste in argento. L'argento infatti è uno dei metalli più conduttivi disponibili, assicurando una stabilità delle paste a lungo termine, dato che la loro conduttività non diminuisce in modo significativo nel corso della vita di una cella fotovoltaica. L'argento è inoltre un metallo molto resistente alla corrosione, una caratteristica molto importante per moduli solari a cui viene richiesto un tempo di vita minimo di 20 anni. Tuttavia, essendo un metallo prezioso, ha un prezzo molto elevato. La crescente domanda di paste in argento e la significativa oscillazione dei prezzi negli ultimi anni ha portato alla ricerca di nuove soluzioni per ridurre i costi. Alle nuove generazioni di paste viene inoltre richiesto un incremento in termini di rendimento e un consumo inferiore di argento, mantenendo inalterate le prestazioni della cella.

Per quanto riguarda il lato posteriore della cella, come prima passo viene deposto uno strato di materiale composto da alluminio, capace di condurre elettricità e in grado di riflettere indietro la luce non catturata dalla cella. Questo strato ha inoltre una funzione passivante, in grado di sigillare indesiderati percorsi molecolari che potrebbero catturare elettroni mobili. Come ultimo passo nel processo di stampa dei contatti posteriori, vengono creati dei *busbar* per interfacciarsi con gli elementi che compongono il modulo fotovoltaico.



Fig8.4 Parte frontale di una cella solare. Si possono notare le sottili linee parallele dei contatti e le più larghe *busbar*.

8.3 Tecnologia laser a contatti sepolti

Una tecnica alternativa a quella di *screen printing* per la formazione dei contatti metallici è la tecnica laser a contatti sepolti (*Laser* Grooved *Buried Contact*, abbreviato LGBC). La tecnologia è stata sviluppata da Martin Green e Stuart Wenham nel 1984 presso University of New South Wales (UNWS), e dal 1992 è stata applicata per la realizzazione di celle commerciali. L'idea si basa sulla possibilità di "nascondere" i contatti all'interno della cella, creando via laser dei solchi sulla superficie. In questo modo si può ridurre l'ombreggiamento dovuto ai contatti saldati direttamente sulla superficie della cella. Le celle che utilizzano questa tecnologia permettono di raggiungere prestazioni fino al 25% superiori alle celle solari commerciali basate sulla tecnica di screen printing. I solchi vengono prodotti sulla superficie del wafer attraverso tecnica laser o taglio meccanico; la loro profondità è di circa 80µm, con una larghezza di 30µm. La possibilità di costruire i contatti all'interno di solchi scavati tramite tecnica laser, permette di ottenere un rapporto altezza-larghezza molto alto. E' così possibile aumentare il volume del metallo utilizzato nei finger, senza per questo avere una larga striscia conduttiva che sporge dalla superficie. Grazie a questo si può ottenere un numero maggiore di strisce metalliche vicine tra loro, pur mantenendo un'elevata trasparenza. Per esempio, considerando un dispositivo avente una larga area, una cella solare che utilizza la tecnica di screen printing può avere perdite per ombreggiamento dal 10 al 15%, mentre in una struttura che utilizza la tecnica LGBC le perdite per ombreggiamento sono solo del 2-3%. Queste basse perdite per ombreggiamento consentono di ottenere un tasso di riflessione minore e dunque correnti di cortocircuito più elevate. Inoltre l'utilizzo di questa tecnologia permette di ottenere basse perdite dovute a resistenze parassite, per via dell'aumento del volume del metallo utilizzato e della ridotta spaziatura tra le linee di finger. La resistenza della griglia metallica frontale è abbassata, dato che la resistenza dei finger è ridotta dall'aumento del volume di metallo nei solchi creati, e per l'uso del rame, il quale presenta una resistenza più bassa rispetto alle paste metalliche utilizzate nella procedura di screen printing. La resistenza dei contatti è ulteriormente ridotta grazie alla formazione di siliciuro di nichel all'interfaccia metallo-semiconduttore e di una grande area di contatto metallo-silicio. Le ridotte perdite resistive permettono celle solari aventi un'area più grande, con un aumento del Fill Factor (FF). Non essendo necessario sopperire alle perdite resistive tramite l'uso di un elevato drogaggio, l'emittore può essere drogato in maniera da non compromettere le tensioni di circuito aperto e le correnti di cortocircuito. Nel processo di drogaggio, vengono diffusi atomi di fosforo all'interno dei solchi. Una struttura a contatti sepolti include inoltre un emittore selettivo (selective emitter), permettendo di ridurre la ricombinazione ai contatti.



Fig8.5 In figura sono rappresentati schematicamente i solchi creati nella procedura LGBC.



Fig8.6 Sezione trasversale di un solco parzialmente ricoperto.

CAPITOLO 9

ISOLAMENTO ELETTRICO DI BORDO

Durante la formazione della giunzione p-n viene creata una sottile (circa 200nm) regione di tipo *n*, attraverso un processo di diffusione degli atomi di fosforo. Tuttavia la fase di drogaggio non solo crea una regione *n* sulla superficie frontale, ma anche uno strato di vetro silicato contenente atomi di fosforo (*phosphorous silicate glass* o PSG) su tutte le facce esposte, con uno strato di tipo n che si forma ai lati e sul retro della cella (si veda Fig9.1). Come conseguenza, le regioni dei contatti sul fronte e sul retro rischiano di essere collegate elettricamente dai bordi della cella, con la formazione di un cortocircuito (o *shunt*). Per evitare questo problema bisogna isolare le superfici della cella. Questo processo viene detto *isolamento elettrico di bordo*. Esistono vari modi per creare questo isolamento, tra cui:

PLASMA ETCHING - CHEMICAL ETCHING - LASER SCRIBING

9.1 Plasma Etching

In questo processo i wafer vengono manualmente impilati e piazzati all'interno di una camera simile ad una botte. Essi vengono poi ruotati all'interno di un plasma reattivo composto da una miscela di gas, creato eccitando dei composti al fluoro con microonde o tramite un campo a radio frequenze. In questo modo viene rimosso del materiale dai bordi esposti del wafer. L'isolamento di bordo tramite *plasma etching* è stato il processo dominante fino al 2007 per via dei costi relativamente bassi e per i soddisfacenti risultati.

9.2 Chemical Etching

L'utilizzo di un attacco chimico per formare l'isolamento di bordo è un procedimento abbastanza recente. In questo processo, i wafer vengono fatti passare orizzontalmente attraverso la superficie di una soluzione molto aggressiva composta da acido fluoridrico e acido nitrico, tramite l'uso di rulli. Il contatto con il bagno acido fa sì che venga attaccato il materiale PSG sui lati e sul retro delle celle, facendo molta attenzione a non versare i reagenti sulla zona d'emettitore dei wafer. L'attacco chimico è seguito da un processo di risciacquo con acqua deionizzata e di asciugatura, per prevenire ulteriori attacchi e per rimuovere le tracce dell'acido usato. L'installazione dell'impianto richiede prima di tutto un sistema per il trattamento dei rifiuti chimici.

9.3 Laser Scribing

L'utilizzo di una tecnica laser per effettuare l'isolamento di bordo fu proposto negli anni '80. All'epoca si conoscevano già i benefici di un processo laser ad alta velocità, che non prevedeva contatti col materiale sottoposto a trattamento. Ad ogni modo laser di grado industriale capaci di svolgere il compito richiesto non erano ancora disponibili. Oggigiorno però l'utilizzo di laser a livello industriale è possibile, grazie all'adozione di questi strumenti da parte delle industrie di semiconduttori per i processi produttivi del silicio (come l'incisione, la riduzione in blocchi, il taglio). Ciò ha portato la tecnologia laser ad essere attualmente quella maggiormente impiegata nell'industria fotovoltaica, nelle applicazioni riguardanti l'isolamento elettrico di bordo di una cella solare.

L'isolamento viene tipicamente raggiunto scavando un solco attorno al perimetro della cella solare, più vicino possibile al bordo della cella. Per raggiungere un risultato ottimale, la profondità del solco deve essere abbastanza grande da andare oltre lo strato dove è avvenuta la diffusione ionica. Tipiche dimensioni del solco sono 20-40 µm di larghezza e 10-20 µm di profondità.



Fig9.1 Nell'immagine si può notare come la regione drogata n⁺⁺ si estenda anche ai bordi della cella. La formazioni di solchi sulla superficie previene la formazione di correnti di shunt che possono cortocircuitare il fronte con il retro della cella.

Gli attuali sistemi utilizzano un *diode-pumped* solid-state (DPSS) *laser*, ossia un laser a stato solido in cui viene pompato un mezzo attivo, come un cristallo di ittrio e alluminio (YAG) drogato al neodimio, per mezzo di un laser a diodo (il quale utilizza

come mezzo attivo un semiconduttore). Questi laser riescono ad operare ad una lunghezza d'onda di 532 o 355 nm, molto inferiore a quella a 1064 nm utilizzata nei precedenti sistemi laser.





Come è possibile vedere in Fig9.2, utilizzando lunghezze d'onda più corte l'assorbimento nel silicio cristallino è quattro/cinque volte maggiore rispetto a quello relativo ad una lunghezza d'onda di 1064 nm. Questo permette incisioni altamente localizzate sulla superficie frontale, utilizzando per esempio un *Q-switched UV diodepumped solid state laser*, ossia un laser che produce brevi impulsi ad elevata intensità. Oltre ad una profondità di penetrazione inferiore, lunghezze d'onda nel campo UV permettono l'incisione di solchi più stretti, minimizzando le aree non attive (*dead area*) attorno ai bordi, in modo da massimizzare l'efficienza della cella solare. Un altro punto a favore dell'utilizzo di lunghezze d'onda inferiori riguarda la riduzione delle microfratture al di sotto della superficie, le quali possono seriamente compromettere la qualità del prodotto.



Fig9.3 Immagine al microscopio ottico di un'incisione laser, con relativo ingrandimento.

CAPITOLO 10

CARATTERISTICHE DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA

Le celle solari che entrano in commercio vengono prodotte secondo dimensioni standard. Considerando celle in silicio cristallino, le caratteristiche tipiche sono di seguito riportate:

CELLE IN SILICIO MONOCRISTALLINO:

- Spessore: 200 300 μm
- Dimensioni: 100x100 mm, 125x125 mm, 156x156 mm
- Colore: blu scuro nero
- Maggiore efficienza
- Maggiore sensibilità alla temperatura

CELLE IN SILICIO POLICRISTALLINO:

- Spessore: 230 350 μm
- Dimensioni: 125x125 mm, 156x156 mm, 210x210 mm
- Colore: blu
- Buona efficienza
- Minore sensibilità alla temperatura

Rispetto ad una cella in silicio monocristallino, che presenta una colorazione più o meno uniforme, una cella solare in silicio policristallino presenta varie tonalità tendenti al blu. Infatti, durante la fase di solidificazione, i cristalli si dispongono in modo casuale ed è per questo che la superficie presenta i caratteristici riflessi cangianti quando viene illuminata.



Fig10.1 a) Cella solare in silicio monocristallino. Il colore della cella tende al blu scuro o al nero. b) Cella in silicio policristallino, caratterizzata da riflessi cangianti tendenti al blu.

BIBLIOGRAFIA

1 Shravan Kumar Chunduri, "Diamonds – the cutting edge?", *Photon International*, Maggio 2011, 222 – 257.

2 Shravan Kumar Chunduri, "Diamond wire – the die has been cast", *Photon International*, Maggio 2011, 258-263

3 Joseph Berwind, "PV manufacturing materials: Technological and process-related options for cost reduction", *Photovoltaics International*, First Quarter February 2012, 36-49

4 Fabrice Coustier, Jean-Daniel Penot, Gerald Sanchez, Michel Ly, "Diamond wire sawing: State of the art and perspectives", *Photovoltaics International*, First Quarter February 2012, 60-65

5 Richard S. Muller, Theodore I. Kamins, Mansun Chan, *Device Electronics for Integrated Circuits*, Wiley, 2003

6 Shravan Kumar Chunduri, "Harvesting silicon the traditional way", *Photon International*, Aprile 2011, 170 – 177.

7 Ismail Kashkoush, David Jimenez, "Examining cost of ownership of crystalline-silicon solar-cell wet processing: texturization and cleaning ", *Photovoltaics International*, 2010, 81 – 90

8 Chetan Singh Solanki , *Solar Photovoltaics – Fundamentals, Technologies and Applications*, PHI, 2011

9 Dirk Holger Neuhaus, Adolf Munzer, "Industrial Silicon Wafer Solar Cells", Advances in OptoElectronics, Article ID 24521, 2007, 15 pages

10 Finlay Colville, "Laser scribing tools edge in front", *Global Solar Technologies*, Marzo 2009, 4 pages

11 Finlay Colville, "Laser support Emerging Solar Industry Needs", *Photonics Spectra*, 2008, 4 pages

SITOGRAFIA

- 1 www.photovoltaic-production.com
- 2 www.appliedmaterials.com
- 3 www.stephenson-associates-inc.com
- 4 www.newport.com
- 5 www.heliostechnology.com
- 6 www.profmartelli.com
- 7 www.itimarconi.ct.it
- 8 pveducation.org
- 9 www.museoenergia.it
- 10 www.icmontenero.it
- 11 www.rohmhaas.com
- 12 www.siliconfareast.com
- 13 www.dei.unipd.it/~gauss/Download/04_Doping-CIVEN_05.pdf
- 14 usr-lazio.artov.rm.cnr.it
- 15 www.lifesediportsil.eu
- 16 www.unife.it/scienze/astro-fisica/insegnamenti/ottica-applicata
- 17 www.xgroupspa.it