



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Formazione di pinholes tramite Pulsed Laser Melting per celle  
fotovoltaiche di c-Si ad alta efficienza

Relatore

Prof. Enrico Napolitani

Correlatore

Dr. Enrico Di Russo

Laureando

Giulio Bugarella

Anno Accademico 2023/2024



# Abstract

L'ottimizzazione della passivazione rappresenta una sfida cruciale per incrementare l'efficienza delle celle fotovoltaiche al silicio cristallino. Una soluzione promettente prevede l'impiego di un rivestimento di silicio policristallino (poly-Si) su un sottile (poco più di 2 nm) strato di ossido di silicio ( $\text{SiO}_2$ ), che funge da strato passivante e barriera di tunneling selettiva per le cariche. Tuttavia, per agevolare il trasporto dei portatori attraverso l'ossido, è necessario creare microfratture (pinholes) controllate. Questa tesi esplora la formazione di pinholes all'interfaccia c-Si/ $\text{SiO}_2$ /poly-Si mediante Pulsed Laser Melting (PLM), una tecnica di annealing laser ultra-rapido. Attraverso l'analisi di mappe morfologiche ottenute con microscopia a forza atomica (AFM), è stata studiata l'evoluzione dei fenomeni di liquefazione localizzata ai vertici delle piramidi della superficie texturizzata al variare di parametri come la densità di energia laser e il numero di impulsi. I risultati dimostrano la capacità di controllare con precisione l'area di fusione e l'abbassamento dei picchi delle piramidi, individuando così delle condizioni di processo in grado di portare alla formazione di pinholes per migliorare le prestazioni elettriche delle celle fotovoltaiche.

## Sommario

1. Introduzione.....	1
1.1 Funzionamento di una cella fotovoltaica .....	1
1.1.1 Perché il silicio? .....	1
1.1.2 Assorbimento dei fotoni ed effetto fotovoltaico .....	1
1.1.3 Giunzione p-n e generazione di un potenziale stabile .....	2
1.2 Tecnologie fotovoltaiche .....	3
1.2.1 Efficienza di una cella fotovoltaica.....	3
1.2.2 Soluzioni alla ricombinazione: passivazione e relative tecnologie .....	4
1.2.3 Conduzione attraverso l'ossido .....	5
1.3 Pinholes.....	6
1.3.1 Formazione dei pinholes.....	6
1.3.2 Pinholes su superfici texturizzate .....	8
1.3.3 Obiettivi della tesi .....	8
2. Materiali e metodi .....	9
2.1 Campione analizzato .....	9
2.2 Pulsed Laser Melting.....	10
2.3 AFM .....	13
3. Risultati .....	15
3.1 Mappe morfologiche.....	15
3.1.1 Presentazione delle mappe.....	15
3.1.2 Artefatti riscontrati .....	18
3.1.3 Evoluzione delle mappe al variare dell'ED .....	19
3.2 Studio dell'area sciolta.....	21
3.2.1 Energia critica di fusione .....	21
3.2.2 Area di liquefazione .....	22
3.2.3 Percentuale di area sciolta e area media sciolta complessiva .....	23
3.3 Peak drop.....	25
Conclusioni.....	31
Bibliografia .....	32

# 1. Introduzione

Nell'era digitale e dell'automazione, la domanda di energia cresce inesorabilmente. Parallelamente, l'urgenza di mitigare l'impatto ambientale delle fonti energetiche convenzionali si fa sempre più pressante, evidenziando la necessità di puntare su alternative sostenibili. In questo scenario, il fotovoltaico emerge come una delle tecnologie più promettenti e all'avanguardia per la produzione di energia pulita e rinnovabile, offrendo una risposta concreta alle sfide energetiche del nostro tempo.

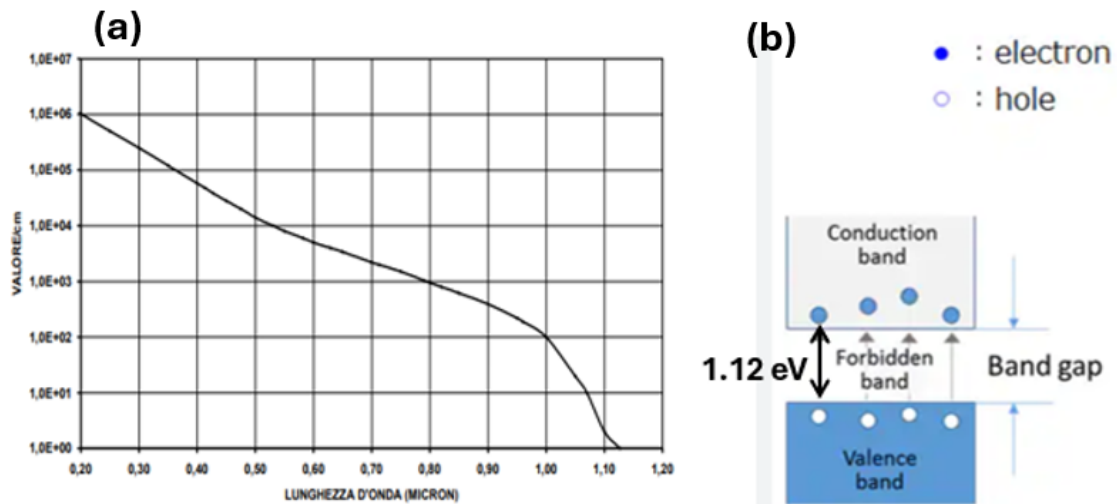
## 1.1 Funzionamento di una cella fotovoltaica

### 1.1.1 Perché il silicio?

Il mercato dei pannelli solari è oggi dominato dall'utilizzo del silicio (Si), materiale semiconduttore per eccellenza. Si stima che a livello globale oltre il 95% delle celle fotovoltaiche (le unità fondamentali dei pannelli fotovoltaici che trasformano la luce in energia) siano fabbricate su wafer di silicio cristallino (c-Si) [1]. Questa predominanza non è casuale: il silicio si distingue per la sua durabilità e stabilità; trattasi di un materiale non tossico e perciò non presenta rischi significativi di inquinamento o pericolo per la salute; il silicio è inoltre facilmente reperibile grazie alla sua abbondanza in natura; infine, i processi tecnologici su cui si basa la microelettronica sono stati ampiamente studiati e ottimizzati per questo materiale.

### 1.1.2 Assorbimento dei fotoni ed effetto fotovoltaico

Le celle fotovoltaiche sfruttano l'effetto fotovoltaico per convertire l'energia solare in elettricità. Questo processo avviene quando un fotone entra nella cella e viene assorbito dal materiale semiconduttore che la costituisce, nel nostro caso il silicio. L'energia del fotone viene così trasferita a un elettrone nella banda di valenza, provocandone l'eccitazione e il conseguente spostamento in banda di conduzione. È importante notare che questo fenomeno può verificarsi unicamente se l'energia del fotone è pari o maggiore rispetto al band gap del materiale che costituisce la cella. Il silicio presenta un band gap di circa 1,12 eV. Questa caratteristica determina la banda spettrale di radiazioni elettromagnetiche (EM) che i pannelli solari possono efficacemente convertire in energia. In particolare, i pannelli al silicio sono in grado di sfruttare le radiazioni con lunghezza d'onda compresa mediamente tra 300 nm e 1200 nm. Ciò è dovuto al fatto che le radiazioni con lunghezza d'onda inferiore a 300 nm vengono assorbite dal vetro protettivo del pannello prima di raggiungere la cella, mentre quelle superiori a 1200 nm non possiedono energia sufficiente per innescare l'effetto fotovoltaico (figura 1) [2].



**Figura 1. (a):** coefficiente d'assorbimento del silicio in funzione della lunghezza d'onda.  
**(b):** schema del band gap del silicio.

Nel momento in cui l'elettrone eccitato per effetto fotovoltaico viene promosso in banda di conduzione, si crea una coppia di portatori di carica: un elettrone libero (portatore negativo) e una lacuna (portatore positivo). Per generare una corrente elettrica non basta che gli elettroni acquistino energia: è fondamentale anche la presenza di un elevato campo elettrico all'interno della cella in grado di separare questi portatori. In assenza di questo campo, l'elettrone eccitato tenderebbe naturalmente a ricadere nella banda di valenza, dissipando l'energia acquisita e annullando la coppia elettrone-lacuna appena creata. Il campo elettrico interno alla cella svolge quindi un ruolo cruciale: permette all'elettrone di migrare verso un elettrodo di contatto, mentre spinge la lacuna (che si comporta come una carica positiva) in direzione dell'elettrodo opposto. Questo movimento ordinato di cariche è alla base della formazione di corrente elettrica nelle celle fotovoltaiche, trasformando efficacemente l'energia solare in elettricità utilizzabile.

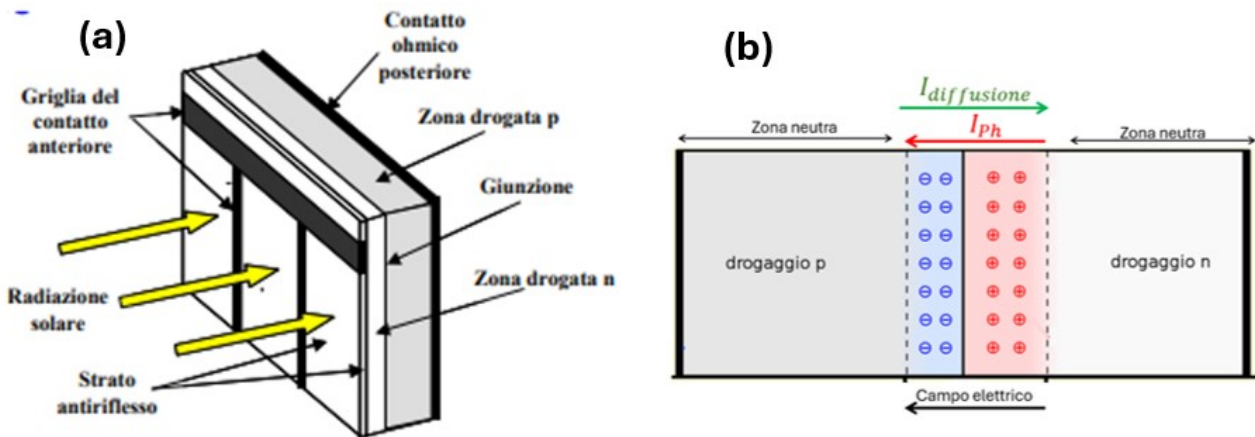
### 1.1.3 Giunzione p-n e generazione di un potenziale stabile

La creazione di un elevato campo elettrico all'interno della cella fotovoltaica si ottiene attraverso la formazione di una giunzione p-n. Per ottenere una giunzione è necessario drogare localmente il materiale semiconduttore. Il processo di drogaggio ha come finalità la sostituzione di atomi di silicio presenti nel reticolo cristallino con atomi di altri elementi (si dice in questo caso che gli atomi di drogante sono in posizioni sostituzionali). Il tipo di elemento utilizzato come drogante determina le caratteristiche elettriche del semiconduttore risultante:

1. Drogaggio di tipo p: Utilizzando elementi del III gruppo come il Boro (B) o il Gallio (Ga), si ottiene un semiconduttore "p-type", caratterizzato da un'abbondanza di lacune (cariche positive).
2. Drogaggio di tipo n: Impiegando elementi del V gruppo come il Fosforo (P), si crea un semiconduttore "n-type", dove ogni atomo di drogante introduce un elettrone in eccesso nella struttura cristallina.

Una giunzione p-n si forma quando un materiale di tipo p viene unito a uno di tipo n. Questo processo innesca un fenomeno di diffusione dei portatori di carica: le lacune dal materiale p-type migrano verso quello n-type, mentre gli elettroni in eccesso dal lato dove è presente un drogaggio di tipo n si spostano verso il lato dove è presente un drogaggio di tipo p. In corrispondenza della giunzione, la ricombinazione tra lacune ed elettroni porta alla formazione di una "zona di svuotamento", detta anche "*depletion zone*", dove si assiste alla formazione di un campo elettrico che svuota questa regione dalla presenza di portatori liberi [2].

Quando i fotoni vengono assorbiti vicino alla zona di svuotamento e creano coppie elettrone-lacuna per effetto fotovoltaico, tale campo elettrico spinge gli elettroni verso la zona N e le lacune verso la zona P, generando una fotocorrente ( $I_{ph}$ ) (figura 2.b) che permette la conversione dell'energia solare in energia elettrica utilizzabile. [3].



**Figura 2. (a):** Struttura di una cella fotovoltaica commerciale.  
**(b):** Schema delle correnti in una giunzione p-n.

## 1.2 Tecnologie fotovoltaiche

### 1.2.1 Efficienza di una cella fotovoltaica

L'efficienza di una cella fotovoltaica è definita come la percentuale di potenza elettrica che questa riesce a generare rispetto alla potenza solare incidente sulla superficie della cella stessa:

$$Efficienza = \frac{P_M}{P_I} \times 100$$

Per  $P_M$  si intende massima potenza generata (varia in funzione della resistenza esterna, esiste quindi un carico ottimale che massimizza la potenza)  $P_I$  è la potenza solare incidente sulla superficie attiva della cella [3].

La massima efficienza teorizzata per una cella fotovoltaica al silicio (a giunzione singola) è, secondo i calcoli più recenti, circa 33 % [4]. Questo traguardo ideale è difficilmente raggiungibile a causa di due motivi principali:

1. Gran parte della radiazione incidente non viene assorbita dalla cella. Ciò è dovuto in parte alla riflessione dei fotoni sulla superficie della cella stessa, in parte al fatto che la cella non riesce ad assorbire radiazione con lunghezza d'onda al di fuori dell'intervallo spettrale 300 - 1200 nm (come spiegato alla sezione 1.1.2). Per ridurre l'entità del fenomeno della riflessione dei fotoni, le soluzioni più impiegate sono l'applicazione di uno strato antiriflesso e la texturizzazione della superficie. Quest'ultima soluzione permette alla luce riflessa una prima volta sulle faccette della texturizzazione di essere reindirizzata verso l'interno della cella anziché venir dispersa verso l'ambiente.
2. La ricombinazione delle cariche è un ostacolo cruciale all'efficienza delle celle fotovoltaiche. Dopo la generazione di coppie elettrone-lacuna da parte dei fotoni, queste cariche dovrebbero essere efficientemente separate dal campo elettrico interno alla giunzione e raccolte in corrispondenza dei contatti elettrici. Tuttavia, spesso i portatori si ricombinano prima di essere raccolte dagli elettrodi della cella, riducendo la quantità di energia solare convertita in corrente elettrica disponibile all'utilizzo. Questo fenomeno rappresenta una sfida significativa per l'ottimizzazione dell'efficienza dei dispositivi fotovoltaici.

### 1.2.2 Soluzioni alla ricombinazione: passivazione e relative tecnologie

Il fenomeno di ricombinazione dei portatori si verifica principalmente in due aree chiave: la superficie del semiconduttore e le zone prossime ai contatti metallici. In queste zone, infatti, è presente il maggior numero di difetti e *dangling bonds* (legami chimici incompleti), i quali sono i maggiori centri di ricombinazione delle cariche, e quindi la principale causa di perdita di efficienza per la cella. Per contrastare questo fenomeno si ricorre a un processo chiamato passivazione. Questa tecnica consiste nel depositare uno o più strati sottili di materiali specifici, come il nitrato di silicio (SiN), l'ossido di silicio (SiO<sub>2</sub>) o l'ossido di alluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [5], sulla superficie del semiconduttore. Il materiale utilizzato per la passivazione deve essere stabile chimicamente, compatibile con il substrato da passivare, deve poter ricoprire uniformemente il substrato e non deve introdurre ulteriori difetti.

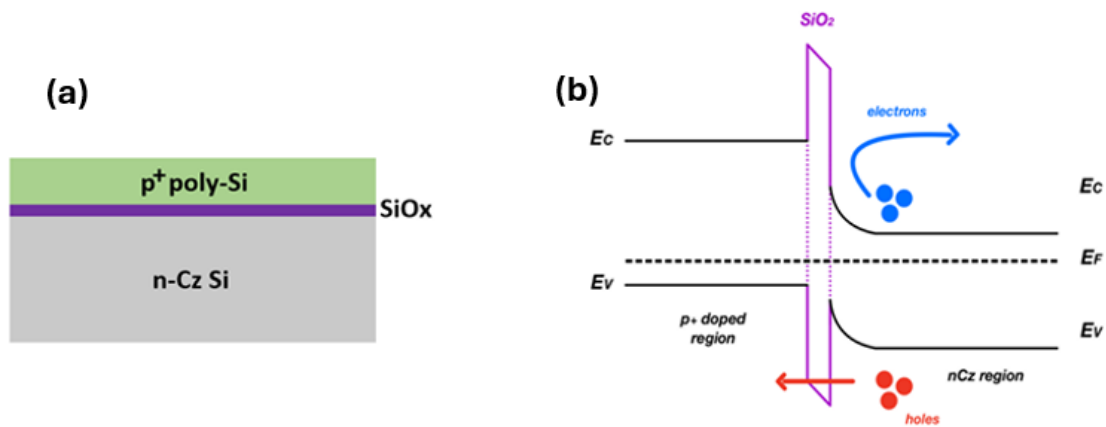
A seconda di come viene progettato lo strato passivante, si possono distinguere diverse soluzioni tecnologiche. Nell'ultimo decennio la tecnologia che ha preso il sopravvento, fino a raggiungere l'80% della produzione mondiale, è la PERC (*Passivated Emitter Rear Contact*). Questa tecnologia prevede la passivazione della faccia posteriore della cella, ma non risolve il problema della ricombinazione dei portatori al contatto metallico della faccia anteriore. Ciò comporta che l'efficienza massima della cella non supera il 22-23 % [6], un valore comunque ben maggiore rispetto a quello raggiunto da celle solari convenzionali di prima generazione, che avevano un'efficienza media del 15 - 17% [7].

Una delle soluzioni più promettenti per la passivazione selettiva dei portatori prevede il deposito di un sottile strato di materiale dielettrico (di spessore nanometrico), solitamente



ossido di silicio ( $\text{SiO}_2$ ), direttamente sulla superficie del c-Si, seguito dall'applicazione di un rivestimento in silicio policristallino (poly-Si) fortemente drogato. In questa configurazione, l'ossido svolge un duplice ruolo: da un lato passiva i difetti del c-Si, riducendo i centri di ricombinazione superficiali, e dall'altro funge da ossido di tunnel, permettendo il passaggio dei portatori maggioritari grazie all'effetto tunnel quantistico. Il forte drogaggio di tipo p del silicio policristallino, infatti, provoca un innalzamento delle bande di energia vicino all'interfaccia rispetto a quelle del c-Si (vedi figura 3.b). Questo fenomeno consente alle sole lacune presenti nel c-Si di attraversare l'ossido (nella direzione verso il poly-Si), mentre gli elettroni rimangono bloccati dal lato del c-Si e la loro probabilità di ricombinarsi viene ridotta. In questo modo l'ossido assume anche la funzione di barriera selettiva per le cariche.

Su questa idea si fondano le più recenti tecnologie TOPCon (*Tunneling Oxide Passivated Contact*) e POLO (*Polycrystalline Silicon on Oxide*) che hanno toccato picchi di efficienza al 26,3% [8], [9].



**Figura 3. (a):** interfaccia c-Si /  $\text{SiO}_2$  / Poly-Si di una cella POLO. **(b):** diagramma delle bande all'interfaccia.

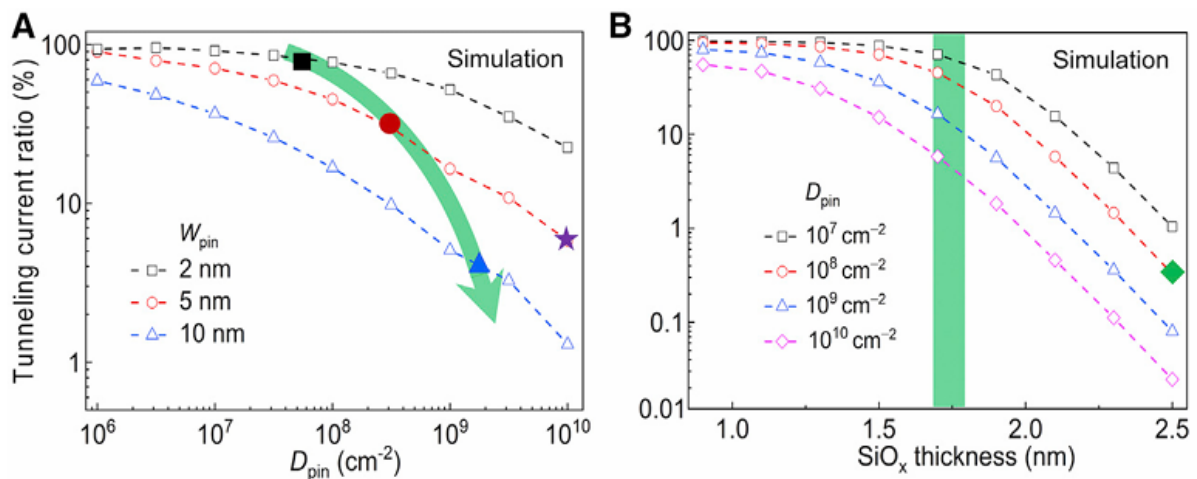
### 1.2.3 Conduzione attraverso l'ossido

La probabilità che una carica riesca ad attraversare il  $\text{SiO}_2$  per effetto tunnel decresce esponenzialmente all'aumentare dello spessore dell'ossido stesso. Per questo motivo, lo spessore del  $\text{SiO}_2$  è un parametro fondamentale per stabilire il meccanismo di trasporto adottato dalle cariche. Da una parte è preferibile avere ossidi sottili in modo da favorire il passaggio dei portatori maggioritari e quindi la raccolta della corrente fotovoltaica, dall'altra ossidi molto sottili consentono anche il passaggio dei portatori minoritari, responsabili della ricombinazione. Le celle TOPCon presentano uno strato di  $\text{SiO}_2$  inferiore a 2 nm, di conseguenza i portatori di carica riescono ad attraversarlo per effetto tunnel e vengono poi raccolti lungo la superficie dai contatti elettrici. Nella tecnologia POLO si sceglie di utilizzare uno strato di  $\text{SiO}_2$  leggermente più spesso (>2 nm) che garantisce quindi una passivazione migliore, ma a scapito di una minore corrente di tunnel dei portatori maggioritari. La conduzione in questo caso viene garantita provocando delle microfratture (*pinholes*) nel  $\text{SiO}_2$  tramite le quali i portatori di carica possono fluire verso i contatti metallici in maniera più

efficiente rispetto al meccanismo di tunneling, consentendo resistenze di contatto della cella più basse.

La distinzione tra i due meccanismi di trasporto è bene illustrata nei grafici in figura 4 [6]:

- la corrente condotta per effetto tunnel domina a densità superficiali di pinholes ( $D_{pin}$ ) minori di  $10^7 - 10^8$  pinholes per  $cm^2$ , tuttavia scende al 10% per  $D_{pin}$  dell'ordine di  $10^9$  pinholes su  $cm^2$  (figura 4.a);
- la conduzione *via tunneling* cala drasticamente all'aumentare dello spessore dell'ossido, in particolare tra 1,5 nm e 2,5 nm passa dal ~100 % al ~10 % (figura 4.b).



**Figura 4.** Percentuale di corrente che attraversa l'ossido per effetto tunnel in funzione della densità di pinholes (a) e dello spessore dell'ossido stesso (b).  $W_{pin}$  indica la dimensione dei pinholes,  $D_{pin}$  la densità superficiale di quest'ultimi.

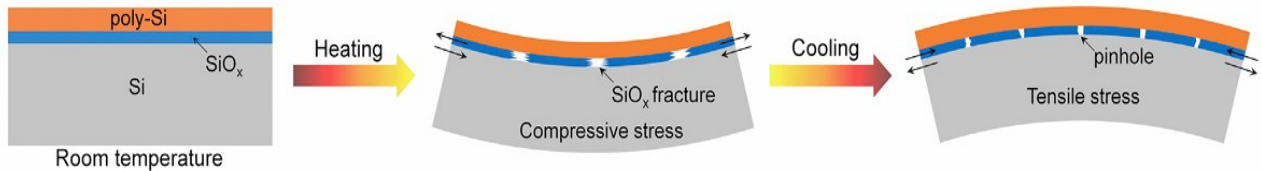
## 1.3 Pinholes

### 1.3.1 Formazione dei pinholes

I *pinholes* sono, come anticipato nella sezione 1.2.3, delle microfratture nell'ossido di silicio che rendono possibile il trasporto delle cariche attraverso quest'ultimo nel caso lo spessore sia troppo elevato (>2nm) per essere attraversato via tunneling. Per poter implementare su scala industriale una configurazione di tipo POLO è necessario comprendere il fenomeno che conduce alla formazione dei pinholes. I pinholes si possono formare in seguito a un annealing durante il quale la superficie del campione salga a temperature superiori a  $\sim 700^\circ C$ . Il principio fisico che causa la formazione dei pinholes è tuttavia ancora argomento di dibattito. Vi sono tre ipotesi che concorrono alla spiegazione di questo fenomeno:

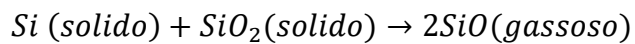
1. La causa principale di apertura di pinholes è determinata dalla differenza tra i coefficienti di espansione termica di c-Si,  $SiO_2$ , e Poly-Si. Come illustrato in figura 5, infatti, durante la fase di riscaldamento i differenti coefficienti (quello dell'ossido è circa 5 volte più piccolo rispetto a quelli del c-Si e del Poly-Si, rispettivamente  $\sim 0,5 \cdot 10^{-6} 1/C^\circ$  per il  $SiO_2$ ;  $\sim 2,7 \cdot 10^{-6} 1/C^\circ$  per il c-Si e poly-Si) portano ad un'espansione termica maggiore degli strati di silicio rispetto al  $SiO_2$ . I tre strati sono però a stretto contatto e

questo implica uno stress di compressione nel c-Si e Poly-Si, di trazione (stress tensile) nel SiO<sub>2</sub>. L'accumulo di tale stress nel sottile film di ossido ne provoca la rottura in più punti, originando i pinholes. Durante la fase di raffreddamento il fenomeno è simile ma a ruoli invertiti: il SiO<sub>2</sub> in questo caso sarà il materiale a contrarsi in minor misura, venendo sottoposto di conseguenza a uno stress compressivo dagli strati di silicio che causa la formazione di ulteriori pinholes.



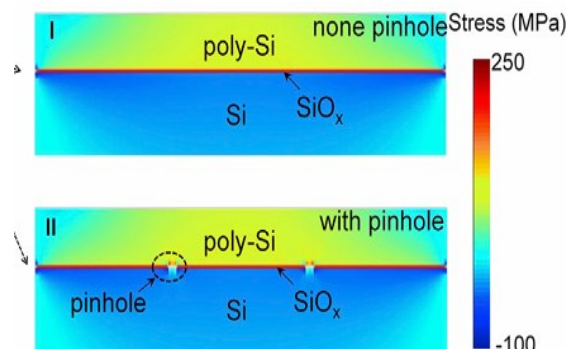
**Figura 5:** fasi di riscaldamento e raffreddamento del campione con conseguente formazione di pinholes.

2. Un ulteriore meccanismo ipotizzato in letteratura è dato dalla reazione:



Questa reazione, tuttavia, è possibile solo a temperature > 900°C, quando invece si può assistere alla formazione di pinholes anche a temperature minori di questa. Inoltre, questa reazione richiede un'interfaccia libera che permetta la liberazione del SiO gassoso, condizione che non è sempre soddisfatta. È per questo che questa ipotesi di formazione dei pinholes viene generalmente scartata dalla comunità scientifica, o comunque considerata come un meccanismo di formazione secondario [6].

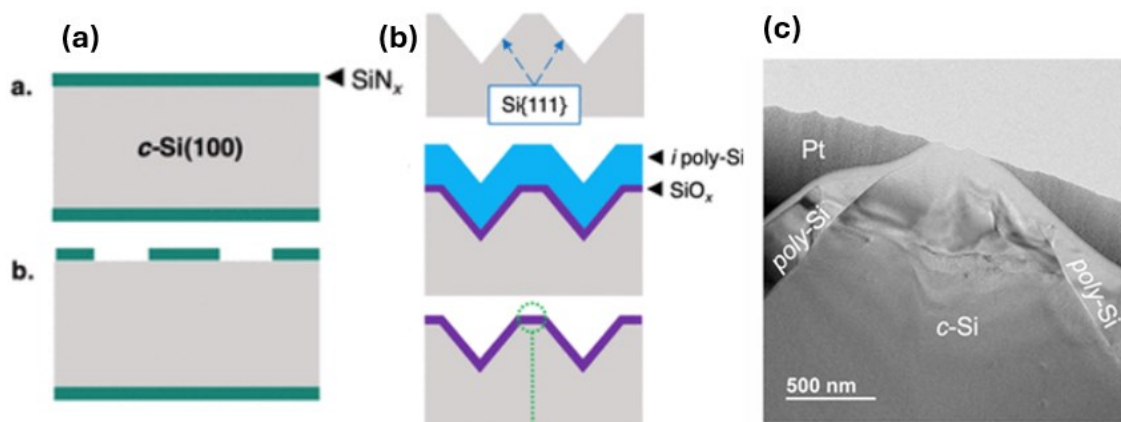
3. Un ultimo meccanismo è descritto dal modello di flusso viscoso, per cui lo stress compressivo sul piano del film di ossido all'interfaccia può essere parzialmente diminuito tramite rilassamento visco-elastico. Tale meccanismo viene favorito se il processo di annealing avviene ad alte temperature. Questo meccanismo è ritenuto anch'esso avere un ruolo secondario nella formazione dei pinholes [6].



**Figura 6:** simulazione dello stress all'interfaccia c-Si/SiO<sub>2</sub>/Poly-Si. La formazione di pinholes permette un rilassamento locale.

### 1.3.2 Pinholes su superfici texturizzate

Il campione oggetto di questa tesi presenta una superficie texturizzata con piramidi micrometriche. In una superficie texturizzata, i piani cristallini che il silicio espone allo strato di ossido non sono gli stessi del caso piano illustrato nelle figure 5 e 6. In particolare, in seguito al processo di *etching* chimico con cui è stata effettuata la texturizzazione del campione oggetto di questa tesi, il silicio espone all'ossido il piano cristallino <111>. Ciò influenza il fenomeno di formazione di pinholes. Il coefficiente di espansione termica nei cristalli, infatti, dipende dalla direzione del piano cristallino considerato: il piano <100> esposto all'ossido nel caso piano ha un coefficiente leggermente maggiore rispetto al piano <111> del caso texturizzato (rispettivamente  $\sim 2,7 \times 10^{-6}$  e  $\sim 2,5 \times 10^{-6}$  1/C°). Nonostante ciò, il meccanismo di espansione termica rimane valido come spiegazione per la formazione di pinholes. La variazione del coefficiente di espansione termica del c-Si e del Poly-Si in base al piano cristallino esposto, infatti, porterà unicamente a una diminuzione dello stress che l'ossido sperimenta durante le fasi di riscaldamento e raffreddamento illustrate nella sezione 1.3.1. Ciò condiziona in negativo il tasso di apertura di pinholes, ma non ne impedirà la formazione, in quanto il coefficiente di espansione termica del SiO<sub>2</sub> rimane comunque inferiore a quello dei materiali che lo circondano (c-Si e poly-Si).



**Figura 7. (a):** formazione di pinholes nel caso di superficie piana (piano cristallino esposto: <100>); **(b):** formazione di pinholes su superficie a texturizzazione piramidale (piano esposto: <111>); **(c):** immagine TEM di una piramide post laser annealing.

Il tipo di texturizzazione è fondamentale per stabilire le zone dove si originano pinholes. Per una superficie texturizzata con piramidi microscopiche (1-3  $\mu$ m), come quella del campione esaminato nel capitolo 3, i pinholes si formeranno essenzialmente sulle punte delle piramidi [11].

### 1.3.3 Obiettivi della tesi

Come illustrato nella sezione 1.3.1, il processo di annealing porta alla formazione di pinholes. Nel caso specifico di questa tesi si è esplorata la possibilità di sostituire l'annealing termico convenzionale mediante un annealing laser ultra-rapido (es. scala temporale dei ns),

investigando non solo il regime di *Pulsed Laser Annealing* (PLA), ma anche quello di *Pulsed Laser Melting* (PLM). Il PLM si distingue per la sua capacità di sottoporre la superficie del campione ad un rapidissimo riscaldamento fino ad indurre la liquefazione. Questa è seguita da un processo di raffreddamento e ri-solidificazione che avviene generalmente nell'arco temporale di poche decine/centinaia di nanosecondi. Ricerche precedenti condotte all'Università di Padova hanno già dimostrato la capacità di questo metodo di creare pinholes (figura 7.c) [12]. Si è osservato che processi PLM sono in grado di liquefare le punte delle piramidi, poiché in queste zone il calore fa più fatica a dissipare verso il substrato per questioni geometriche. La metodologia è estremamente promettente in quanto, a differenza dei trattamenti termici convenzionali, consente riscaldamenti localizzati, sia in profondità che lateralmente, garantisce generalmente drogaggi più elevati, e potrebbe inoltre garantire un controllo maggiore della formazione dei pinholes grazie alla natura della diffusione del calore sulla punta delle piramidi. L'obiettivo di questa tesi è studiare le conseguenze indotte dal laser processing sulla morfologia del campione in funzione dei parametri di processo, quali ad esempio la densità di energia (ED) ed il numero di impulsi laser applicati al campione.

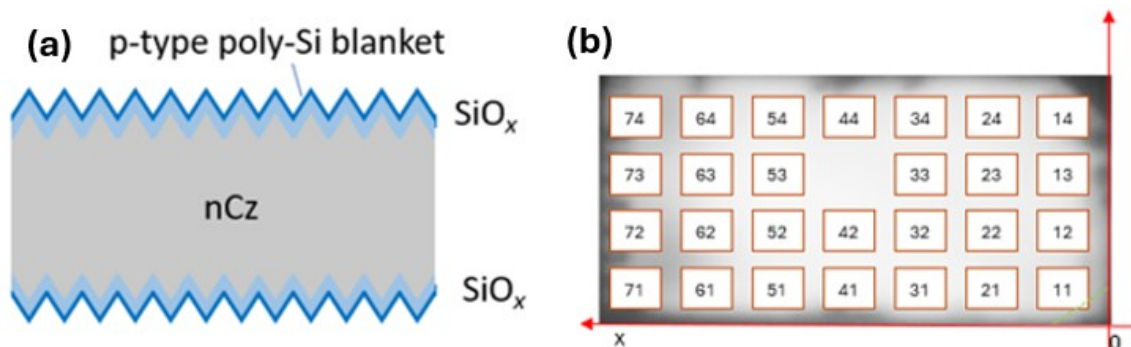
## 2. Materiali e metodi

### 2.1 Campione analizzato

Tutti i campioni studiati in questa tesi sono stati preparati da NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) per poi essere spediti a Padova per essere sottoposti al laser processing e quindi caratterizzati con tecniche avanzate. La produzione dei campioni è avvenuta attraverso le seguenti fasi che sono state eseguite su ambo le facce di un wafer commerciale n-type di c-Si:

1. Laser scribing per ritagliare i campioni 30 x 50mm;
2. Pulizia tramite: soluzione Piranha e RCA;
3. Texturizzazione della superficie tramite *etching* chimico;
4. Formazione dell'ossido di tunneling tramite ossidazione termica a 900° C per 9:30 minuti). Lo spessore dello strato di ossido nei campioni analizzati è ~2,3 nm.
5. Deposizione di silicio amorfo (a-Si) di tipo p;
6. Cristallizzazione del silicio amorfo depositato;
7. Processo di passivazione: questo consiste nel deposito di ossido di alluminio ( $Al_2O_3$ ) seguito da Forming Gas Annealing (FGA) per saturare i *dangling bonds*;
8. Rimozione dell' $Al_2O_3$  tramite HF.

Il risultato finale del processo appena descritto (set di campioni denominati Si280) è rappresentato da campioni che si presentano come riportato nello schema in figura 8. Di questi campioni fa parte il campione denominato Si280\_76, oggetto di studio in questa tesi.



**Figura 8:** Struttura del campione studiato (a) e disposizione degli spot sul campione stesso (b).

I processi di PLM implementati sul campione studiato in questa tesi sono stati appositamente realizzati con lo scopo di studiare i fenomeni di *melting* sulla superficie texturizzata delle celle in funzione della densità di energia (ED) e del numero di impulsi laser. Gli spot laser hanno tutti dimensione  $5,1 \times 5,1 \text{ mm}^2$  e sono stati effettuati seguendo lo schema illustrato nella figura 8.b. Uno spazio di 2 mm è stato mantenuto tra spot primi vicini. Al posto dello spot 43 è stata intenzionalmente lasciata una zona non sottoposta a PLM; per semplicità, in seguito ci si riferirà a questa zona con il termine “*outspot*”. La presenza di questa zona non processata è risultata indispensabile durante l’analisi morfologica effettuata per avere un termine di confronto rispetto alle zone sottoposte a PLM. L’ED associata ai vari spot laser è stata variata da  $100 \text{ mJ/cm}^2$  (spot 11) fino a  $600 \text{ mJ/cm}^2$  (spot 73 e 74). Inoltre, per ogni ED scelta sono stati realizzati due spot laser: uno processato con un singolo impulso; un secondo processato con 4 impulsi applicati consecutivamente. In figura 9 sono riassunte le ED applicate ad ogni spot laser.

1 impulso		4 impulsi	
spot	Target ED (mJ/cm <sup>2</sup> )	spot	Target ED (mJ/cm <sup>2</sup> )
12	150	11	100
14	200	13	150
22	250	21	200
24	300	23	250
32	325	31	300
34	350	33	325
42	400	41	350
51	425	44	400
53	450	52	425
61	475	54	450
63	500	62	475
71	550	64	500
73	600	72	550
		74	600

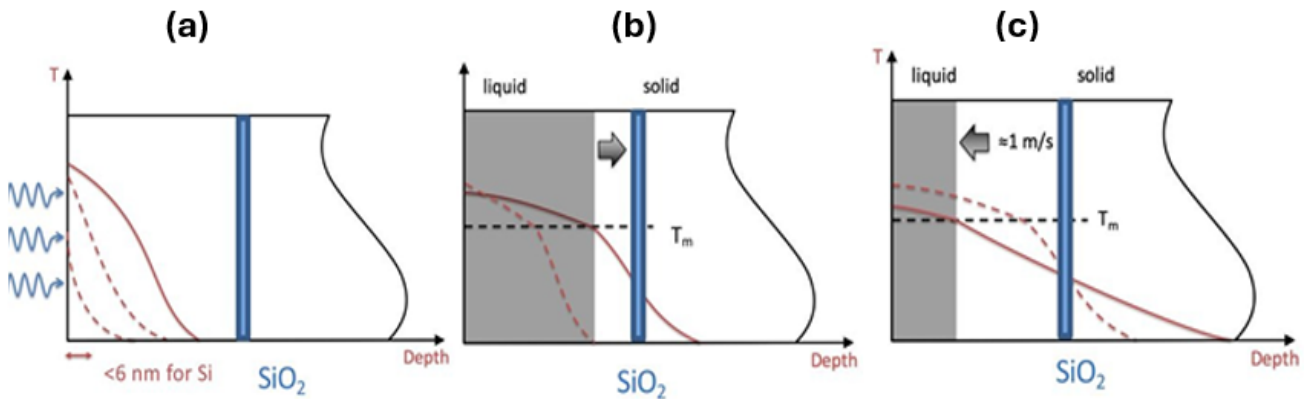
**Figura 9:** tabelle delle ED applicate per ogni spot (sinistra 1 impulso, destra 4 impulsi)

## 2.2 Pulsed Laser Melting

In questa tesi è stato impiegato il laser ad eccimeri COHERENT COMPex 201F (KrF), presente nei laboratori del DFA – Università di Padova. Questo laser genera impulsi aventi lunghezza



Durante la fase di diffusione del calore, se il materiale irraggiato raggiunge la soglia di fusione si ha la creazione di un'interfaccia liquido/ solido. Tale interfaccia avanza in profondità nel materiale fino a che l'energia assorbita non è più sufficiente alla fusione del materiale stesso. Si ha a questo punto la risolidificazione progressiva del materiale, con l'interfaccia liquido/ solido che si muove ora in verso opposto con velocità dell'ordine di 1-10 m/s. Le tre fasi sono rappresentate in figura 11.

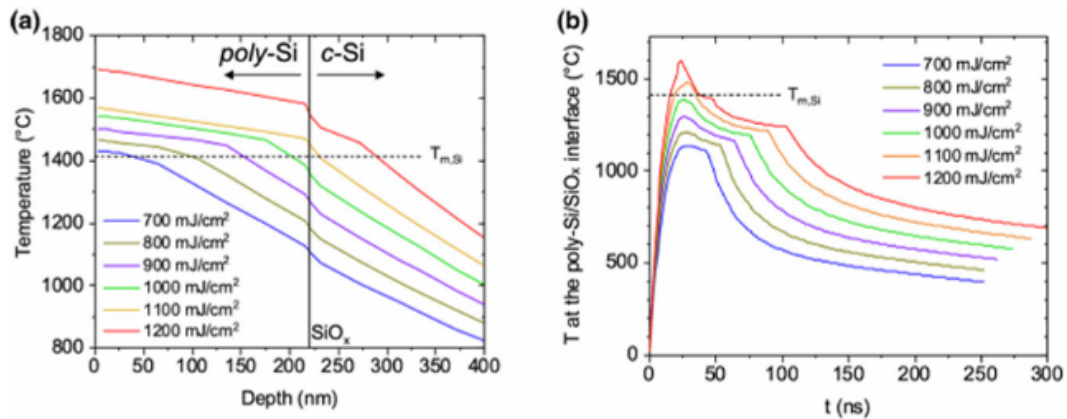


**Figura 11:** fasi di diffusione del calore (a), fusione (b) e risolidificazione (c). Il profilo della temperatura (in rosso) interseca la temperatura di fusione (in nero tratteggiato) all'interfaccia liquido-solido.

La temperatura all'interfaccia poly-Si / SiO<sub>2</sub> / c-Si può essere stimata grazie a delle simulazioni numeriche. Nella figura 12.a è rappresentata l'evoluzione della temperatura nell'istante in cui è raggiunta la massima profondità di scioglimento (*maximum melt depth-MMD*). In figura 12.b è invece rappresentata la variazione della temperatura in funzione del tempo al variare della densità di energia (ED) del laser [12]. Si può notare in figura 12.a che esiste una temperatura critica (tratteggiata in nero) al di sopra della quale si ha la fusione anche del c-Si. Questo risulta essere un problema, in quanto un processo a tale temperatura può compromettere l'ossido di tunneling. L'ED minima per cui si ha tale fenomeno è circa 1000 mJ/cm<sup>2</sup>.

Variando con attenzione l'ED applicata, tuttavia, si ha la possibilità di evitare la fusione del c-Si, localizzando il processo di *melting* allo spessore desiderato.



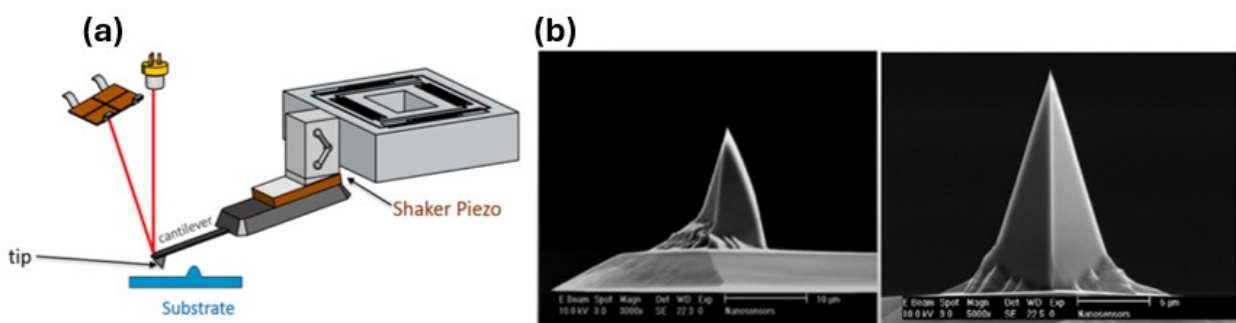


**Figura 12. (a):** Temperatura in funzione della profondità nell'istante in cui viene raggiunto il massimo scioglimento. **(b):** Temperatura all'interfaccia in funzione del tempo.

I grafici di figura 12 sono utili a mostrare l'efficacia del PLM in contesti come il nostro in cui è richiesta quindi una fusione estremamente localizzata. Si noti tuttavia che tali simulazioni sono riferiti a campioni che presentano una superficie piana. Per superfici texturizzate lo scioglimento indotto dal laser non sarà omogeneo su tutta la superficie, ma sarà localizzato nelle zone dove l'energia assorbita sarà più difficilmente dissipata verso il substrato, per esempio i vertici delle piramidi che costituiscono la texturizzazione delle celle fotovoltaiche.

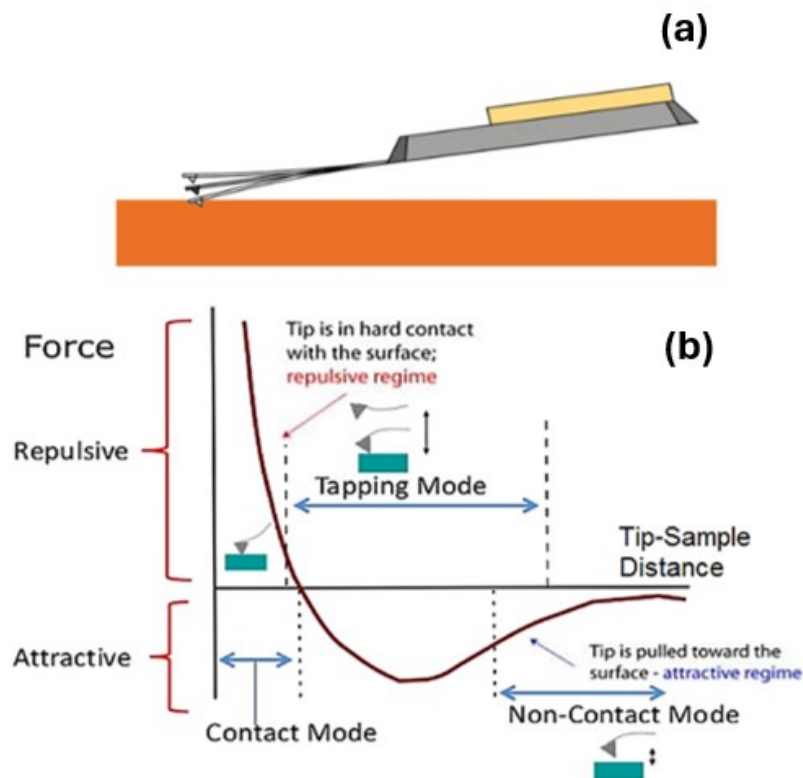
## 2.3 AFM

La morfologia dei campioni processati al laser è stata studiata mediante microscopia a forza atomica (AFM). Questa tecnica di caratterizzazione permette di ottenere mappe della superficie del campione con risoluzione verticale di alcune decine di picometri. L'AFM funziona tramite una sonda che, spostandosi sulla superficie del campione, interagisce con questa mediante le forze di van-der-Waals. Tale sonda (*probe*) è costituita da una sottile micro-leva (*cantilever*) che termina con una punta di dimensioni nanometriche (*tip*) in grado di profilare la superficie. I movimenti della micro-leva (deflessione e torsione) sono controllati da un raggio laser che punta su di essa, venendo infine riflesso su un *photodetector* costituito da quattro quadranti ed in grado di monitorare i movimenti di flessione/torsione del cantilever. I movimenti verticali della sonda sono possibili grazie ad un *piezo-scanner*, mentre nel piano orizzontale ciò è possibile grazie ad un *flexure-based electromagnetic XY-scanner*.



**Figura 13. (a):** Schema riportante le componenti fondamentali di un AFM. **(b):** Vista laterale e frontale della punta adoperata (PPP-NCHR).

Esistono due modalità principali di utilizzo dell'AFM che si differenziano per il tipo di interazione che avviene tra la punta e la superficie. Queste sono dette *contact mode* e *semi-contact mode*, rispettivamente. Nella prima modalità, detta *contact mode*, la sonda si muove lungo la superficie mantenendosi in costante contatto con questa. Tuttavia, a causa dell'attrito dinamico che si instaura tra punta e il campione possono verificarsi danni sia alla superficie del campione, che soprattutto alla punta stessa. Tale problematica è particolarmente sentita in campioni che presentano una spiccata rugosità, come risulta nei campioni texturizzati oggetto di questa tesi. Per questo, si è deciso di utilizzare la seconda modalità, detta *semi-contact mode* (o *tapping mode*). In questa modalità la sonda viene fatta oscillare vicino alla propria frequenza di risonanza tramite un *piezo-shaker* (fig. 14.a). Si arriva così ad instaurare un'interazione con la superficie soltanto nel momento in cui la punta inverte la propria direzione di oscillazione in prossimità della superficie del campione. Tale interazione, che può essere di tipo attrattivo o repulsivo (fig. 14.b), modifica l'ampiezza di oscillazione del *cantilever* che viene usata dall'AFM come parametro di *feedback*. Al fine di acquisire una mappa di morfologia, durante una scansione l'AFM modifica l'altezza della sonda agendo sul piezo-z in modo tale che l'ampiezza di oscillazione del cantilever rimanga costante. In queste condizioni, tali movimenti del piezo-z corrisponderanno con le variazioni di quota della superficie del campione, permettendo così di ricostruire una mappa in morfologia [13].



**Figura 14. (a):** Oscillazione del cantilever. **(b):** Grafico del tipo di forza che si instaura tra campione e tip dell'AFM in base alla modalità utilizzata.

L'AFM utilizzato in questa tesi è un FlexAFM della Nanosurf, equipaggiato con una punta PPP-NCHR [14] (*force constant*: 42 N/m; *resonance frequency* 330 kHz; *tip radius* < 7nm).

Nel software di controllo dell'AFM sono stati impostati i seguenti parametri di scansione:

- *Time per line* = 4 - 5 s
- *Points per line* = 512;
- *Setpoint* tra il 78 – 82 %;
- *I-Gain* = 4500 – 5000;
- *Free vibration amplitude* = 500 mV;

La dimensione delle scansioni è impostata a 10 x 10  $\mu\text{m}^2$ . L'output della scansione è un file *Gwyddion* dal quale sono disponibili le mappe *forward* e *backward* di altezza z, ampiezza e fase.

## 3. Risultati

L'analisi delle mappe morfologiche acquisite con l'AFM in funzione delle diverse condizioni di processo (ED, numero di impulsi) si è articolata in due parti:

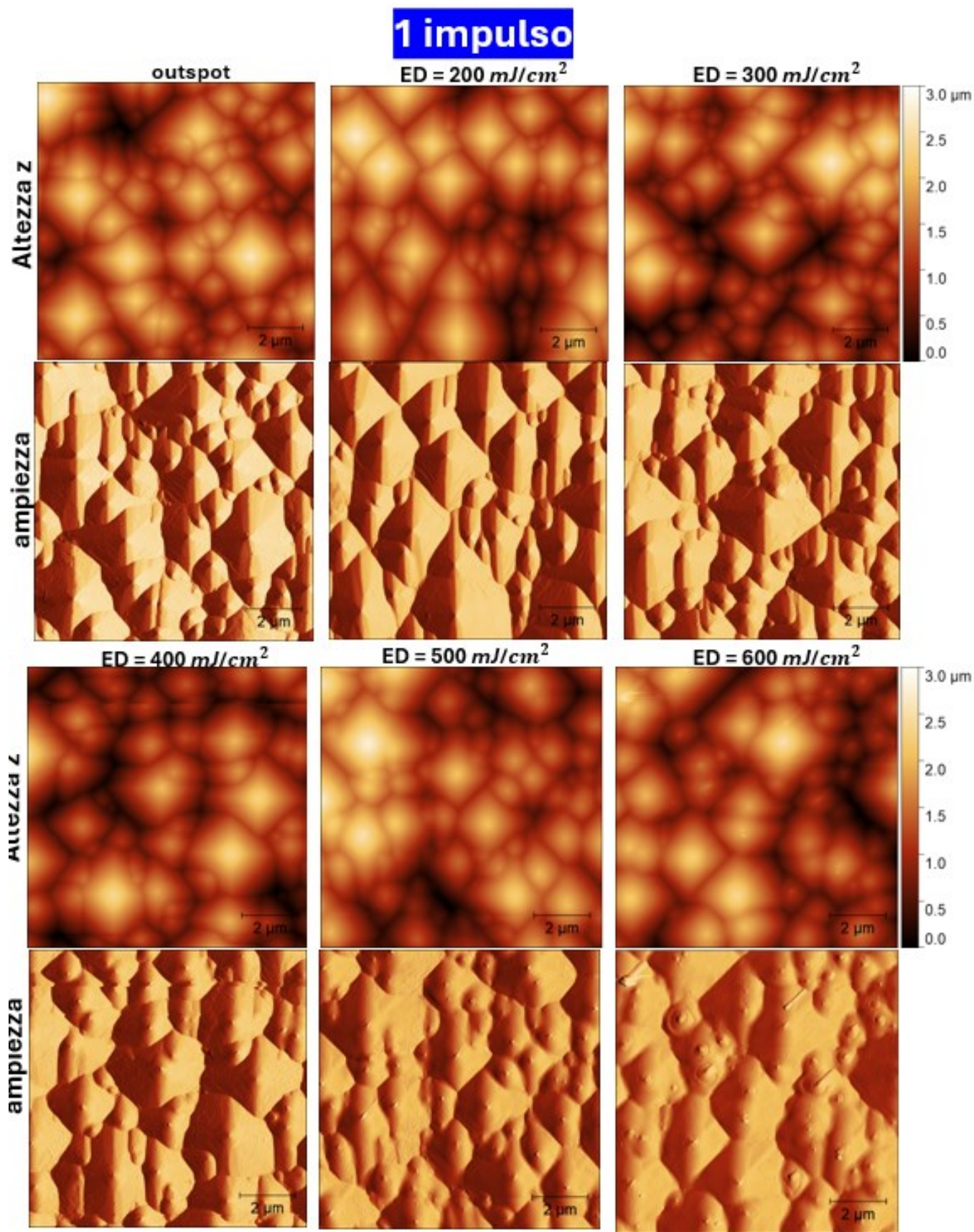
- i. Studio delle variazioni della morfologia della superficie del campione a seguito del laser processing
- ii. Studio della variazione in altezza dell'apice delle piramidi (*peak drop*) a seguito della liquefazione indotta dal laser;

### 3.1 Mappe morfologiche

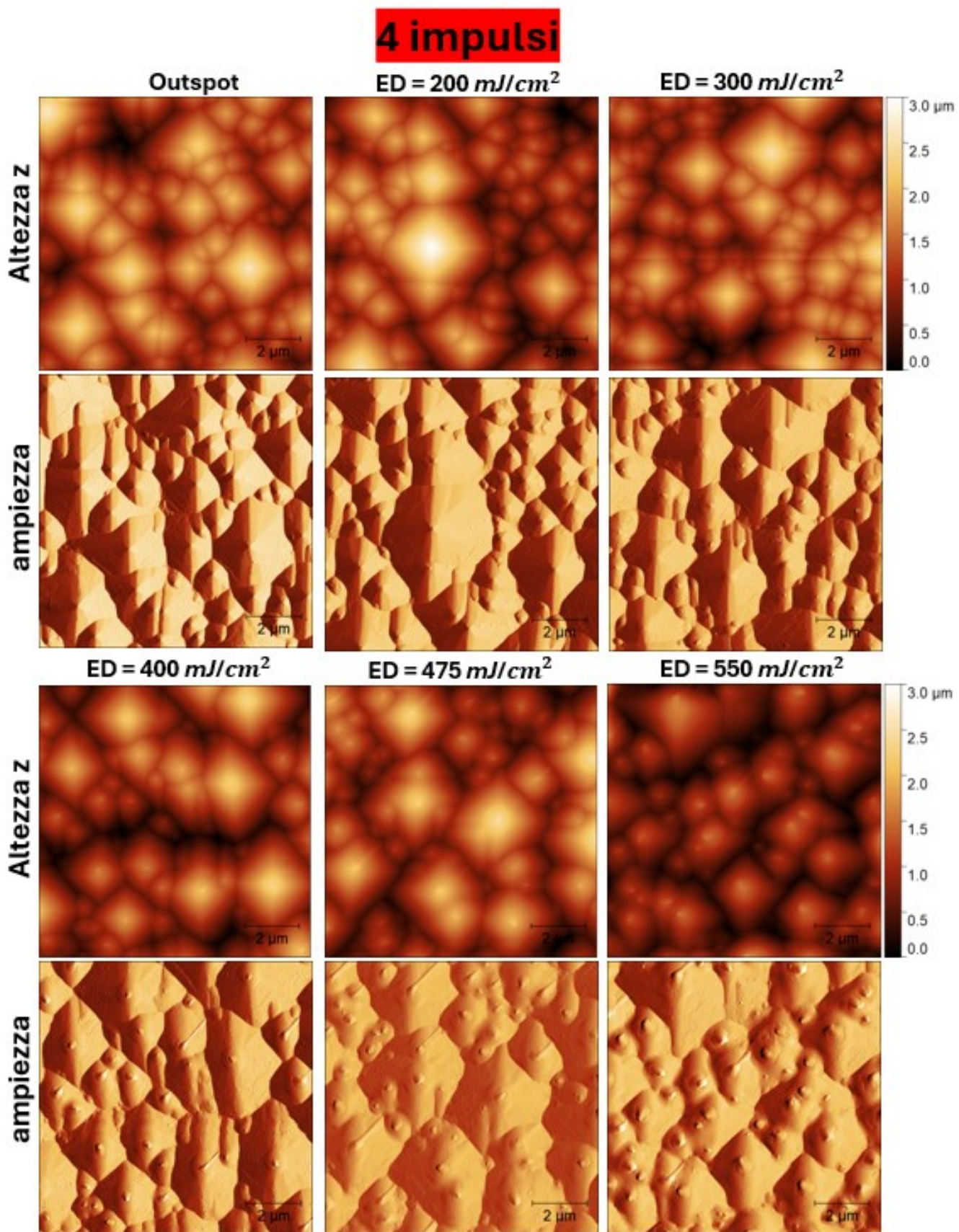
#### 3.1.1 Presentazione delle mappe

Al fine di studiare le variazioni della morfologia del campione sono state considerate sia le mappe di morfologia (mappe di altezza misurata), che quelle del segnale di ampiezza utilizzato come segnale di errore per il feedback dell'AFM. In particolare, queste ultime presentano un contrasto qualitativamente simile alla derivata delle mappe di altezza calcolata lungo le linee di scansione. Il vantaggio di quest'ultima rappresentazione è che permette di visualizzare con maggior contrasto eventuali variazioni di morfologia. Per tale ragione, in questa tesi le mappe di altezza e di ampiezza verranno sempre presentate in coppia.

In figura 15 sono riportate le mappe di morfologia e ampiezza di campioni processati con 1 impulso, incluso un campione non sottoposto a *laser processing* (outspot).



**Figura 15:** Mappe acquisite tramite AFM degli spot sottoposti a 1 impulso in ordine di ED crescente. Ad ogni mappa dell'asse z (sopra) è associata la relativa mappa dell'ampiezza (sotto).

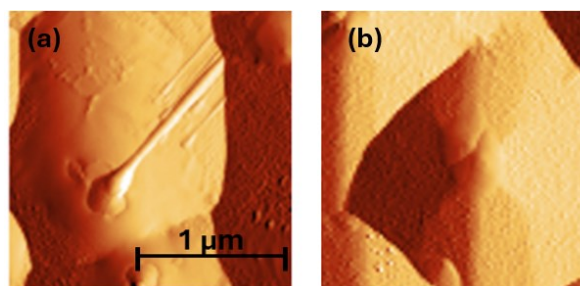


**Figura 16:** Mappe acquisite tramite AFM degli spot sottoposti a 4 impulsi in ordine di ED crescente. Ad ogni mappa dell'asse z (sopra) è associata la relativa mappa dell'ampiezza (sotto).

### 3.1.2 Artefatti riscontrati

Durante l'acquisizione delle immagini AFM, sono stati osservati alcuni artefatti di scansione, principalmente attribuibili al danneggiamento delle sonde AFM causato dall'attrito o da micro-collisioni con la superficie del campione. Un artefatto si manifesta come una struttura visibile nelle mappe AFM che non corrisponde a una reale caratteristica riscontrabile nella superficie del campione mappato. Generalmente, gli artefatti derivanti dagli effetti di convoluzione tra la forma della punta e le strutture presenti sul campione sono facilmente identificabili. Questi si distinguono per la riproduzione di forme identiche in svariati punti delle mappe AFM, un fenomeno che tipicamente non è atteso e non riflette la topografia attesa della superficie esaminata. Tali artefatti possono gravemente compromettere l'accuratezza dell'analisi e richiedono un'attenta valutazione durante l'interpretazione dei dati. Per mitigare questi effetti, è fondamentale l'ottimizzazione dei parametri di scansione e la sostituzione eventuali sonde danneggiate. Gli artefatti riscontrati in questo lavoro sono stati essenzialmente di due tipi:

1. Presenza di punte multiple in corrispondenza dell'apice delle piramidi (figura 17.b), zone dove gli effetti di convoluzione punta-campione sono maggiormente amplificati. Un esempio di questo artefatto è stato osservato nella mappa di un campione processato con 4 impulsi ed  $ED = 200 \text{ mJ/cm}^2$ . Ciò potrebbe essere provocato da sporcizia accumulata sulla punta della sonda, oppure da un danneggiamento della punta stessa che ha portato alla formazione di una doppia punta. La punta delle sonde per AFM è infatti un elemento estremamente fragile (raggio della punta  $< 7 \text{ nm}$ ). Per questo motivo, la scansione di superfici che presentano forti variazioni morfologiche (es.: le piramidi della texturizzazione studiate in questa tesi) può essere causa di rotture parziali, o danneggiamenti della punta. Tale problema può essere prevenuto impostando adeguati parametri di scansione, o in caso di danneggiamento della punta mediante il cambio della sonda stessa.
2. Presenza di un rilievo orientato a  $45^\circ$  dietro le punte delle piramidi (figura 17.a). L'origine di questo artefatto è incerta. L'improvviso cambio di quota dato dalla presenza della punta di c-Si e l'angolo molto elevato che formano le faccette della piramide potrebbe impedire alla punta dell'AFM di arrivare a toccare la superficie della piramide nelle regioni immediatamente dietro al vertice di queste. In tal caso l'AFM rivelerebbe in maniera errata che la punta è in contatto con il campione, mentre in realtà è il cantilever ad interagire con il vertice delle piramidi. Ciò porta ad una misura della quota Z maggiore rispetto a quella reale.

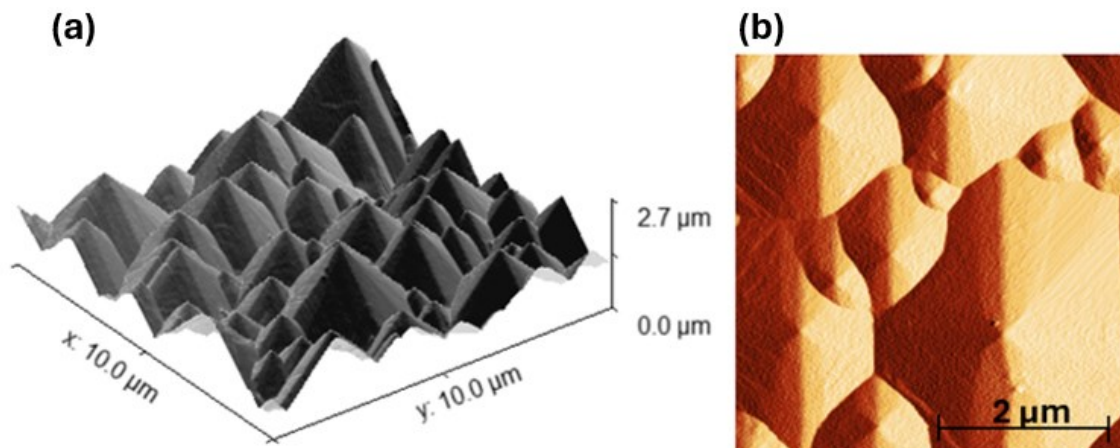


**Figura 17:** (a) artefatto di scansione costituito da linee orientate a  $45^\circ$ . Il campione è stato processato con 4 impulsi ed  $ED = 400 \text{ mJ/cm}^2$ ; (b) formazione di punte multiple in corrispondenza dell'apice delle piramidi della texturizzazione. Il campione è stato qui processato con 4 impulsi ed  $ED = 200 \text{ mJ/cm}^2$ .

### 3.1.3 Evoluzione delle mappe al variare dell'ED

L'analisi delle mappe si è dapprima concentrata sulle variazioni di morfologia che avvengono nelle regioni in corrispondenza dei vertici delle piramidi a seguito dei processi laser. Ciò perché i primi effetti di liquefazione indotti dall'assorbimento del laser si osservano proprio in corrispondenza di questi vertici, essendo la dissipazione del calore verso il substrato maggiormente limitata in prossimità di queste zone. Al variare della densità di energia (ED) e del numero degli impulsi del laser, si sono osservati i seguenti regimi riconducibili a specifici fenomeni di variazione di morfologia:

- Nel campione non processato (outspot) le piramidi sono disposte in maniera del tutto casuale e presentano altezze variabili e con picchi che mediamente non superano i 2,5 – 3  $\mu\text{m}$  rispetto la minima quota z misurata dall'AFM. In figura 18 è riportata una mappa di morfologia 3D ed un dettaglio di una mappa di ampiezza 2D in corrispondenza dei vertici di alcune piramidi.

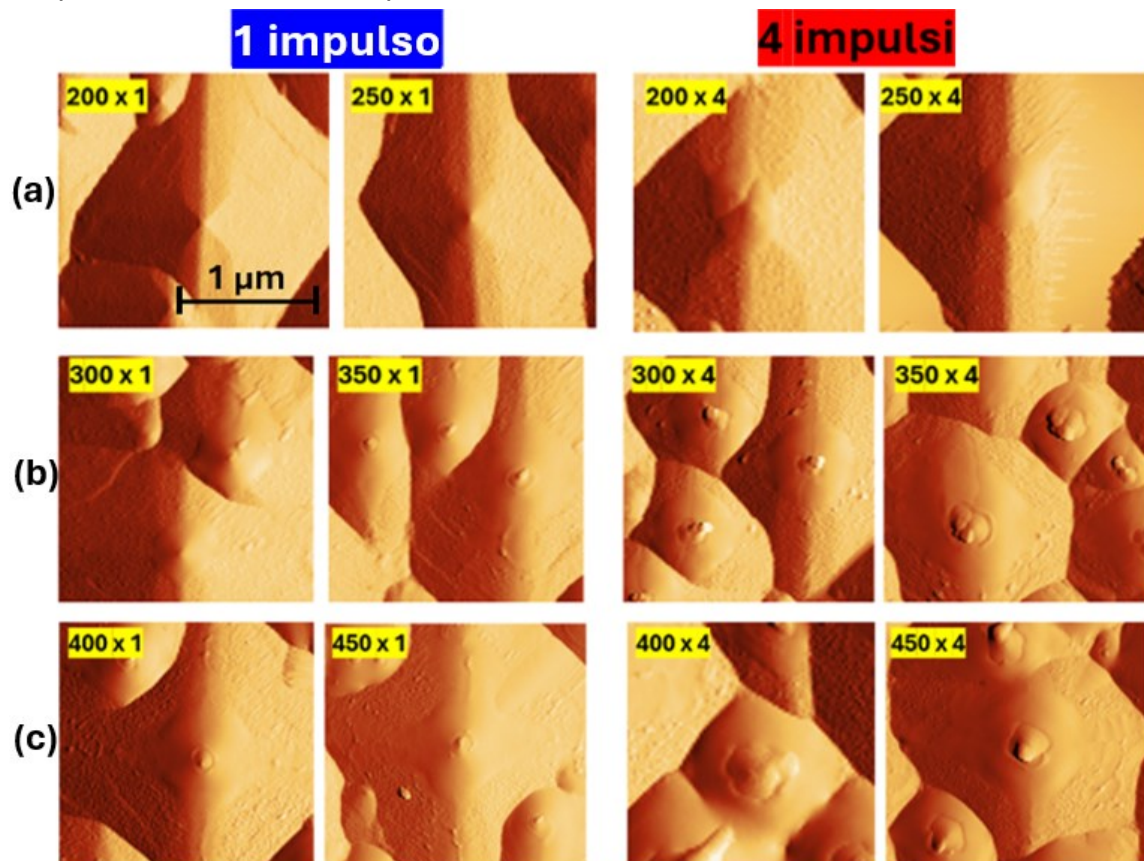


**Figura 18:** (a) Mappa 3D della morfologia del campione outspot; (b) zoom del dettaglio dei vertici di alcune piramidi sulla mappa di ampiezza.

- Nel campione processato con un singolo impulso ed  $ED = 200 \text{ mJ/cm}^2$  non è evidente alcun segno di modifica della morfologia dei vertici delle piramidi. La fusione dei vertici di queste a seguito di un singolo impulso si osserva a partire da  $ED = 250 \text{ mJ/cm}^2$  (figura 19.a). Nella mappa acquisita per un campione processato con 4 impulsi ad  $ED = 200 \text{ mJ/cm}^2$  si nota invece lo scioglimento dei vertici delle piramidi su circa il 90% di quest'ultime. Mediamente si osserva come si sciogla un'area pari a  $0,13 \mu\text{m}^2$ , da confrontarsi con un area media delle piramidi di  $\sim 2 \mu\text{m}^2$ . Questo fenomeno suggerisce che, per tali condizioni di processo, potrebbe avvenire il fenomeno di apertura dei *pinholes* (vedi paragrafo 1.3).
- I campioni processati con  $ED = 300 \text{ mJ/cm}^2$  presentano piramidi dove il vertice ha chiaramente subito un processo di liquefazione (area media:  $0,25 \mu\text{m}^2$  per 1 impulso;  $0,40 \mu\text{m}^2$  per 4 impulsi). Inoltre, più del 50% delle piramidi presenti nei campioni processati con 4 impulsi mostra una protuberanza in corrispondenza del vertice della piramide che però non fuoriesce dalla sagoma limite di una piramide non liquefatta,

come sarà discusso nel paragrafo 3.3 (fig. 19.b). Si potrebbe ipotizzare che questa punta sia parte del substrato di c-Si che emerge in seguito allo scioglimento dei due strati superiori (poly-Si/SiO<sub>2</sub>).

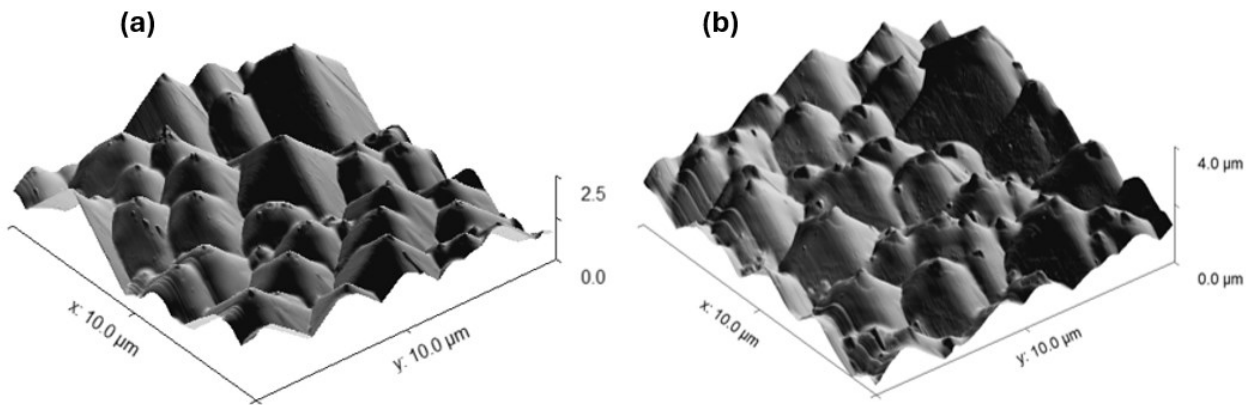
- Quando si raggiunge una ED pari a 400 mJ/cm<sup>2</sup>, alcune delle piramidi di dimensioni inferiori (area minore di ~0,5 μm<sup>2</sup>) presentano l'intera superficie completamente sciolta. Ciò è particolarmente evidente nei campioni processati con 4 impulsi (fig. 19.c). Inoltre, nelle piramidi più grandi la fusione è osservata non solo in corrispondenza dei vertici, ma anche lungo gli spigoli delle piramidi: in queste zone, infatti, la dissipazione del calore verso il substrato potrebbe essere meno efficiente che sulle faccette laterali, e ciò potrebbe favorire una liquefazione localizzata.



**Figura 19.** Dettagli di vertici di piramidi processate con un singolo impulso (sinistra) e 4 impulsi (destra) per densità di energia (ED) pari a (dall'alto): **(a)** 200 - 250 mJ/cm<sup>2</sup>; **(b)** 300 - 350 mJ/cm<sup>2</sup>; **(c)** 400 - 450 mJ/cm<sup>2</sup>.

- Per densità di energia superiori ai 400 mJ/cm<sup>2</sup> la percentuale di superficie sciolta si avvicina velocemente alla totalità dell'area della cella fotovoltaica. Ad ED = 550 mJ/cm<sup>2</sup> oltre il 90% delle superficie è completamente sciolto, sia per i campioni processati con un impulso, che per quelli processati con quattro. Inoltre, dalle immagini in 3D (vedi figura 20) si nota come le punte che si ipotizza siano riconducibili al silicio cristallino del substrato emergono chiaramente dalla zona liquefatta. Queste sono decisamente più visibili nei campioni processati con 4 impulsi, dove la cima delle piramidi appare maggiormente modificata. Ciò verrà discusso nella sezione 3.3, in cui viene studiata la modifica del profilo del vertice delle piramidi a seguito del processo di liquefazione.





**Figura 20:** visuale in 3D degli spot processati con  $ED = 550 \text{ mJ/cm}^2$  per 1 impulso (a) e 4 impulsi (b).

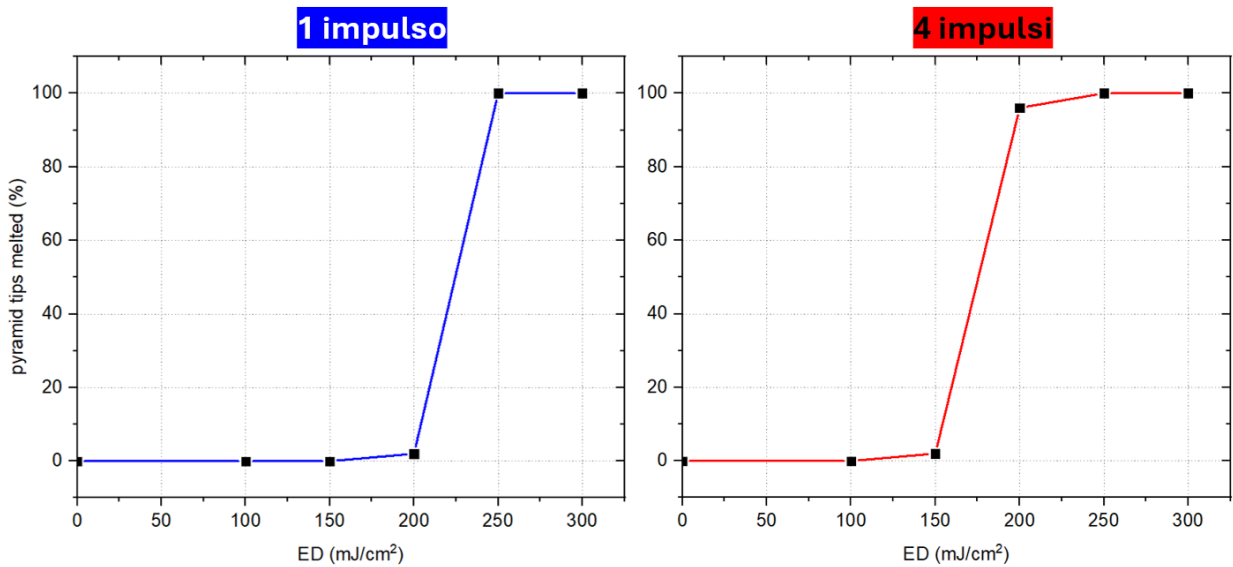
## 3.2 Studio dell'area sciolta

Questa sezione si articola in tre parti: nella sezione 3.2.1 si mostra qual è l'energia di soglia a cui inizia lo scioglimento delle punte delle piramidi; nella sezione 3.2.2 si studia l'area media sciolta per piramide, considerando piramidi il cui scioglimento non è limitato dalla presenza di altre piramidi prime vicine, ovvero piramidi il cui scioglimento non arriva a toccare la base di piramidi prime vicine; nella sezione 3.2.3 si studia la percentuale di area sciolta per ogni scansione e l'area media sciolta, prendendo però in considerazione tutte le piramidi.

Innanzitutto, si presti attenzione al fatto che i valori delle aree riportate in questa sezione siano da intendersi come i valori delle proiezioni delle superfici delle piramidi sul piano. Essendo infatti il campione texturizzato, questo possiede un'area superficiale maggiore rispetto ai  $100 \mu\text{m}^2$  che caratterizzano le aree scansionate all'AFM. Per passare dai valori di area proiettata all'area effettiva è sufficiente moltiplicare le aree proiettate per una costante che dipende dall'inclinazione delle facce delle piramidi (questa è sempre  $\sim 55^\circ$ ). Tale costante risulta essere  $\sim 1,92$ . Tuttavia, una semplice conversione tra area effettiva e area proiettata risulta essere possibile soltanto in campioni dove gli effetti di liquefazione non modificano la forma delle facce delle piramidi.

### 3.2.1 Energia critica di fusione

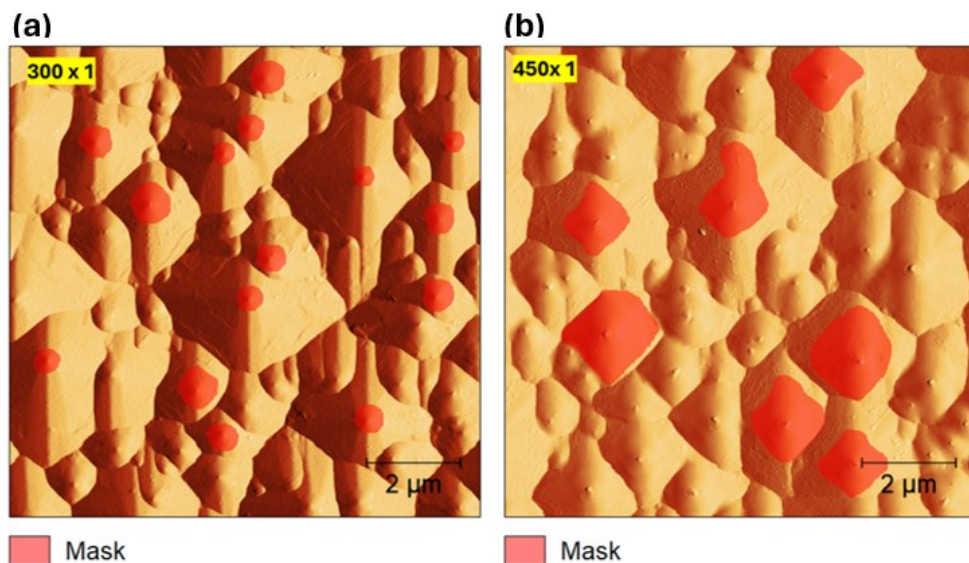
Come anticipato nella sezione 3.1.3, esiste una densità di energia critica alla quale si comincia ad osservare il fenomeno di liquefazione delle punte delle piramidi. Quando si supera questa ED critica, tutte le piramidi mostrano segni di liquefazione. In figura 21 è presentata la percentuale di piramidi con il vertice liquefatto riscontrata al variare dell'ED dei processi laser. L'ED critica è compresa tra  $200 - 250 \text{ mJ/cm}^2$  se viene applicato un solo impulso, tra  $150 - 200 \text{ mJ/cm}^2$  se vengono applicati 4 impulsi. Al di sopra di tale energia, il 100% delle piramidi presenta segni visibili di liquefazione in corrispondenza delle punte.



**Figura 21:** percentuale delle piramidi con picchi liquefatti in funzione dell'ED applicata.

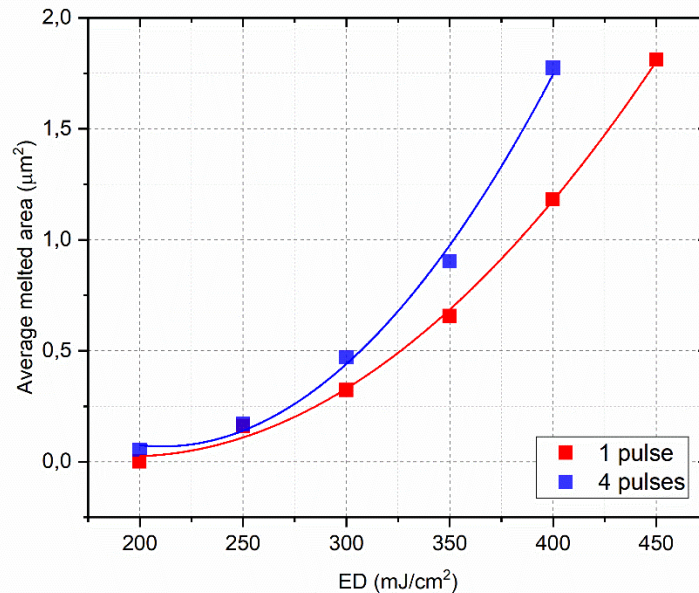
### 3.2.2 Area di liquefazione

L'analisi delle piramidi il cui scioglimento non è limitato dalla presenza di piramidi prime vicine è stata utile a comprendere la relazione tra la densità di energia del processo laser e l'area di scioglimento osservata. Per ricavare le aree dove si è riscontrata la liquefazione è stata sfruttata la funzione "mask" del software *Gwyddion* [15]. Come si osserva in fig. 22.a, in campioni processati con ED minori di 350 mJ/cm<sup>2</sup>, le aree dove si hanno segni di liquefazione presentano una forma quasi circolare, con centro il vertice di una piramide. Come illustrato nell'esempio di figura 22.b (ED = 450 mJ/cm<sup>2</sup>), per ED oltre i 350-400 mJ/cm<sup>2</sup> sono state selezionate non più di 10 piramidi per spot. Questo è dovuto al fatto che il numero di piramidi il cui scioglimento non è limitato da altre piramidi sopra queste densità di energia risulta gradualmente sempre più basso, a causa della liquefazione più estesa.



**Figura 22:** maschere delle aree sciolte applicate con il software *Gwyddion*.

Per ogni ED ed al variare del numero di impulsi laser è stata infine calcolata la media di tali aree. Il risultato è mostrato in figura 23. Si può notare come i dati seguano un perfetto andamento quadratico se lo scioglimento delle piramidi non è limitato dalla presenza di piramidi adiacenti. Ciò porta a concludere che il raggio dell'area coinvolta nella liquefazione abbia dipendenza lineare dalla densità di energia utilizzata per i processi laser.

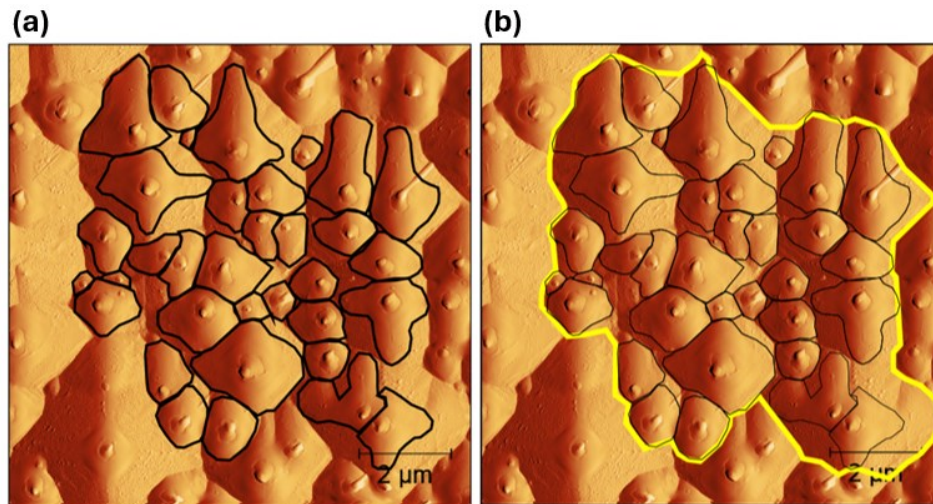


**Figura 23.** Grafico dell'area media liquefatta per piramide. Per il calcolo, sono state considerate solo piramidi il cui scioglimento non è limitato dalla presenza di piramidi prime vicine. Le linee continue rappresentano i fit quadratici dei dati sperimentali raccolti.

### 3.2.3 Percentuale di area sciolta e area media sciolta complessiva

In questa sezione viene stimata l'area media liquefatta per piramide calcolata per tutte le piramidi presenti all'interno della scansione eseguita all'AFM, fatta eccezione di quelle piramidi che appaiono intersecare i bordi delle immagini AFM, e che pertanto non sono state mappate in modo completo. Tali piramidi non verranno quindi considerate per il processo di analisi dati. Le piramidi non vengono invece distinte in base alla dimensione o al fatto che la loro liquefazione sia limitata dalla presenza di piramidi prime vicine. Per calcolare l'area delle superfici è stato utilizzato il software *ImageJ* [16], seguendo i passaggi:

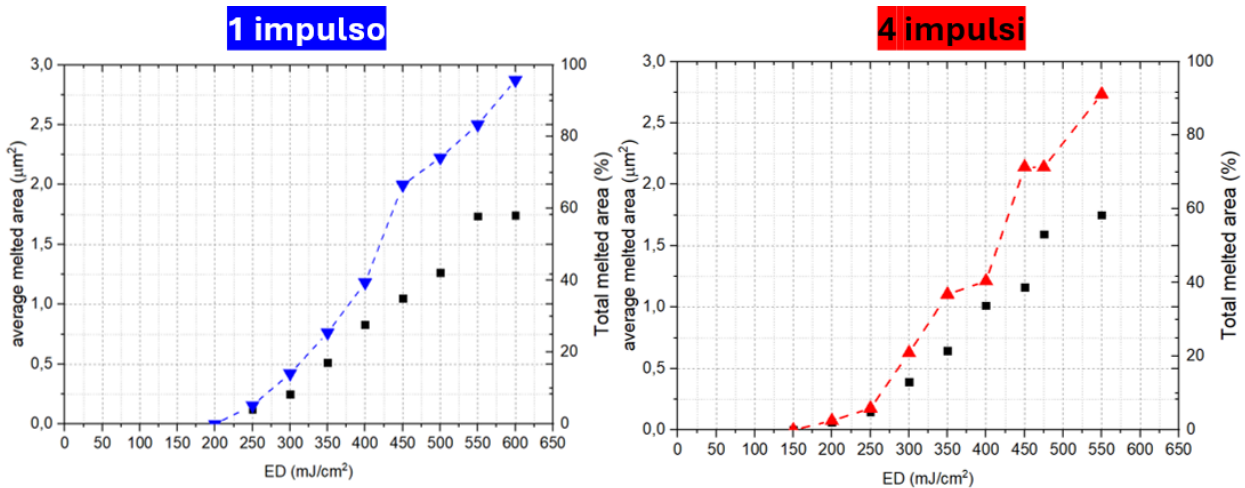
1. Per ogni ED sono state selezionate nella mappa dell'ampiezza tutte le zone che sono coinvolte dalla liquefazione (figura 24.a). Il numero di aree selezionate è compreso generalmente tra 25 e 40, in base al numero di piramidi presenti nelle immagini AFM;
2. Successivamente, è stata misurata la superficie totale delle piramidi che sono state considerate nell'operazione precedentemente descritta (figura 24.b). Questo dato è fondamentale per avere una stima della percentuale di area delle celle fotovoltaiche liquefatta dai processi laser.



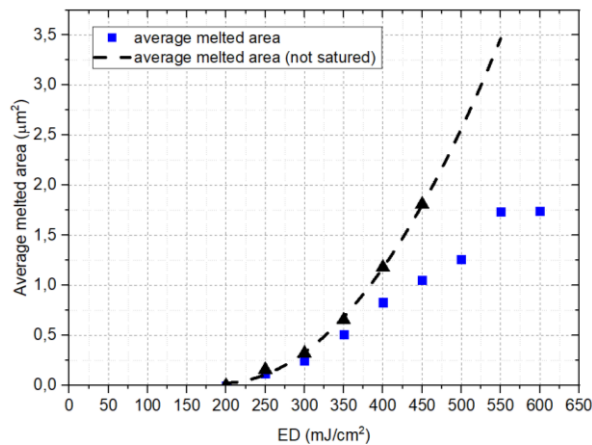
**Figura 24:** (a): Selezione di tutte le aree sciolte (passaggio 1). (b): Selezione dell'area complessiva delle piramidi considerate al punto 1 (passaggio 2).

Tale procedimento è stato implementato per campioni processati a diverse ED, sia con 1 che con 4 impulsi laser. Più nel dettaglio, sono stati studiati solo i campioni processati con ED uguali o superiori a quelle per le quali sono visibili evidenti segni di fusione. Tali energie di soglia sono:  $ED = 250 \text{ mJ/cm}^2$  per campioni processati con un singolo impulso;  $ED = 200 \text{ mJ/cm}^2$  per campioni processati con 4 impulsi. I risultati sono mostrati in figura 25. L'area media liquefatta (rappresentata dai quadrati neri) presenta una crescita quadratica fino ad  $ED = 300 \text{ mJ/cm}^2$  (figura 26), rispettando il modello ricavato nella sezione 3.2.2. Per ED superiori a  $300 \text{ mJ/cm}^2$ , invece, il modello quadratico non è più valido e la crescita dell'area liquefatta diventa lineare. Ciò è valido fino a  $ED = 500 - 550 \text{ mJ/cm}^2$ : in corrispondenza di queste energie di processo l'area media sciolta si stabilizza attorno a  $1,5-2 \mu\text{m}^2$ , valore che corrisponde all'area media delle piramidi. Inoltre, la percentuale di area liquefatta è prossima al 100% dell'area della cella fotovoltaica per ED superiori a  $600 \text{ mJ/cm}^2$ .

Questi andamenti richiederanno certamente ulteriori approfondimenti e saranno da tenere in considerazione per l'ottimizzazione del processo. La figura 21 mostra chiaramente che il processo di liquefazione delle punte è un processo a soglia, chiaramente individuata. La figura 23 mostra che oltre la soglia, l'area liquefatta, ovvero l'area attraverso cui presumibilmente potrà avvenire un efficiente trasporto di carica, aumenta quadraticamente con la densità di energia del laser. Il range di processo di poco oltre la soglia appare quindi assai promettente, caratterizzato dalla totalità delle piramidi dotate di pinhole, la cui area è facilmente tunabile variando la densità di energia. Inoltre, in questo regime, secondo la figura 27, la frazione di area che non viene liquefatta, e che quindi presumibilmente potrebbe garantire una passivazione efficace, rimane molto elevata, superiore al 90%.



**Figura 25:** Grafico dell'area media sciolta per piramide (rappresentata dai quadrati neri) in funzione dell'ED. Tratteggiata in blu (per 1 impulso) e in rosso (per 4 impulsi) è rappresentata la percentuale di area sciolta rispetto all'area totale considerata.

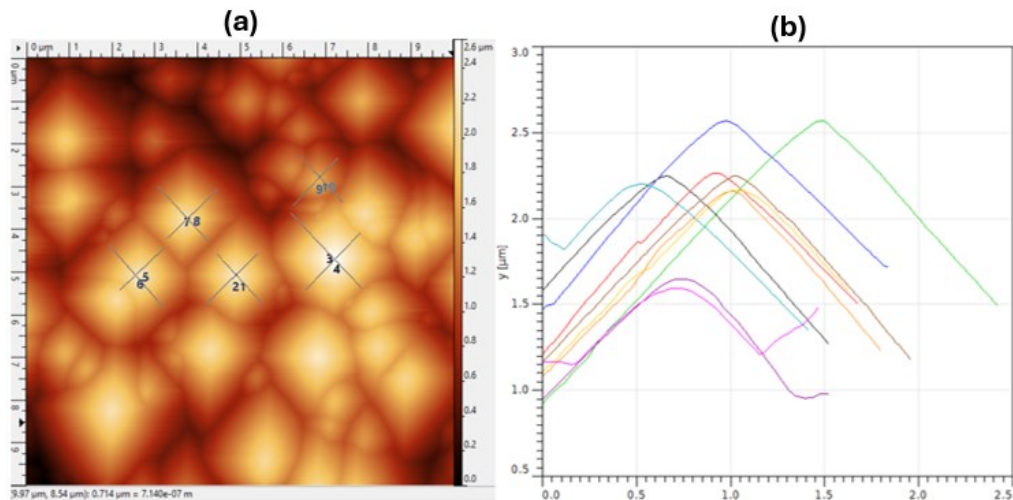


**Figura 26.** Paragone tra area sciolta media per tutte le piramidi (blu) e il modello quadratico (in nero) di area sciolta media se lo scioglimento non è limitato da piramidi prime vicine. I dati sono riferiti ai campioni processati con 1 impulso.

### 3.3 Peak drop

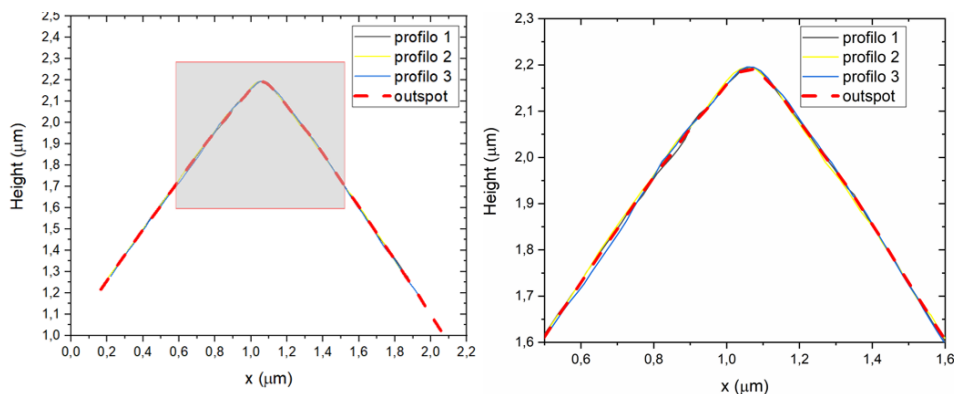
In questa sezione viene esplorata la variazione in altezza dei picchi delle piramidi in seguito al processo di PLM. Le piramidi all'interno di una scansione presentano quote diverse tra loro, comprese mediamente tra 0 e 3 μm (con lo zero riferito al punto a quota più bassa della scansione). Per questo motivo, per comparare le variazioni di altezza dovute ad una modifica della punta delle piramidi è stato sfruttato il fatto che tutte queste presentano una base sempre identica. La forma della punta varia invece in base all'ED applicata durante il processo di PLM, oltre che ad altri parametri quali l'altezza assoluta della piramide e il numero di piramidi di dimensioni maggiori presenti intorno ad essa. L'analisi dati riportata in questa sezione non tiene conto dell'altezza assoluta delle piramidi e del numero di piramidi, ma tuttavia sono state selezionate solo piramidi di altezza compresa mediamente tra 1,5 e 2,5 μm (ovvero piramidi di dimensioni maggiori, generalmente più distanziate da piramidi prime vicine). L'analisi si è svolta attraverso le seguenti fasi:

1. Per ogni spot sono state selezionate 5 piramidi di altezza media-alta (1,5 - 2,5  $\mu\text{m}$ );
2. Sono stati acquisiti due profili per ogni piramide selezionata, in direzioni ortogonali tra loro. Tutti i profili sono stati presi lungo le faccette delle piramidi (esempio figura 27.a).



**Figura 27. (a):** Acquisizione dei profili sulla mappa della morfologia; **(b):** profili estratti non allineati.

I profili estratti (figura 27.b) sono stati quindi allineati tramite traslazioni verticali e orizzontali al profilo medio delle piramidi presenti nella zona outspot. Quest'ultimo è stato ottenuto allineando tra di loro tre profili di piramidi non sottoposte a PLM, calcolando così il profilo medio tramite il software *Origin*. L'operazione di allineamento è risultata realizzabile in quanto i profili presentano facce aventi sempre la stessa inclinazione, ovviamente ad esclusione delle regioni in prossimità del picco, dove si osserva la liquefazione. Affinché la procedura di allineamento fosse affidabile, si è prestata particolare attenzione al fatto che le basi delle piramidi coincidessero.



**Figura 28:** 3 profili di piramidi dell'outspot allineati, con relativo zoom. In rosso tratteggiato è rappresentato il profilo medio, che è stato utilizzato come termine di paragone per l'allineamento dei profili dei vari spot.

3. Per ogni set di profili allineati è stata calcolata anche la media mediante il software *Origin*.

Nelle immagini 29 e 30 viene presentato il risultato dell'allineamento dei profili estratti dalle mappe AFM. Oltre a riportare 5 profili, ogni grafico mostra anche il profilo medio (linea rossa tratteggiata) e il profilo medio dell'outspot (linea nera). È importante ricordare che le altezze indicate riportate non sono altezze assolute, a causa dell'operazione di traslazione avvenuta.

# 1 impulso

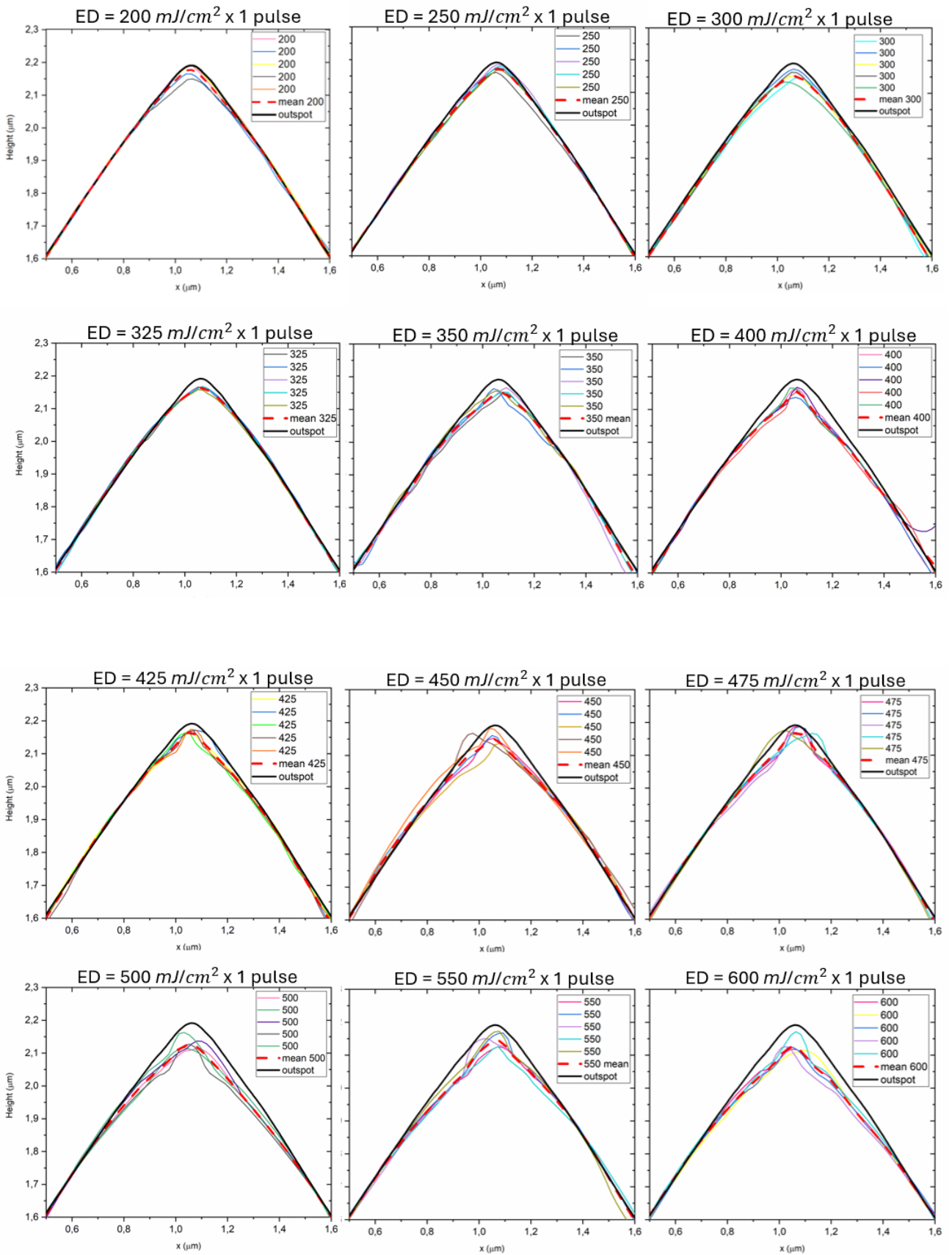


Figura 29: profili di piramidi per campioni sottoposti a 1 impulso.

# 4 impulsi

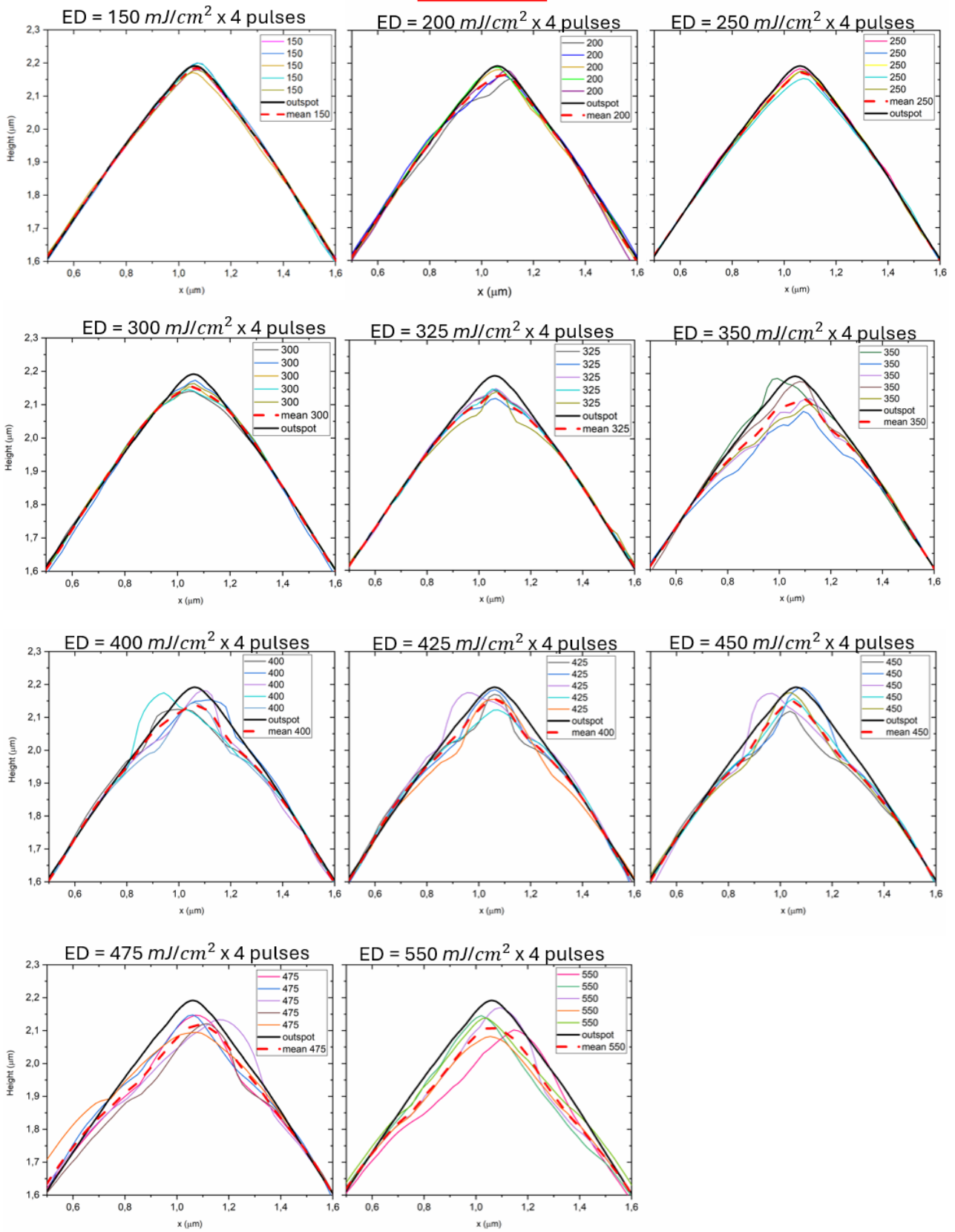
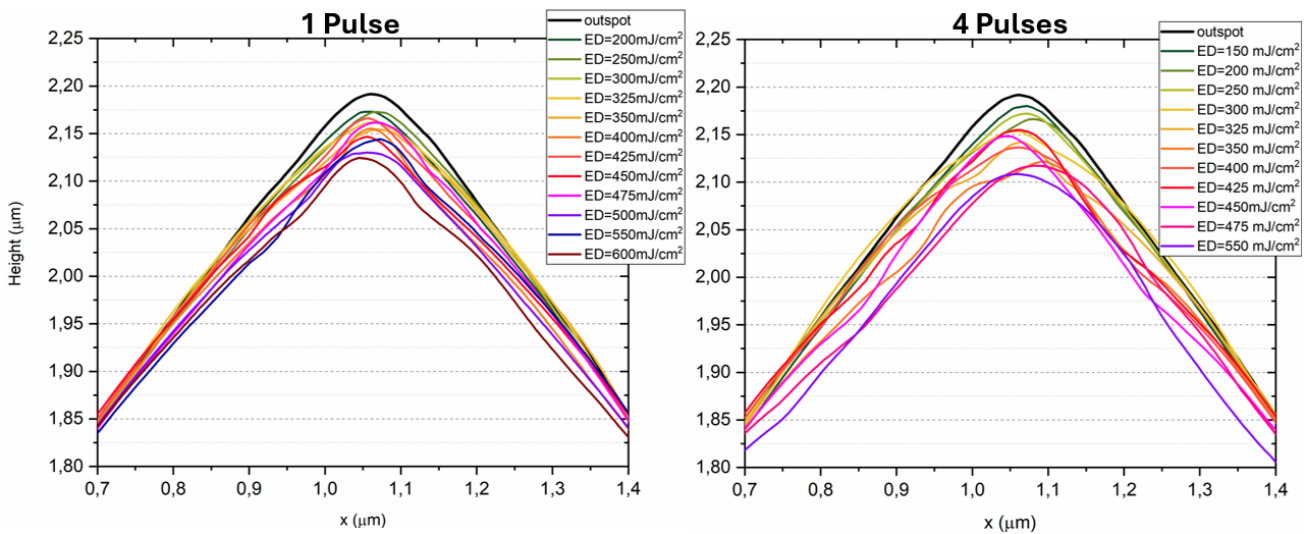


Figura 30: profili di piramidi per campioni sottoposti a 4 impulsi.

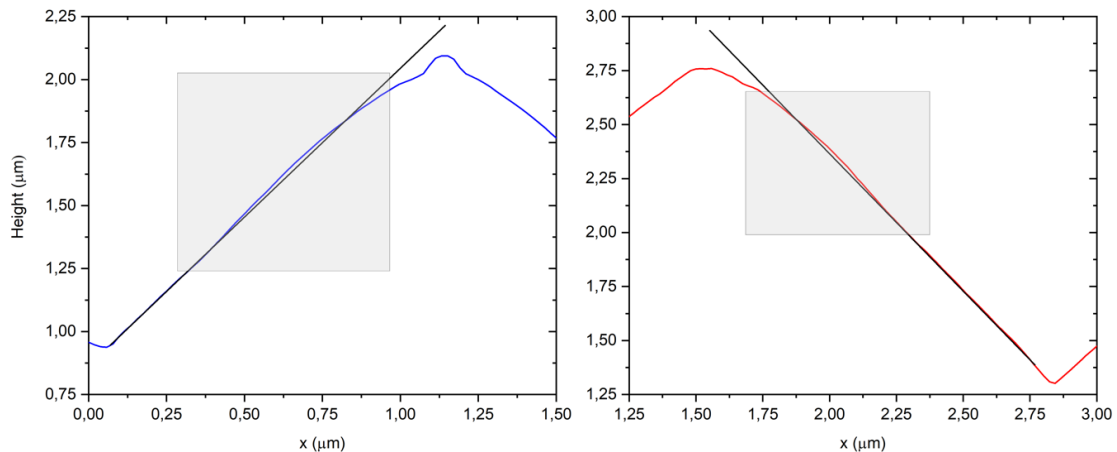


In figura 31 è riportato il dettaglio della zona del picco delle piramidi di tutti i profili medi calcolati (linee tratteggiate in rosso nelle figure 29-30).



**Figura 30:** Confronto tra i profili medi ricavati per ogni ED (ingrandimento nella zona del picco).

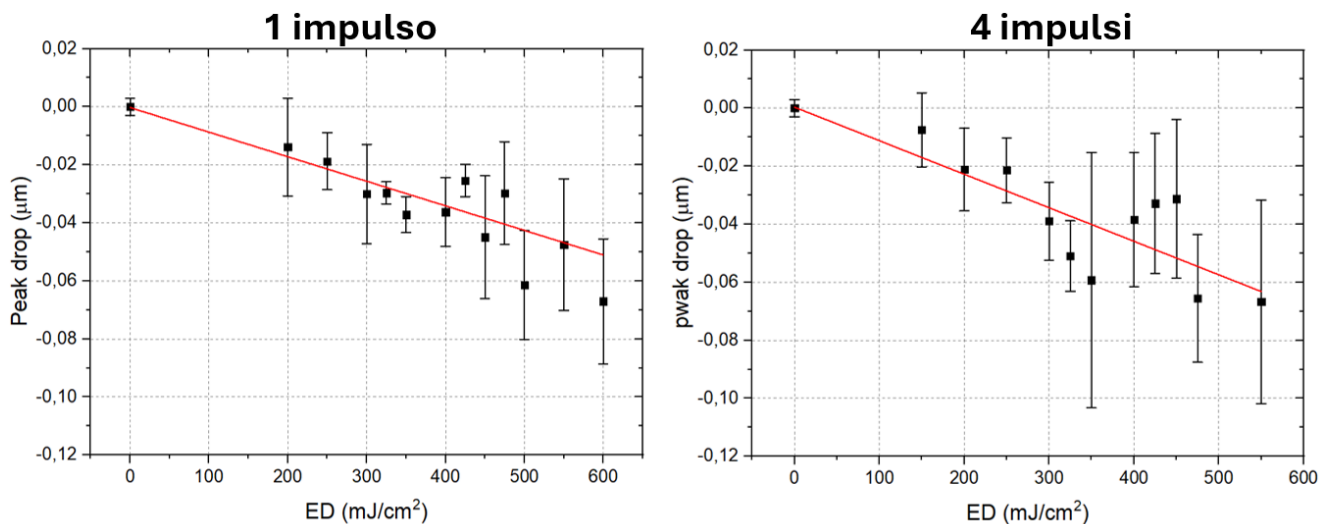
L'abbassamento del picco delle piramidi comporta chiaramente una redistribuzione di materia sulle facce delle piramidi. Le mappe AFM suggeriscono come il poly-Si liquefatto si ridistribuisca in zone a quota più bassa, causando un leggero allargamento della sagoma delle piramidi in prossimità del confine della zona di liquefazione. Ciò si è riscontrato chiaramente solo su alcuni profili estratti per ED elevate, come mostrato in figura 31, dove per rendere evidente il fenomeno sono state tracciate in le rette che rappresentano il prolungamento della base delle piramidi, zone dove il laser non ha modificato la morfologia.



**Figura 31:** allargamento di due profili in seguito alla redistribuzione del poly-Si sciolto ( $ED = 400 \text{ mJ/cm}^2$ , 1 impulso)

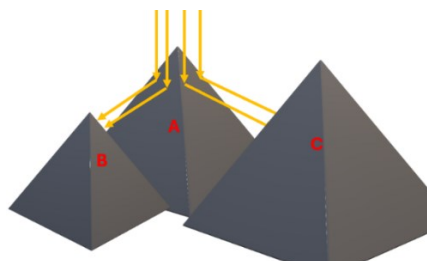
L'average peak drop per ogni ED, mostrato in figura 32, è stato calcolato come la differenza tra la media delle massime quote dei cinque profili dopo essere stati allineati e la massima quota del profilo medio dell'outspot. Le barre d'errore sono date dalla deviazione standard sulla media dei cinque massimi per ogni ED. Lo zero corrisponde ai profili non sottoposti a PLM, che preservano quindi l'altezza originale. Si può notare come l'abbassamento dei picchi rispetti un

andamento mediamente lineare in funzione della densità di energia applicata. Tuttavia, per ED comprese tra 400 e 500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  l'abbassamento in altezza delle piramidi risulta minore rispetto al valore atteso dal fit. Si ritiene che ciò sia dovuto alle punte di c-Si che, specialmente per i 4 impulsi, fuoriescono dal substrato, limitando il *peak drop* rilevato. Questo fenomeno si può notare osservando la forma dei profili (fig. 29-30): il PLM indurrebbe uno scioglimento maggiore, ma l'energia applicata dal laser non è sufficiente a fondere la punta di c-Si che risulta emergere rispetto gli strati superiori già liquefatti.



**Figura 32:** *abbassamento medio dei picchi in funzione dell'ED, con fit lineare.*

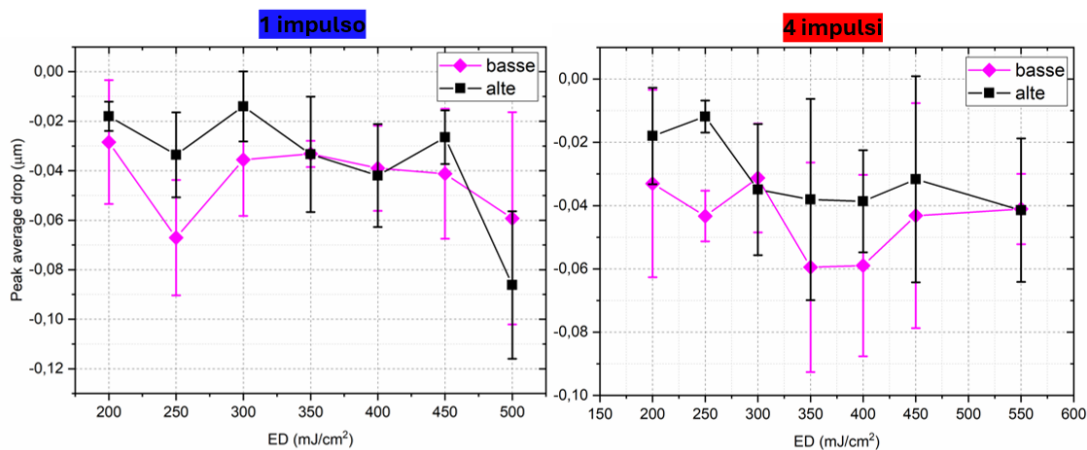
In questa analisi, come già anticipato, non sono stati considerati né il posizionamento né l'altezza assoluta delle piramidi. In particolare, la presenza di piramidi circostanti può contribuire a un abbassamento più pronunciato dei picchi. Una frazione dell'energia del laser viene infatti riflessa dalle faccette delle piramidi. Se le piramidi circostanti si trovano lungo la traiettoria di questi raggi riflessi queste assorbiranno una maggiore quantità di energia che in alcuni casi può causare una liquefazione più pronunciata. Poiché la liquefazione interessa principalmente la punta della piramide, questa risulterà più sciolta solo nel caso in cui i raggi riflessi colpiscano direttamente il vertice superiore della piramide stessa. Ciò accade unicamente se la piramide interessata è più bassa della piramide da cui proviene il raggio riflesso.



**Figura 32:** *esempio di riflessione del laser su una piramide di altezza media (A): i raggi riflessi colpiscono la punta della piramide più bassa (B), ma non quella della piramide più alta (C).*

Tuttavia, è risultato estremamente complesso classificare le piramidi in classi in base alle caratteristiche delle piramidi poste nell'intorno. In questa tesi ci si è quindi limitati ad un breve studio sul *peak drop* differenziando tra piramidi di altezza maggiore di 2  $\mu\text{m}$  e piramidi di altezza

minore di  $1,5 \mu\text{m}$  (denominate rispettivamente alte e basse), seguendo lo stesso procedimento illustrato in precedenza. Infatti, le piramidi con altezza maggiore di  $2 \mu\text{m}$  hanno generalmente non più di una piramide posta nelle immediate vicinanze e in grado di riflettere il laser in direzione del loro vertice. Riguardo le piramidi con altezza minore di  $1,5 \mu\text{m}$ , è invece molto probabile che abbiano in un loro intorno due o più piramidi in grado di dirigere verso di loro la luce riflessa. Il risultato di tale studio è riassunto in figura 33. Si può notare la differenza tra il *peak drop* medio nel caso di piramidi appartenenti alle due categorie individuate, con le piramidi basse mediamente caratterizzate da un peak-drop maggiore rispetto alle piramidi alte, confermando in parte quanto discusso in figura 32. Tuttavia, le barre d'errore associate ai dati ricavati per queste due categorie di piramidi si intersecano per quasi tutte le ED. Ciò evidenzia come non sia conclusivo distinguere le piramidi in base all'altezza, ma in studi futuri sia probabilmente necessario suddividere le piramidi in funzione del numero di piramidi circostanti.



**Figura 33:** Peak drop per piramidi basse (altezza  $< 1,5 \mu\text{m}$ ) e alte (altezza  $> 2 \mu\text{m}$ ) in funzione dell'ED.

## Conclusioni

Questa tesi ha evidenziato come il Pulsed Laser Melting sia un metodo efficace per indurre la formazione controllata di pinholes su celle fotovoltaiche al silicio cristallino. Grazie all'analisi delle mappe morfologiche acquisite tramite microscopia a forza atomica, è stato possibile studiare l'evoluzione della liquefazione localizzata ai vertici delle piramidi della superficie texturizzata, al variare di parametri chiave come la densità di energia laser e il numero di impulsi applicati. I risultati ottenuti hanno dimostrato che, selezionando opportunamente questi parametri di processo, è possibile controllare con precisione l'area di fusione e l'abbassamento dei picchi delle piramidi, fenomeni direttamente correlati alla formazione di pinholes. È stato inoltre individuato l'intervallo di densità di energia critica per l'innesco della liquefazione, compreso tra  $200\text{-}250 \text{ mJ/cm}^2$  per un singolo impulso e  $150\text{-}200 \text{ mJ/cm}^2$  per 4 impulsi consecutivi. Questa capacità di controllo morfologico apre nuove prospettive per l'ottimizzazione delle proprietà elettriche e della passivazione delle celle fotovoltaiche basate sulla tecnologia POLO (Polycrystalline Silicon on Oxide). Ulteriori studi saranno tuttavia necessari per correlare le caratteristiche morfologiche studiate alle effettive prestazioni elettriche dei dispositivi, consentendo così l'introduzione su scala industriale di questa promettente tecnologia fotovoltaica ad alta efficienza.

## Bibliografia

- [1] G. Masson and I. Kaizuka., *IEA PVPS report - Trends in Photovoltaic Applications 2020*. 2020.
- [2] D. Coiante, “Fotovoltaico : Fisica , Tecnologie E Prospettive,” pp. 1–83, 2009.
- [3] C. Zhang, J. Zhang, X. Ma, and Q. Feng, *Semiconductor Photovoltaic Cells*. 2021. doi: 10.1007/978-981-15-9480-9.
- [4] A. R. Zanatta, “The Shockley–Queisser limit and the conversion efficiency of silicon-based solar cells,” *Results Opt.*, vol. 9, no. November, p. 100320, 2022, doi: 10.1016/j.rio.2022.100320.
- [5] J. Schmidt *et al.*, “Advances in the surface passivation of silicon solar cells,” *Energy Procedia*, vol. 15, no. 2011, pp. 30–39, 2012, doi: 10.1016/j.egypro.2012.02.004.
- [6] Z. Yang *et al.*, “Charge-carrier dynamics for silicon oxide tunneling junctions mediated by local pinholes,” *Cell Reports Phys. Sci.*, vol. 2, no. 12, p. 100667, 2021, doi: 10.1016/j.xcrp.2021.100667.
- [7] T. M. Razykov, C. S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H. S. Ullal, and H. M. Upadhyaya, “Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects,” *Sol. Energy*, vol. 85, no. 8, pp. 1580–1608, 2011, doi: 10.1016/j.solener.2010.12.002.
- [8] “DAS Solar: record di efficienza al 26,33% per la cella N-type con tecnologia TopCon 4.0”, [Online]. Available: <https://www.solareb2b.it/das-solar-record-di-efficienza-cella-n-type/>
- [9] F. Haase *et al.*, “Laser contact openings for local poly-Si-metal contacts enabling 26.1%-efficient POLO-IBC solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 186, no. June, pp. 184–193, 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.06.020.
- [10] H. Guthrey *et al.*, “Effect of Surface Texture on Pinhole Formation in SiO<sub>x</sub>-Based Passivated Contacts for High-Performance Silicon Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 50, pp. 55737–55745, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c12795.
- [11] C. L. Anderson, H. L. Guthrey, A. S. Kale, W. Nemeth, M. Page, D. L. Young, P. Stradins, S. Agarwal\*, “Understanding SiO<sub>x</sub> Layer Breakup in poly-Si/SiO<sub>x</sub> Passivating Contacts for Si Solar Cells Using Precisely Engineered Surface Textures,” 2022, [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.1c03676>
- [12] K. Chen *et al.*, “Pulsed Laser Annealed Ga Hyperdoped Poly-Si/SiO<sub>x</sub> Passivating Contacts for High-Efficiency Monocrystalline Si Solar Cells,” *Energy Environ. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 1–12, 2023, doi: 10.1002/eem2.12542.
- [13] Nanosurf, “Dynamic modes.” [Online]. Available: <https://www.nanosurf.com/en/support/afm-modes/dynamic-modes>
- [14] “PPP-NCHR probe.” [Online]. Available: <https://www.nanoandmore.com/eu/AFM-Probe-PPP-NCHR>
- [15] “Gwyddion web page.” [Online]. Available: <http://gwyddion.net/>
- [16] “imageJ web page”, [Online]. Available: <https://imagej.net/ij/>