



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

**Drogaggio mediante pulsed laser melting di celle  
fotovoltaiche avanzate basate su c-Si**

**Relatore**  
**Prof. Enrico Napolitani**

**Laureando**  
**Matilde Siviero**

**Anno Accademico 2019/2020**



## Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
1.1	Obiettivo . . . . .	1
<b>2</b>	<b>Funzionamento di una cella fotovoltaica</b>	<b>2</b>
2.1	Effetto fotovoltaico . . . . .	2
2.2	Giunzione p-n . . . . .	2
2.3	Evoluzione delle celle fotovoltaiche . . . . .	3
2.4	Texturizzazione . . . . .	3
2.5	Passivazione . . . . .	4
2.6	Drogaggio . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Principali tecnologie delle celle fotovoltaiche basate su c-Si</b>	<b>6</b>
3.1	Cella PV a base di c-Si tradizionale . . . . .	7
3.2	Cella PV a base di c-Si ad alta efficienza . . . . .	7
3.3	Celle PV a base di c-Si di nuova generazione . . . . .	7
<b>4</b>	<b>Tecniche sperimentali</b>	<b>8</b>
4.1	Chemical Vapor Deposition(CVD) . . . . .	8
4.2	Impianto ionico . . . . .	8
4.3	Pulsed Laser Melting . . . . .	9
4.3.1	Coefficiente di segregazione . . . . .	10
4.3.2	Simulazioni LIMP . . . . .	11
4.4	Caratterizzazione elettrica dei campioni (VdP-Hall) . . . . .	11
4.4.1	Errori VdP-Hall . . . . .	13
4.5	Secondary ion mass spectrometry (SIMS) . . . . .	14
4.6	Photoluminescence imaging . . . . .	14
<b>5</b>	<b>Preparazione dei campioni</b>	<b>15</b>
<b>6</b>	<b>Analisi Dati</b>	<b>17</b>
6.1	Boro . . . . .	17
6.2	Gallio . . . . .	19
6.3	Fosforo . . . . .	21
<b>7</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>24</b>

## 1 Introduzione

La produzione di energia al giorno d'oggi dipende fortemente dai combustibili fossili, come l'olio, il carbone e i gas naturali che rappresentano risorse limitate e destinate ad esaurirsi, mentre la domanda di energia continua ad aumentare. I pannelli fotovoltaici, che sfruttano la radiazione solare che irradia il nostro pianeta, sono uno dei metodi più utilizzati per la produzione di energia "pulita". Negli ultimi anni la richiesta di installazione di pannelli solari ha continuato ad aumentare e insieme ad essa la ricerca per la produzione di celle fotovoltaiche sempre più efficienti e meno costose. Si prevede che nel 2050 il fotovoltaico coprirà oltre il 20% del fabbisogno energetico globale.

Il silicio ha un ottimo band gap per l'assorbimento della radiazione solare, e le celle fotovoltaiche a base di silicio raggiungono un elevato tasso di fotoconversione, sia grazie alla qualità di questo materiale, sia grazie all'elevato sviluppo della tecnologia delle celle a base di silicio. L'utilizzo del silicio per la creazione di celle fotovoltaiche presenta anche numerosi vantaggi rispetto all'uso di altri elementi, quali l'abbondanza di materia prima sulla terra, la sua non tossicità e il basso costo delle tecnologie che ne permettono la lavorazione.

Queste sono le ragioni che hanno garantito un rapido sviluppo di questa tecnologia, ma per assicurare che il trend continui nel futuro è fondamentale aumentare l'efficienza delle celle PV e ridurre i costi trovando soluzioni alternative ad alcuni processi di produzione oggi impiegati. Tra le tecnologie che hanno permesso di raggiungere i più alti tassi di efficienza nei laboratori vi sono la passivazione dei contatti e le celle con i contatti sul retro (Interdigitated back contact cell), si prevede che un ulteriore sviluppo di questa tecnologia possa permettere di raggiungere il potenziale di limite di efficienza teorico per una cella PV a base di silicio cristallino (c-Si) pari al 29.1%.<sup>[1]</sup>

### 1.1 Obiettivo

Questa tesi si inserisce nella collaborazione tra il Dipartimento di Fisica e Astronomia di Padova e l'NREL (National Renewable Energy Laboratory), in particolare il gruppo di lavoro di Paul Stradins, ed è stato svolto nell'ambito del progetto per Infrastrutture Strategiche di Ricerca SENSITISE "Sistema laser di potenza a eccimeri per il trattamento e sintesi di superfici", finanziato dall'Università di Padova Bando UNIPD-ISR 2017. L'obiettivo finale di questo lavoro è attivare il drogante p-type su un wafer di silicio cristallino n-Cz, texturizzato e passivato da  $SiO_2$ , utilizzando il metodo del pulsed laser melting per la realizzazione di celle fotovoltaiche avanzate. La necessità di questa ricerca deriva dall'impossibilità di drogare in modo standard il substrato di silicio n-type della cella fotovoltaica con droganti p-type senza degradare lo strato passivato. Questo studio potrà inoltre essere utile per lo sviluppo di celle fotovoltaiche a base di c-Si di nuova generazione che, avendo tutti i contatti sul retro, necessitano un alternarsi di drogante p-type e n-type sulla superficie inferiore.

E' stato confrontato l'uso di tre diversi droganti: fosforo(n-type), boro e gallio(p-type), depositati con chemical vapor deposition (CVD) o impiantati con impianto ionico, e attivati utilizzando la tecnica del pulsed laser melting (PLM). Si sono svolte misurazioni della mobilità e dose dei portatori di carica, e di fotoluminescenza sui diversi campioni per verificare la qualità del drogaggio.

Presso il Dipartimento di Fisica ed Astronomia di Padova io e il Professor Enrico Napolitani abbiamo svolto il drogaggio dei wafer di silicio tramite pulsed laser melting e le misure SIMS, io ho personalmente svolto le misure elettriche con il metodo Van der Pauw-Hall, mentre presso l'ente americano NREL è stata effettuata la preparazione del substrato con impianto ionico per

il gallio, e il deposito di fosforo e boro con deposizione chimica da vapore (CVD) e le misure di fotoluminescenza.

## 2 Funzionamento di una cella fotovoltaica

### 2.1 Effetto fotovoltaico

Il fotovoltaico, spesso abbreviato con PV, da “Photovoltaics” in inglese, prende il nome dal processo in cui i fotoni sono convertiti in un voltaggio. L’effetto fotovoltaico fu scoperto da Bequerel nel 1839 che, compiendo esperimenti sull’elettrolisi con due elettrodi metallici, si accorse di un lieve flusso di corrente elettrica che appariva in alcuni materiali se esposti alla luce. L’effetto fotovoltaico si verifica quando un elettrone presente nella banda di valenza di un materiale conduttore, o semiconduttore, salta nella banda di conduzione a seguito dell’assorbimento di un fotone sufficientemente energetico per superare il gap tra le due bande di energia. L’assorbimento di un fotone porta alla formazione di una coppia lacuna-elettrone. A questo punto generalmente l’elettrone si disecciterebbe e tornerebbe al suo stato iniziale liberando l’energia, sotto forma di un fotone o trasmettendola agli elettroni circostanti. Se è presente una differenza di potenziale, quindi un campo elettrico, è possibile raccogliere le cariche elettriche prima che queste si ricombinino: l’elettrone eccitato si muove grazie al campo elettrico lasciandosi dietro un legame incompleto detto lacuna, che si comporta come una carica positiva, un elettrone vicino andrà a riempirla, lasciando a sua volta una lacuna e creando una corrente di diffusione. [2]

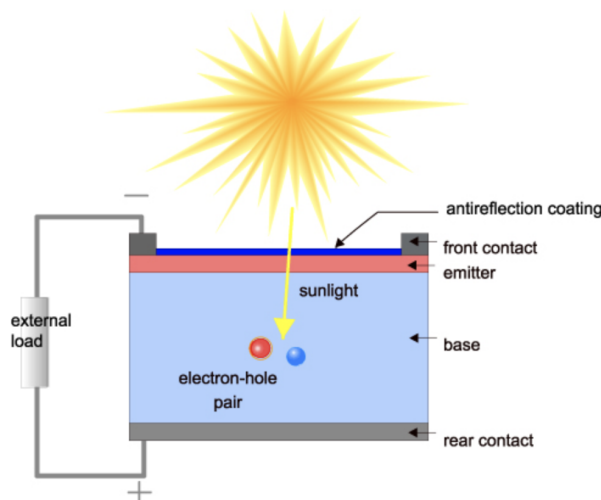


Figura 1: Schema esemplificativo del funzionamento di una cella fotovoltaica [10]

### 2.2 Giunzione p-n

La differenza di potenziale in una cella fotovoltaica è prodotta da una giunzione p-n: una parte del wafer di silicio, detta di tipo n, che ha un eccesso di elettroni, e una parte, detta di tipo p, che ha un eccesso di lacune. Ciò è realizzabile con un drogaggio. Il drogaggio del silicio si può ottenere con un materiale di tipo n-type, ovvero un elemento con più elettroni di valenza del silicio, cioè più di 4, ad esempio materiali del V gruppo della tavola periodica come il fosforo, i portatori di carica saranno negativi; o di tipo p-type, con meno elettroni di valenza del silicio, ad esempio materiali del III gruppo come boro e gallio, i portatori di carica saranno positivi .

La corrente di diffusione permette un accumulo di elettroni sulla giunzione dal lato p-type e un accumulo di lacune sulla giunzione dal lato n-type, si forma quindi un'altra corrente: una corrente di drift. Quando le due correnti si eguagliano il processo si ferma. Se vengono posizionati dei contatti metallici nelle due regioni, la corrente prodotta dall'effetto fotovoltaico può essere riutilizzata in un circuito esterno. L'energia chimica diventa così energia elettrica. [2] [3]

### 2.3 Evoluzione delle celle fotovoltaiche

La prima cella fotovoltaica funzionante a base di germanio con un'efficienza del 4.5% fu creata nel 1954 dagli scienziati Gerald Pearson, Daryl Chapin e Calvin Fuller ai Bell's Laboratories. Negli anni successivi gli studi continuarono fino a raggiungere un'efficienza del 9%, nel 1958, quando le prime celle fotovoltaiche vennero utilizzate per missioni spaziali. Negli anni '80 cominciò l'utilizzo dei pannelli solari ad uso civile e nel 1985 vennero costruite le prime celle solari con un'efficienza del 20% in laboratorio.

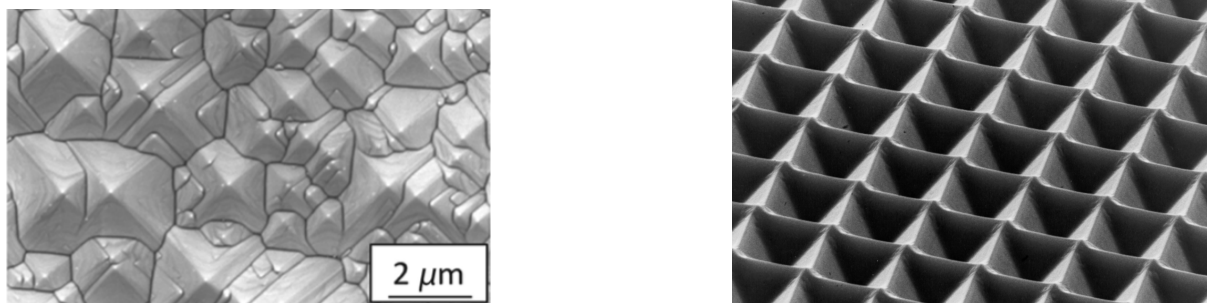
Ad oggi esistono diverse tipologie di celle solari: [4]

- Le celle solari in silicio che si distinguono in diverse tipologie in base a come sono strutturate( PERC, PERL, PERT, IBC, HIT, HJT). Queste sono generalmente unite in grandi moduli da installare per esempio sui tetti degli edifici o in ampi spazi di terreno.
- Le celle di tipo thin-film sono costituite di strati di alcuni micrometri di materiale semiconduttore, come il tellururo di cadmio o diseleniuro di rame indio gallio. Questo tipo di cella è molto flessibile ed è generalmente utilizzata per apparecchi portatili, è inoltre più semplice da produrre rispetto alle celle di silicio.
- Le III-V solar cells denominate secondo gli elementi che la compongono, poiché sono celle costruite con elementi del terzo e quinto gruppo della tavola periodica degli elementi, quali gallio e indio (III) e arsenico e antimonio (V). Questo tipo di cella è molto costosa da produrre, ma molto efficiente, è usata principalmente sui satelliti o applicazioni che richiedono una grande efficienza e poco peso.
- Le celle fotovoltaiche di nuova generazione, che ancora sono in via di sviluppo: alcune prodotte con materiali organici, altre ibridi di materiali organici e inorganici, le celle in Perovskite e le quantum dots cells. Queste nuove tecnologie nel futuro potrebbero permettere di avere una maggiore efficienza rispetto alle altre celle a costi minori.

### 2.4 Texturizzazione

In una cella fotovoltaica è fondamentale ridurre la riflettività della superficie su cui incidono i raggi solari. Quest'obiettivo è raggiunto attraverso la texturizzazione del wafer di silicio Si(100) usando una soluzione chimica a base di KOH. Il risultato è una superficie che a livello microscopico risulta costituita da piramidi equilateri regolari di lato 1-10 micrometri con i vertici lungo la direzione Si(110) e le facce lungo il piano Si(111), questo processo permette di riassorbire parte della radiazione solare riflessa dalle facce delle piramidi. Un altro tipo di texturizzazione porta ad avere una superficie microscopica costituita da piramidi invertite, come si vede in figura 2.

Con la texturizzazione a piramidi equilateri il coefficiente di riflessione nel visibile per un wafer di silicio passa da 0.4, nel caso di silicio piano [17], a circa 0.15, la quantità di radiazione assorbita passa dal 60% all'85%, la superficie aumenta di un fattore 1.7 e l'energia assorbita totale aumenta dell'45%. La texturizzazione tuttavia aumenta anche la ricombinazione dei portatori per vari motivi :



**Figura 2:** Texturizzazione al microscopio elettronico: la prima immagine rappresenta la texturizzazione a piramidi equilatera, la seconda la texturizzazione a piramidi invertite

- l'aumento della superficie di un fattore 1.7 a causa della morfologia piramidale disponibile rispetto ad una cella piana non texturizzata,
- una maggiore densità dei difetti nello stato passivato sul piano Si(111) invece che sulla superficie piana Si(100),
- un aumento della non uniformità della crescita dello strato passivato con la presenza delle piramidi,
- un aumento della ricombinazione dovuto alla ruvidità della superficie della morfologia piramidale sulla nanoscala.

Per ridurre questo problema il gruppo di ricerca di Paul Stradins ha provato a sostituire la sostanza chimica generalmente utilizzata per ottenere la texturizzazione, KOH, con la soluzione HF:HNO<sub>3</sub> notando un miglioramento nella qualità della passivazione, ma ulteriori studi saranno sicuramente necessari.[5]

Al di sopra della texturizzazione viene aggiunto un ulteriore strato antiriflettente (AR) a base di nitruro di silicio ( $Si_3N_4$ ) utilizzando la tecnica del chemical vapor deposition (CVD), o le sue varianti LPCVD e PECVD [10].

## 2.5 Passivazione

Uno dei primi problemi che si riscontrarono nella produzione delle celle fotovoltaiche fu la ricombinazione delle coppie elettrone lacuna prima che gli elettroni potessero essere raccolti dai contatti. La passivazione permise di superare questo ostacolo portando l'efficienza delle celle fotovoltaiche fino al 20%. La passivazione consisteva inizialmente nel deposito di un sottile strato di  $SiN_x$  utilizzando la tecnica della plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). Tuttavia per ridurre gli effetti di ricombinazione presenti con l'uso di questa molecola venne introdotta la passivazione con l'ossido di alluminio  $Al_2O_3$ , ottenuta con il metodo dell' atomic layer deposition o del plasma-enhanced vapor deposition. Questo portò ad efficienze delle celle del 21 – 22%.

Uno dei metodi di passivazione più investigati oggi comporta l'introduzione sotto lo strato drogato di un sottile strato di diossido di Silicio  $SiO_2$  cresciuto termicamente, permette di avere efficienze superiori al 20%, tale strato di ossido è detto "ossido di tunnel" perché permette il passaggio delle cariche per effetto tunnel, ma di ridurre la loro ricombinazione in superficie. La passivazione dei contatti con poly-Si/ $SiO_2$  era stata inizialmente adottata nell'industria microelettronica per i transistor BJT, per ridurre le dimensioni e migliorarne le caratteristiche. L'uso del poly-Si permise di creare una giunzione molto sottile tra la base e l'emettitore e ridurre gli

effetti di ricombinazione, ma portò ad un aumento della resistenza dell'emettitore, che costituì un problema per la microelettronica, ma un'ottima soluzione per l'industria fotovoltaica. Negli anni '80 i ricercatori applicarono questa tecnologia alle celle fotovoltaiche per la prima volta, un piccolo aumento della resistenza in questo caso non causa un problema visto l'aumento del potenziale a circuito aperto.

Utilizzando i metodi tradizionali di annealing, per i wafer di silicio n-type si osserva un'ottima passivazione con  $SiO_2$  solo utilizzando droganti n-type, la passivazione risulta di scarsa qualità quando si utilizzano i droganti p-type poichè lo strato di ossido viene danneggiato provocando diffusione di ossigeno. [6]

## 2.6 Drogaggio

La procedura di drogaggio del silicio consiste nell'inserire delle impurità nella struttura cristallina del silicio in modo tale da aumentare le lacune o le cariche negative, a seconda del tipo di elemento usato. Il silicio risulta drogato p-type quando è drogato con materiali con meno di 4 elettroni nella banda di valenza, come gli elementi del III gruppo, drogato n-type se drogato con materiali con più di 4 elettroni nella banda di valenza, come gli elementi del V gruppo.

Si può ottenere un drogaggio n-type applicando energia termica al silicio su cui è stata pre-

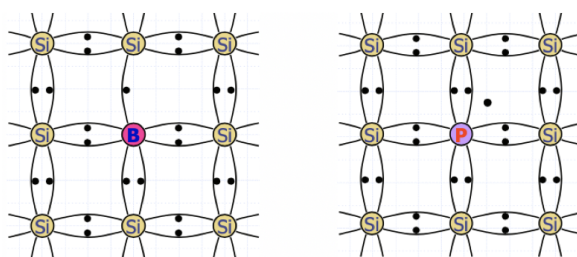


Figura 3: Schema di silicio drogato con B e P

cedentemente depositata la sostanza drogante per esempio con il metodo dell'impianto ionico, del chemical vapor deposition (CVD) o plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). L'atomo di donatore n-type sostituisce un atomo di silicio nella struttura cristallina, 4 dei 5 elettroni sono impiegati nel legame covalente, e l'elettrone extra è usato per la conduzione.

Nel caso di un drogaggio con un materiale con una mancanza di elettroni, come quelli del III gruppo, si avrà una lacuna nella struttura cristallina. Per ottenere il drogaggio a seguito del deposito del drogante è necessario conferire energia termica al silicio (thermal annealing).

Il thermal annealing nei processi industriali è generalmente ottenuto utilizzando una fornace a temperature che arrivano ai  $1000^{\circ}C$ , tuttavia utilizzare un laser per la problematica che stiamo trattando potrebbe essere più efficiente.

Il laser permette di agire su una parte confinata del materiale regolando la profondità della regione su cui agisce in base alla densità di energia che colpisce la superficie. La profondità delle giunzioni p-n nelle celle solari è tipicamente minore di un micrometro e la diffusione indotta dal laser è ideale per formare le giunzioni. Nel 1969 Fairfield e Schwuttke dimostrarono che il laser doping può permettere di formare una giunzione p-n su un wafer di silicio, ma tutt'oggi nell'industria prevale l'uso delle fornaci perché consente di drogare un gran numero di campioni contemporaneamente.

Ciò che rende interessante l'uso del pulsed laser melting (PLM) è che, al contrario della fornace, permette di scaldare solo la parte del wafer in cui si ha il drogante e non tutto il substrato. Gli esperimenti di Walter et al. [8] mostrano che effettuare un drogaggio a base di boro utilizzando



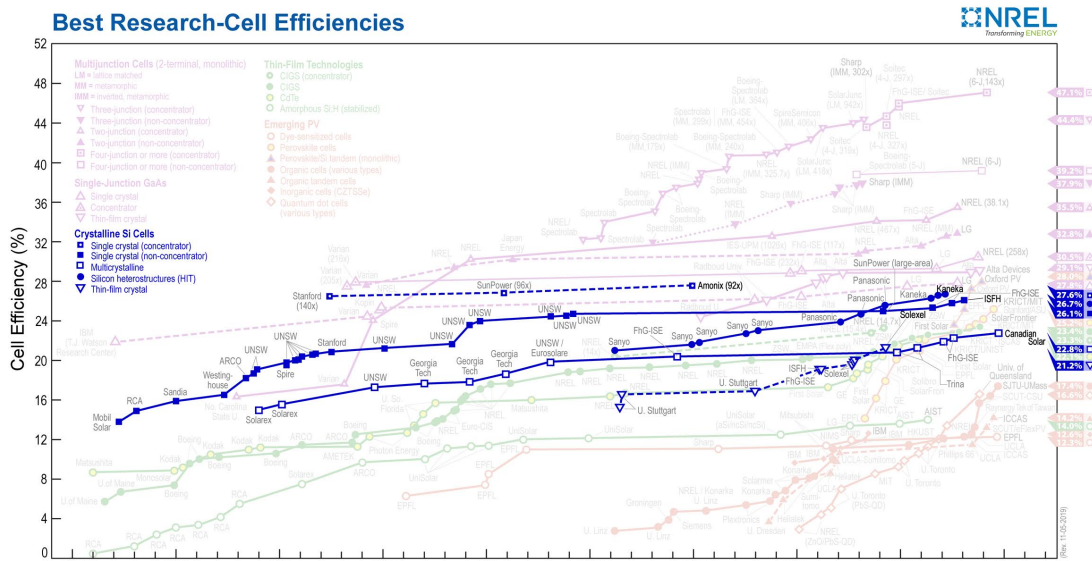


Figura 4: Diagramma dell'efficienza delle celle c-Si sviluppate negli ultimi decenni

una fornace degrada l'ossido di tunnel e produce effetti di blistering e nanopinhole, a causa dell'elevata concentrazione di H nel a-Si drogato B, cosa che non accade in a-Si drogato P, e accumuli di ossigeno, che costituiscono centri di ricombinazione. Per evitare questi problemi le celle prodotte industrialmente vengono drogate con il fosforo utilizzando il thermal annealing in forni.

Utilizzare il laser potrebbe permettere di evitare queste complicazioni, effettuando drogaggi p-type su silicio n-type prodotto con il metodo Czochralski( n-type Cz-Si) si dovrebbe riuscire a dosare meglio l'energia utilizzata, rispetto a come avviene nelle fornaci, permettendo di non intaccare l'ossido di tunnel. Inoltre l'uso del pulsed laser melting potrebbe essere applicato allo sviluppo delle celle fotovoltaiche di nuova generazione, che avranno i contatti solo sul retro, in modo da avere maggior spazio sulla parte frontale e avere quindi un'area maggiore impiegabile all'assorbimento dei raggi solari. In questo tipo di celle è necessario avere la superficie al di sotto dei contatti costituita da un alternarsi di drogaggio p-type e n-type, per poter assorbire lacune ed elettroni, la tecnica del PLM potrebbe essere implementata alla produzione di queste celle in quanto permette di effettuare drogaggi molto localizzati. [9] [7]

### 3 Principali tecnologie delle celle fotovoltaiche basate su c-Si

Le celle fotovoltaiche di tipo c-Si sono a base di silicio cristallino e hanno dominato il mercato del fotovoltaico fin dalla nascita di questa tecnologia negli anni '50. Il silicio ha un ottimo band gap per l'assorbimento della luce solare e le celle solari a base di silicio raggiungono un'elevata efficienza di fotoconversione dovuta alla qualità del materiale e alle tecniche innovative raggiunte. Ulteriori vantaggi sono l'abbondanza di Silicio sulla crosta terrestre, la non tossicità di questo materiale e i bassi costi di produzione che si riescono a raggiungere grazie alle tecnologie sviluppate negli ultimi anni. Le caratteristiche del silicio sono alla base del grande aumento di installazioni di impianti fotovoltaici nel mondo e ci si aspetta che questo trend continui ad aumentare nei prossimi anni, nel 2050 il fotovoltaico dovrebbe coprire oltre il 20% del fabbisogno energetico mondiale.

### 3.1 Cella PV a base di c-Si tradizionale

La cella fotovoltaica tradizionale è costituita da silicio p-type Cz drogata con fosforo, dal momento che il silicio drogato n-type ha una superficie di qualità migliore rispetto a quello drogato p-type, e quindi viene tradizionalmente usato sulla superficie che assorbe la radiazione solare. La superficie della cella viene texturizzata utilizzando soluzioni chimiche e i contatti sul lato superiore poggiano su uno strato di ossido, quelli sulla faccia inferiore poggiano su uno strato di alluminio. La cella PV tradizionale permette di avere un'efficienza del 19%. [10]

### 3.2 Cella PV a base di c-Si ad alta efficienza

Tra le varie tipologie di celle di silicio quelle a maggiore efficienza sono tra le più costose da produrre e rispetto alla cella tradizionale presentano i contatti passivati sul retro, sono dette infatti IBC cell (interdigitated back contact cell), richiedono una complessa e costosa metallizzazione e sono a base di silicio n-Cz. Tali celle permettono di arrivare ad un'efficienza superiore al 23%. Questo è dovuto al fatto che il silicio n-Cz ha i portatori con una vita media di 3 ms, tre volte in più di quella di Si p-Cz, porre i contatti sul retro permette poi di avere una maggiore area disposizione sulla superficie superiore, ovvero di avere una maggiore area per assorbire la radiazione solare, l'utilizzo di silicio di tipo n-type permette inoltre di ridurre gli accumuli di ossigeno nel Boro e le impurità metalliche.

La cella di tipo IBC detiene il record per l'efficienza nelle celle a base di Silicio, tuttavia rappresenta solo una piccola frazione del mercato del fotovoltaico a causa del suo elevato costo di produzione, e questa è anche la ragione per cui anche se è stata inventata nel 1977 il suo uso non si è largamente diffuso. [11]

### 3.3 Celle PV a base di c-Si di nuova generazione

Le nuove celle fotovoltaiche, per cui l'NREL sta compiendo numerosi studi sono celle di tipo IBC e l'obiettivo è abbassarne i costi di produzione ed aumentarne l'efficienza per renderle più appetibili sul mercato rispetto alle celle PV classiche. Lo schema di queste celle è rappresentato in figura 5 Per fare ciò la ricerca si sta concentrando su quattro passi fondamentali: [12]

- Aumentare i tempi di vita media dei portatori di carica in Si n-Cz riducendo i difetti che sono prodotti durante la sua crescita, tra i quali la presenza di ossigeno che porta alla formazione di centri di ricombinazione nei passaggi di lavorazione della cella PV ad alte temperature.
- Passivazione dei contatti con poly-Si/ $SiO_2$  per migliorare la passivazione, aumentando i tempi di vita medi e arrivando a un voltaggio a circuito aperto superiore a 700 mV. L'utilizzo dell'ossido di tunnel  $SiO_2$  permette il passaggio delle cariche per effetto tunnel, riducendone la ricombinazione in superficie, e di avere un voltaggio a circuito aperto elevato.
- Migliorare i drogaggi per non intaccare l'ossido di tunnel e poichè nelle nuove celle è necessario avere un drogaggio sul retro costituito da un alternarsi di drogaggio p ed n per poter raccogliere rispettivamente lacune ed elettroni. In particolar modo è necessario trovare un metodo per effettuare i drogaggi p-type senza avere diffusione di idrogeno [8], che porta al fenomeno del blistering e nanopinhole, e centri di ricombinazione prodotti dall'ossigeno, come accade nei drogaggi con il Boro, è necessario studiare nuove tecniche di drogaggio, tra cui il pulsed laser melting, oggetto di questo lavoro di tesi. [1] [7]
- Utilizzare tecniche di metallizzazione dei contatti a basso costo.

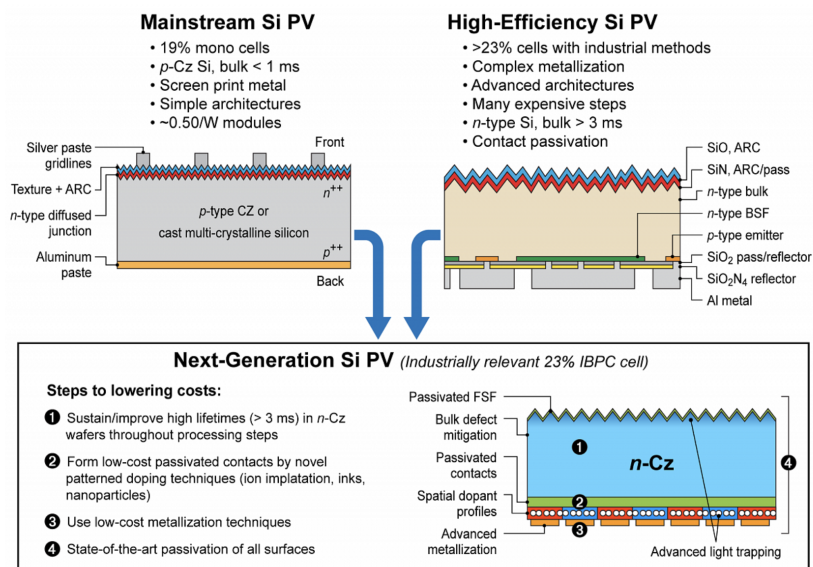


Figura 5: Schema che illustra i passaggi per andare dalle celle di silicio tradizionali ad una cella IBC che prodotta industrialmente arrivi ad un'efficienza > 23% [12]

## 4 Tecniche sperimentali

### 4.1 Chemical Vapor Deposition(CVD)

La deposizione chimica da vapore è un processo in cui un sottile strato di materiale è depositato su una superficie sfruttando la reazione chimica che avviene tra gli atomi di un precursore molecolare in forma gassosa e gli atomi della superficie su cui questo è diretto.

Il substrato su cui avviene la CVD è riscaldato per permettere di far avvenire il processo di annealing. La temperatura del substrato è molto importante perché una sua variazione può generare reazioni diverse. E' un metodo più versatile di altri per creare un sottile film su una superficie perché è controllato da una reazione chimica.

Ci sono diversi tipi di CVD che si distinguono per leggere variazioni del processo: atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD), metal-organic chemical vapor deposition, low pressure chemical vapor deposition (LPCVD), laser chemical vapor deposition (LCVD), photo-chemical vapor deposition, chemical vapor infiltration, chemical beam epitaxy (CBE) , plasma-assisted chemical vapor deposition (PACVD) and plasma-enhanced chemical vapor deposition(PECVD).

La PECVD impiega un plasma, prodotto applicando voltaggi ad alta frequenza ad un gas a bassa pressione, e permette di lavorare a basse temperature, anche 200°C, ciò permette in alcuni casi di non danneggiare il substrato, come avverrebbe con la CVD che raggiunge gli 800°C.

Il vantaggio della CVD è l'elevata riproducibilità del metodo e la purezza del materiale depositato.[13]

### 4.2 Impianto ionico

L'impianto ionico consiste in un fascio di ioni che, accelerato ad elevati voltaggi, viene diretto contro una superficie in modo che gli ioni interagiscano gli atomi di essa ed alcuni vi rimangano intrappolati a causa dell'energia d'urto.

L'utilizzo di questa tecnica permette di utilizzare basse dosi di ioni per un periodo di tempo breve rispetto a quello impiegato in altre tecniche di deposito dei droganti.

Uno dei vantaggi dell'impianto ionico è la distribuzione di uno strato uniforme di drogante,

il principale problema è invece la formazione di contaminanti dovuta all'impianto che devono essere rimossi con una procedura di annealing. [14]

### 4.3 Pulsed Laser Melting

Il metodo del Pulsed Laser Melting (PLM) permette di riscaldare molto rapidamente e con un'elevata precisione un solo strato con area limitata della superficie, senza dover necessariamente riscaldare tutto il campione. L'utilizzo del PLM in questo lavoro risulta interessante perchè potrebbe permettere di superare il problema che si riscontra con l'annealing in fornace, il danneggiamento dello strato di ossido  $SiO_2$  nella cella fotovoltaica quando drogata p-type. La durata del processo di fusione dipende dalla durata degli impulsi  $\tau$  e dalla lunghezza di assorbimento  $\alpha^{-1}$ , dove  $\alpha$  è il coefficiente di assorbimento che dipende dal materiale e dalla lunghezza d'onda. Per i materiali semiconduttori il trasferimento di energia risulta molto efficace utilizzando le lunghezze d'onda dell'UV, poiché permette di avere transizioni intrabanda. Le transizioni intrabanda, essendo molto rapide, dell'ordine dei picosecondi, trasferiscono energia nel percorso di diseccitazione verso il minimo energetico della banda di conduzione dell'elettrone. L'energia viene liberata sotto forma di calore provocando la fusione dello strato di assorbimento quasi istantaneamente. L'aumento della temperatura dipende dalla durata dell'impulso laser. È possibile stimare come varia la temperatura nel campione all'aumentare della profondità. Per fare ciò si considera che il calore diffonde con diffusività  $D = \frac{k}{C \cdot \rho}$ , dove  $k$  è la conduttività termica del materiale,  $C$  è il calore specifico e  $\rho$  è la densità. Nel caso del silicio assumiamo  $k = 0.2 \frac{J}{cm \cdot s \cdot K}$ ,  $\rho = 2.2 \frac{g}{cm^3}$ ,  $C = 1 \frac{J}{g \cdot K}$ , dunque  $D \sim 0.5 \frac{cm^2}{s}$ . In generale vale l'equazione di diffusione del calore:

$$\frac{\delta T}{\delta t} = D \nabla^2 T + \frac{A}{\rho C}$$

dove  $A$  è il calore per unità di volume. Tale equazione indica che la temperatura cala più ci si allontana dalla regione fusa, in particolare  $\sqrt{2Dt}$  è detta lunghezza di diffusione del calore, minore è questa maggiore è il gradiente di temperatura. Se la lunghezza di assorbimento è piccola,  $\alpha^{-1} \ll \sqrt{Dt}$ , il profilo di distribuzione della temperatura è quello in figura 6.

A seguito della fusione la superficie comincia a raffreddarsi e solidificare, tale processo nel caso del silicio è detto "ricrescita epitassiale" e consiste nella ricrescita di strati di atomi ordinati in una struttura cristallina che ha lo stesso ordinamento della struttura del substrato.

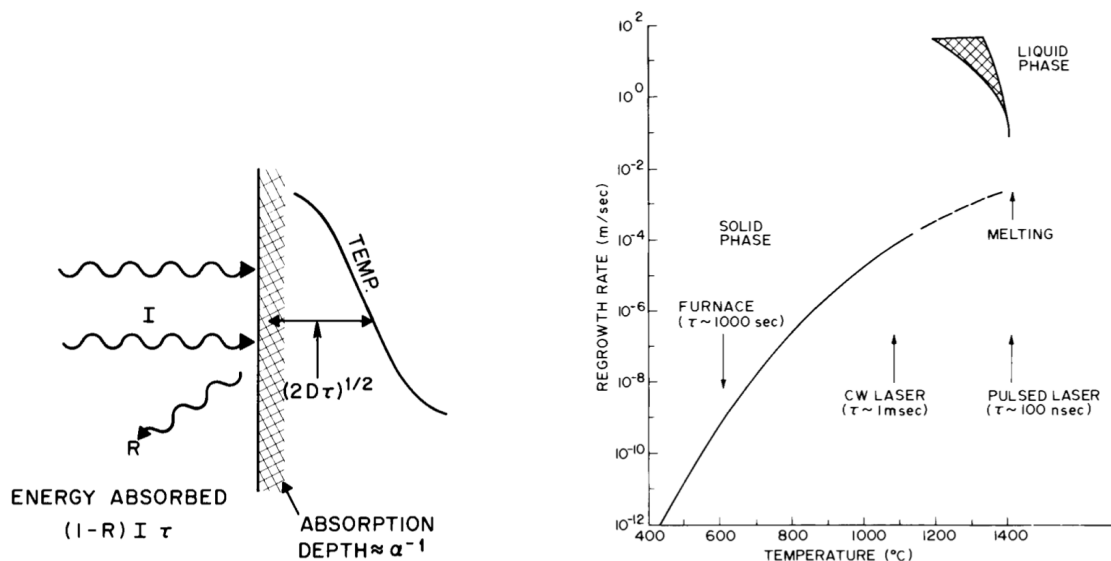
La velocità di ricristallizzazione è:

$$v = \frac{k}{\Delta H \cdot \rho} \frac{\delta T}{\delta z}$$

dove  $H$  è l'entalpia di fusione e  $\frac{\delta T}{\delta z}$  è il gradiente di fusione,  $v$  dipende da quanto la rottura dei legami atomici dell'interfaccia è influenzata dalla temperatura e dalla configurazione atomica dell'interfaccia.

Il silicio amorfo (a-Si) ha un'energia libera maggiore di quello cristallino ed è termodinamicamente instabile in sua presenza, grazie a un elevato coefficiente di assorbimento fonde a temperature minori rispetto a c-Si e tende a ricrescere epitassialmente secondo la configurazione layer by layer sul cristallo sottostante. Se la melting depth è sufficientemente elevata da raggiungere il substrato cristallino si verifica la "liquid phase epitaxial regrowth" (LPER), che consiste in una ricrescita epitassiale a partire dal silicio cristallino, e permette quindi la soppressione dei difetti dell'amorfo.

Se prima dell'applicazione del laser sul wafer di silicio era stato depositato uno strato di materiale drogante, per esempio con CVD o impianto ionico, se la velocità di ricristallizzazione di c-Si



**Figura 6:** Distribuzione della temperatura in silicio irradiato da un laser con lunghezza di assorbimento tale che  $\alpha^{-1} \ll \sqrt{Dt}$ ; Schema del tasso di ricristallizzazione del silicio in funzione della temperatura a seguito dell'azione di un laser. [15]

è sufficientemente elevata rispetto a quella di diffusione del drogante, c'è una buona probabilità che le impurità vengano inglobate nella struttura cristallina nel processo di ricrescita epitassiale, tale fenomeno è detto solute trapping.

[15]

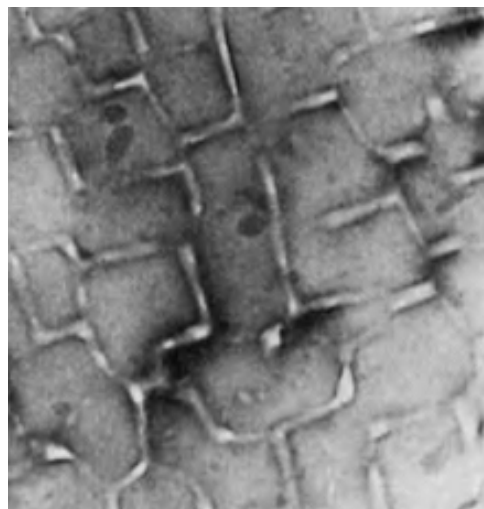
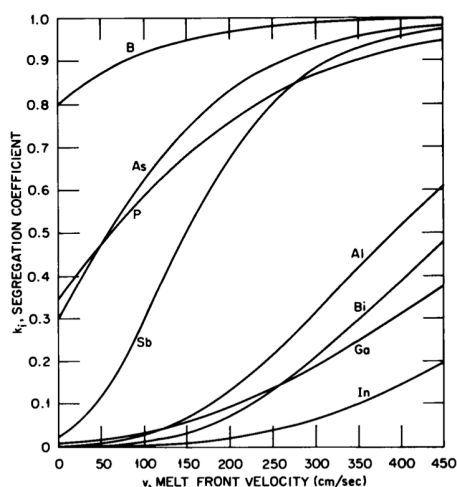
#### 4.3.1 Coefficiente di segregazione

Un parametro che permette di caratterizzare la distribuzione del drogante nel liquido è il coefficiente di distribuzione interfacciale, o di segregazione,  $k' = \frac{C_s}{C_l}$  che è il rapporto delle concentrazioni del drogante nella fase solida e nella fase liquida all'interfaccia.

I valori di  $k'$  sono stati ricavati per droganti del III e V gruppo a velocità di ricristallizzazione dell'ordine di m/s ottenute tramite pulsed laser melting. I coefficienti  $k'$  sono sempre molto diversi da quelli all'equilibrio  $k_0$ , per esempio per il gallio e il boro  $k'^{Ga} = 0.2$  e  $k_0^{Ga} = 0.008$ ,  $k'^{B} \sim 1$  e  $k_0^B = 0.8$ , la grande differenza del coefficiente  $k'$  rispetto a  $k_0$  riflette la natura di non equilibrio del processo di laser annealing. Tale coefficiente dipende dalla velocità di ricristallizzazione e dall'orientazione del cristallo, infatti il variare del valore di  $k'$  in materiali diversi permette di spiegare alcuni fenomeni che si osservano quando si utilizzano droganti diversi, come la segregazione.

Per gli elementi sottoposti alla procedura del laser annealing in cui  $k' < 1$  può verificarsi un'instabilità interfacciale, per la quale gli atomi di soluto nella ricristallizzazione tendono ad essere rigettati dal solido nel liquido all'interfaccia e si viene a formare un gradiente di concentrazione. Il gradiente di concentrazione nel drogante porta alla formazione di un gradiente della temperatura di raffreddamento del liquido sulla superficie dell'interfaccia.

Se il gradiente di concentrazione nel liquido  $G < \frac{T}{D}$ , dove  $D$  è la diffusività nella fase liquida e  $v$  è la velocità di solidificazione, ha luogo un fenomeno di supercooling sulla superficie dell'interfaccia. Si verifica una segregazione laterale del drogante, ovvero si viene a formare una struttura a nido d'ape: all'interno delle cellette si ha silicio epitassiale e i lati di queste sono costituiti dal drogante segregato, si può vedere in figura 7. Questo meccanismo può limitare l'incorporazione del gallio nel silicio, avendo esso  $k' = 0.008$ . La concentrazione limite che può essere incorporata



**Figura 7:** Coefficiente di segregazione in funzione della velocità di fusione per diversi droganti nel silicio; Segregazione laterale in una campione di silicio drogato con gallio vista con microscopio elettronico a circa  $2\mu m$  [16]

prima che si verifichi un'instabilità interfacciale dipende dalla velocità di ricristallizzazione. Se il valore di  $k'$  aumenta con la velocità allora all'aumentare della velocità si possono incorporare concentrazioni più elevate di drogante. In particolare, dagli studi di Baeri et al(1981) si ricava che la velocità di ricrescita è maggiore lungo il piano (111) che (100), dunque in quella direzione si avrà la possibilità di aumentare ulteriormente la concentrazione di drogante. [15] [16]

#### 4.3.2 Simulazioni LIMP

Prima di effettuare gli esperimenti utilizzando il software LIMP(Laser Induced Melting Predictions) è stato possibile prevedere come sarebbe variato lo spessore di materiale fuso al variare dell'energia del laser agente sul wafer di silicio, in modo da scegliere un range di energia in cui lavorare nell'esperimento, e come sarebbe variata la temperatura del substrato all'aumentare della profondità di fusione.

Nelle simulazioni si assume che la superficie del wafer sia piana e non texturizzata com'è in pratica. La texturizzazione diminuisce la riflettività, che, alla lunghezza d'onda di 248 nm impiegata, non sarà più 0.67 [17] come nel caso del silicio piano, e quindi la radiazione assorbita passa dal 35% all'80%, invece aumenta l'area della superficie di un fattore 1.7 [5], nel complesso l'energia assorbita dovrebbe aumentare dell'1.35%. Inoltre a causa della presenza di facce inclinate, picchi e valli nella superficie texturizzata la distribuzione dell'energia non risulta nel complesso uniforme, il che può avere come conseguenza un drogaggio disomogeneo. Le simulazioni non sono quindi da prendere come un riferimento estremamente preciso, ma come un'indicazione per lo sperimentatore per procedere con l'esperimento.

#### 4.4 Caratterizzazione elettrica dei campioni (VdP-Hall)

L'effetto Hall permette di determinare accuratamente la densità dei portatori di carica, la resistività elettrica, e la mobilità dei portatori nei semiconduttori. Per la sua semplicità, il suo basso costo è una tecnica di caratterizzazione indispensabile nell'industria dei semiconduttori e nei laboratori di ricerca.

L'effetto Hall è stato scoperto nel 1879 da Edwin H. Hall, il quale osservò che applicando un campo magnetico perpendicolare ad una sottile lamina metallica percorsa da corrente compariva un piccolo voltaggio. Fino a quel momento le misure elettriche potevano restituire solo il prodot-

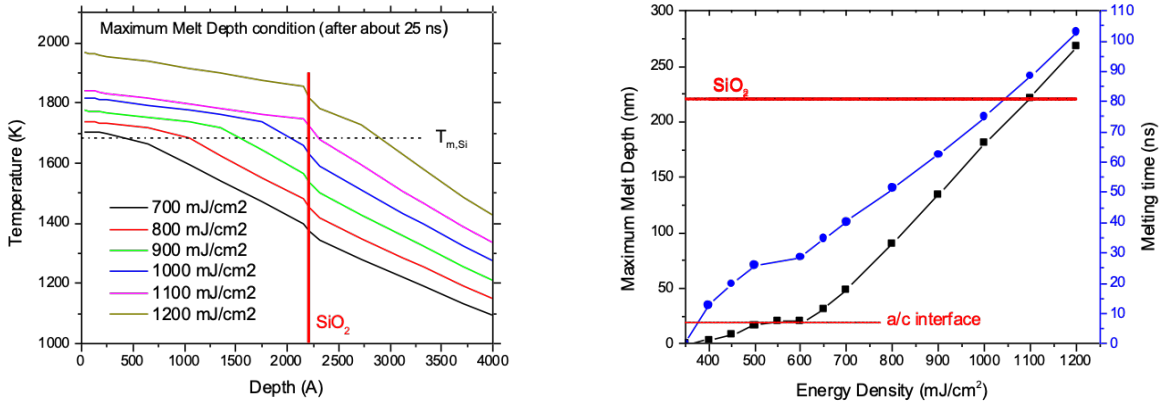


Figura 8: Simulazioni LIMP (senza considerare la texturizzazione)

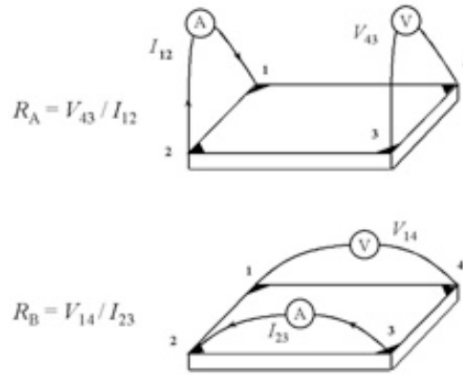


Figura 9: Schema del collegamento tra contatti usato per la tecnica Van der Pauw

to densità di carica-mobilità dei portatori, calcolare le due grandezze singolarmente richiedeva invece procedimenti complessi. La scoperta dell'effetto Hall ridusse questo problema.

Alla base dell'effetto Hall vi è la forza di Lorentz. Dato un semiconduttore di tipo n i portatori sono elettroni, consideriamo che la corrente  $I$  fluisca lungo l'asse  $x$  da sinistra a destra e il campo magnetico  $B$  sia diretto lungo la direzione  $z$ . Gli elettroni soggetti alla forza di Lorentz saranno inizialmente diretti verso l'asse  $y$  negativo, si produce quindi un accumulo di elettroni nella parte bassa della lamina e quindi si osserva una differenza di potenziale tra la parte superiore e inferiore della lamina, il potenziale di Hall è  $V_H = \frac{I \cdot B}{q \cdot n \cdot t}$ , se  $q$  è la carica,  $n$  la densità di carica e  $t$  l'altezza della lamina, che nel caso del wafer drogato corrisponde allo spessore dello strato drogato (conducting layer thickness).

La densità di strato è  $n_s = \frac{I \cdot B}{q \cdot |V_H|} = n \cdot t$ .

Dalla misura di  $V_H$  e noti  $I, B, q$  è quindi possibile ricavare la densità di strato dei portatori nel semiconduttore. Misurando poi la resistenza di strato  $R_S$  con la tecnica Van der Pauw è possibile calcolare la mobilità di Hall  $\mu = \frac{|V_H|}{R_S \cdot I \cdot B}$  e la resistività  $\rho = R_S \cdot t$ .

La tecnica Van der Pauw permette di ricavare la resistenza di strato. Per applicare questa tecnica si utilizza un apparato strumentale costituito da 4 contatti ohmici disposti sui vertici di un quadrato che vengono posizionati sugli angoli di un sottile campione di semiconduttore.

Applicando una corrente continua che entra dal contatto 1 ed esce dal contatto 2 si può

misurare il voltaggio  $V_{43}$  tra il contatto 4 e 3, applicando una corrente che entra nel contatto 2 ed esce dal contatto 3 si può misurare il voltaggio  $V_{14}$  tra il contatto 1 e 4. Da questi valori di corrente e tensione si calcolano due resistenze caratteristiche:  $R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}}$ ,  $R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}}$   
 Risolvendo numericamente l'equazione di Van der Pauw :

$$e^{-\pi \frac{R_A}{R_S}} + e^{-\pi \frac{R_B}{R_S}} = 1$$

è possibile ricavare la resistenza di strato.

Nel laboratorio utilizzato nelle misure per questa tesi è presente un'interfaccia informatica collegata alle punte, a un voltmetro e un amperometro digitale che permette di scegliere il valore della corrente da applicare ai contatti e che effettua il calcolo dei valori di resistenza di strato, mobilità e densità dei portatori. L'interfaccia permette inoltre di effettuare un controllo della qualità della misura che si sta effettuando: prima di ricavare la resistenza di strato è possibile confrontare le resistenze e le differenze di potenziale per ogni coppia di contatti, queste devono essere più simili possibili per garantire un corretto posizionamento dei contatti. È possibile inoltre plottare una curva I-V per le coppie di contatti, questa deve essere lineare per evitare di avere effetti non-ohmici. A questo punto il programma, dato un certo intervallo di corrente, scelto sulla base dei controlli precedenti, plotta il grafico dei plateau in scala logaritmica, sulle cui ascisse si trova la corrente e sulle ordinate i valori di resistenza di strato per ogni coppia di contatti. Tramite questo grafico è possibile verificare se i plateau di corrente si trovano nello stesso intervallo, se non lo sono le resistenze di contatto non sono buone, e si osservano quindi effetti di surriscaldamento diversi, è necessario quindi provare a controllare i contatti delle punte o modificare l'intervallo di corrente o scavare ulteriormente lo stato di ossido. Se i plateau sono nello stesso intervallo si sceglie un valore di corrente per il calcolo della resistenza in tale regione. È possibile inserire nel software un eventuale fattore di correzione geometrico  $Cr$  per la resistività che permette di correggere il calcolo delle due resistenze  $R_A$  e  $R_B$ , e lo spessore previsto per lo strato drogato  $t$  per poter calcolare la resistività  $\rho = R_S \cdot t$ . Tale fattore è 1.07 nel caso del Silicio.

Misurata la resistenza di strato  $R_s = \frac{R_A + R_B}{2}$  si effettua la misura di Hall. Si inserisce un campo magnetico sul campione utilizzando un magnete di  $0.625T$  e come prima si può effettuare una misura dei plateau di corrente per scegliere il valore di corrente da applicare nella misura. Il programma calcola la dose e la mobilità. Si inverte quindi il verso del campo magnetico ruotando di  $180^\circ$  il magnete e si rieffettua la misura di Hall. Si fa dunque una media dei valori della dose e della mobilità di Hall dei portatori con il campo magnetico positivo e negativo per avere un risultato finale con errore minore.

In particolare il software non dà esattamente la dose di portatori, ma la electron Hall dose  $n_H = \frac{1}{RH_s \cdot e}$ , dove  $RH_s$  è il coefficiente di Hall calcolato dal programma con il campo magnetico. La dose vera si trova moltiplicando tale valore per un coefficiente correttivo  $\gamma$  detto "hall scattering factor" che per il silicio è pari a 0.81. [18]

#### 4.4.1 Errori VdP-Hall

Gli errori nelle misurazioni Van der Pauw-Hall possono essere dovuti a due principali motivi:

1. Un'asimmetria della geometria dello strumento, che può consistere nell'avere le punte non completamente dritte, o non esattamente disposte sui vertici di un quadrato, ciò può provocare a sua volta un'asimmetria nei valori delle correnti che scorrono tra le coppie di contatti.
2. Un'inesattezza nel calcolo dei fattori di correzione per la resistenza di strato o nella dose di Hall. Il calcolo di tali fattori viene effettuato considerando il rapporto tra la lunghezza del



campione e il lato del quadrato su cui si trovano le punte, quindi se nel momento in cui la misura viene effettuata la geometria non è esattamente la stessa per cui è stato calcolato il fattore correttivo che il programma applica ai dati raccolti, questi ultimi risulteranno corretti per eccesso o per difetto.[19]

Sulla base di prove precedentemente effettuate l'errore di misura sulla resistenza di strato e sulla dose risulta mediamente del 10%, valore che per questa ricerca è sufficiente per accettare i risultati ottenuti perché l'esperimento su cui si basa questa tesi costituisce un'indagine esplorativa e non necessita una stima dell'errore per ciascun risultato. Essendo la prima volta che nella ricerca per il fotovoltaico si prova ad incorporare il drogante nel wafer texturizzato utilizzando il metodo del pulsed laser melting non si ricerca una elevata precisione nelle misure, ma principalmente di capire in che condizioni, e se, questa tecnica può essere utilizzata.

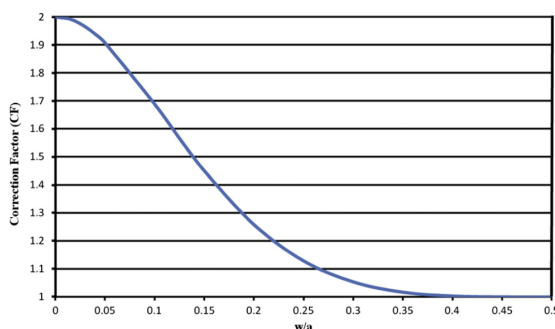


Figura 10: Grafico del coefficiente di correzione sulla resistenza di strato in funzione del rapporto  $w/a$

#### 4.5 Secondary ion mass spectrometry (SIMS)

La Secondary-ion mass spectrometry è una tecnica di caratterizzazione dei materiali ad alta sensibilità per la maggior parte degli elementi della tavola periodica. La superficie del campione viene bombardata con un fascio di ioni pesanti di ossigeno, argon o cesio accelerati da un potenziale di qualche keV, quando gli ioni colpiscono la superficie trasferiscono energia agli atomi del campione e alcuni di questi vengono espulsi. Parte di questi atomi costituisce il fascio secondario e viene ionizzato durante l'emissione, gli ioni sono poi accelerati in uno spettrometro di massa, in cui, sottoponendo gli ioni ad un campo magnetico e un potenziale noto, è possibile distinguere le particelle per la loro massa.

Lo strumento restituisce i profili di resa ionica raccolta dallo spettrometro in funzione del tempo di scavo. Per convertire i profili di resa ionica in concentrazione si utilizza il fattore di sensibilità relativa (RSF, Relative Sensibility Factor) e si effettua una calibrazione. L'RSF esprime quanto è sensibile il SIMS nella rivelazione degli atomi del campione e varia in base all'elemento studiato, al materiale della matrice in cui si trova e alle condizioni in cui è effettuata la misura, è possibile stimarlo misurando un campione a concentrazione nota. La calibrazione permette di convertire il segnale misurato in funzione del tempo di acquisizione ad un segnale in funzione della profondità, viene effettuata utilizzando la profondità del cratere di scavo misurata con un profilometro. [20]

#### 4.6 Photoluminescence imaging

La photoluminescence imaging è una tecnica sperimentale che permette di caratterizzare wafer di silicio senza dover entrare direttamente in contatto con il wafer, perciò questo metodo permette di non danneggiare il campione, e può essere utilizzato più volte e in fasi diverse dell'esperimento. Al contrario della photoluminescence spectroscopy permette di ottenere delle immagini

vere e proprie del campione e non solo degli spettri.

Nei laboratori NREL si utilizza un diodo laser(LD) (30W, 808nm) accoppiato a delle fibre ottiche per illuminare il wafer ed eccitare i portatori di carica con una frequenza tale che  $E_g < h \cdot \nu$ , dove  $E_g$  è l'energy gap per il materiale. Le fibre ottiche sono poi accoppiate a dei collimatori e diffusori ed emettono la radiazione da angoli opposti per eccitare in modo uniforme i portatori del campione. Una telecamera Si CCD raffreddata a  $-75C$ , alla quale è interposto un filtro per bloccare i raggi riflessi, permette di rilevare il segnale di fotoluminescenza.

Attraverso questa tecnica è possibile ricavare delle immagini che mappano le zone del campione in cui si hanno effetti di ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna: le zone chiare sono regioni dove la qualità del materiale è buona, le zone scure presentano effetti di ricombinazione dovuti a difetti o impurità, un esempio si può vedere in figura 13. [21] [22]

## 5 Preparazione dei campioni

I campioni utilizzati per effettuare l'esperimento sono simmetrici e sono preparati presso i laboratori NREL. Sono costituiti da un wafer di silicio n-type realizzato con il metodo Czochralski, con una resistività di  $3.5 \frac{\text{ohm}}{\text{cm}}$  e uno spessore di 180 nm, sopra a questo è posto uno strato di ossido  $SiO_2$  di spessore 1.5 nm, uno strato di silicio policristallino spesso 200 nm cresciuto con LPCVD(low pressure chemical vapor deposition) texturizzato e infine uno strato di materiale drogante depositato con tecniche diverse in base al tipo di materiale.

Nel caso del gallio il materiale è impiantato tramite impianto ionico a 10 keV con una concentrazione di  $2 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$ , mentre Boro e Fosforo sono depositati tramite CVD formando uno strato di amorfo di circa 20 nm.

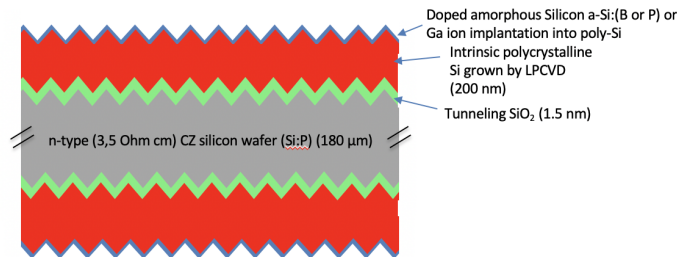


Figura 11: Schema del wafer di Silicio processato in questo lavoro di tesi

Presso il laboratorio del Dipartimento di Fisica ed Astronomia di Padova è applicata la procedura di Pulsed Laser Melting. Il laser ad eccimeri KrF (Coherent COMPex 201F), con lunghezza d'onda  $\lambda = 248 \text{ nm}$  e durata dell'impulso  $\tau = 22 \text{ ns}$ , agisce sul wafer su spot  $5.1 \times 5.1 \text{ mm}$ , lontani l'uno dall'altro 2 mm. Ogni wafer ha una dimensione di  $51.7 \text{ mm} \times 31.4 \text{ mm}$ , quindi su ogni campione preparato si trovano 28 spot disposti in 4 righe e 7 colonne, per ogni colonna viene variata l'energia del fascio laser, mentre per ogni riga viene variato il numero di impulsi. In alcuni casi su uno spot del wafer non si è applicato alcun impulso in modo da avere uno spot di controllo nelle misure. Lo schema è illustrato in figura 12.

Il processo laser è regolato tramite un'interfaccia computerizzata che permette di avere una lettura in linea dell'energia di ogni singolo impulso, vi è quindi un'elevata accuratezza nella preparazione dei campioni. A seguito della preparazione dei campioni alcuni sono stati inviati all'NREL in modo che potessero essere effettuate le misure di fotoluminescenza. Le energie con

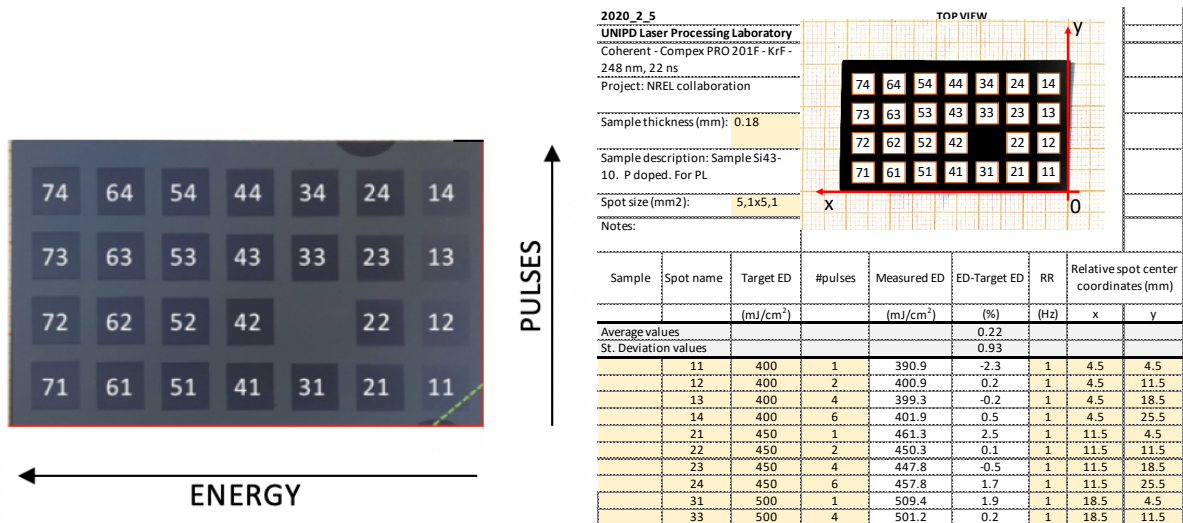


Figura 12: Schema che illustra come variano l'energia e gli impulsi al variare degli spot; Esempio di parte di un process report

cui i campioni sono stati processati e poi suddivisi tra NREL e UNIPD sono rappresentati in tabella numero 1.

Campione	Drogante	Range dell'Energia (mJ/cm <sup>2</sup> )	Impulsi	NREL	UNIPD
10	Boro	600-1200	1,2,4,6		x
11	Boro	600-1200	1,2,4,6	x	
12	Boro	200-500	1,4	x	x
Si43-13	Boro	400-700	1,2,4,6		x
Si43-14	Boro	400-700	1,2,4,6	x	
7	Fosforo	600-1200	1,2,4,6		x
8	Fosforo	600-1200	1,2,4,6	x	
9	Fosforo	200-500	1,4	x	x
Si43-09	Fosforo	400-700	1,2,4,6		x
Si43-10	Fosforo	400-700	1,2,4,6	x	
Si029-02	Gallio	200-600	1,4		x
Si029-05	Gallio	200-600	1,4	x	
Si029-06	Gallio	400-700	1,2,4,6	x	
3	Gallio	400-700	1,2,4,6		x

Tabella 1: Divisione dei campioni

Per i campioni che sono stati tenuti nei laboratori UNIPD ciascuno spot viene numerato sul retro in base alla riga e la colonna in cui si trova, quindi ogni campione viene tagliato utilizzando una punta in carburo di tungsteno in modo che abbia una dimensione che permetta di effettuare le misure VdP-Hall precedentemente illustrate. I campioni sono stati poi ulteriormente tagliati per effettuare le misure SIMS.

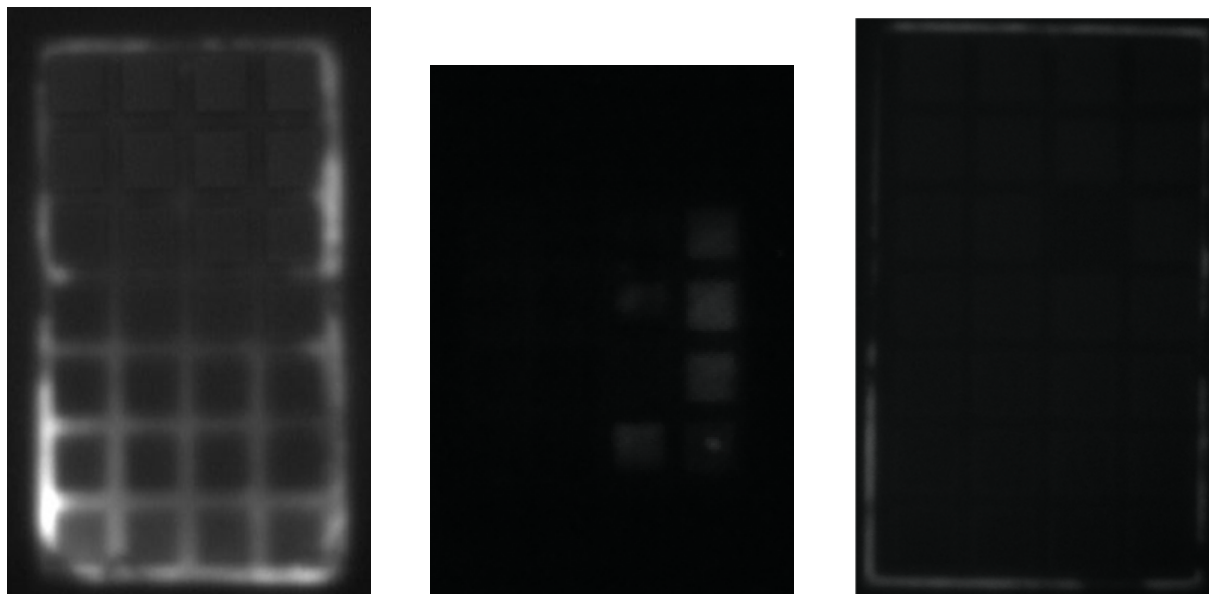


Figura 13: Fotoluminescenza del campione 10 12 Si43-14 (drogato B)

## 6 Analisi Dati

### 6.1 Boro

Dalle misure di fotoluminescenza del campione 9 (figura 13), processato con energie tra i 600 e i  $1200 \frac{mJ}{cm^2}$ , risulta che i campioni drogati con energie superiore a  $700 \frac{mJ}{cm^2}$  risultano molto scuri, si intuisce che un drogaggio con il pulsed laser melting a tali energie sia troppo pesante e danneggi il campione penetrando il substrato di diossido di silicio. Si è deciso allora di processare il campione 12 con energie tra i 200 e i  $500 \frac{mJ}{cm^2}$ , tuttavia si osserva che le misure elettriche risultano molto difficili da effettuare con energie minori a  $400 \frac{mJ}{cm^2}$ .

Per i campioni Si43-13 Si43-14 si è quindi deciso di effettuare impulsi laser con energie tra i  $400 \frac{mJ}{cm^2}$  e i  $700 \frac{mJ}{cm^2}$  e 1,2,4,6 impulsi. I grafici ottenuti dalle misure elettriche per il boro, relative ai campioni 10, 12, Si43-13 sono riportati nella figura numero 14.

Osservando le misure elettriche dei campioni drogati con il boro si osserva che resistenza di strato tende a diminuire con l'aumentare dell'energia dell'impulso, fino ai  $700 \frac{mJ}{cm^2}$ , quando ricomincia debolmente ad aumentare. Anche la dose aumenta molto lentamente fino ai  $700 \frac{mJ}{cm^2}$ , rimanendo dell'ordine di  $1 - 2 \cdot 10^{16} cm^{-2}$ , poi aumenta più rapidamente fino a  $4 \cdot 10^{16} cm^{-2}$ , mentre la mobilità su valori molto bassi, al di sotto dei  $10 \frac{cm^2}{Vs}$ ; sotto i  $400 \frac{mJ}{cm^2}$  la mobilità è particolarmente bassa, probabilmente perchè, a causa della bassa energia del laser, il drogante risulta molto confinato o si ha una ricristallizzazione non buona.

Dalle misure SIMS sul campione Si43-13, che contiene solo spot sottoposti a energie tra i 400 e i  $700 \frac{mJ}{cm^2}$ , appare che al di sopra dei  $500 \frac{mJ}{cm^2}$  di energia lo strato di ossido viene intaccato, già a partire dagli spot sottoposti ad un solo impulso. Dalla figura 15 si osserva inoltre che la curva della concentrazione dell'ossigeno per i segnali a un'energia di 650 e  $700 \frac{mJ}{cm^2}$  non presenta un picco ben definito, come accade per le energie minori, il contrario accade per la curva del boro, che risulta invece molto più diffuso, coerentemente con la previsione dello spessore liquefatto e tempo di liquefazioni crescenti all'aumentare della densità di energia.

Questo suggerisce un'ulteriore interpretazione per l'andamento della curva di mobilità: la mobilità cresce all'aumentare dell'energia perchè contemporaneamente aumenta la profondità a cui il boro diffonde riducendone la concentrazione, questo avviene fino a un'energia di  $500 \frac{mJ}{cm^2}$ , dopo

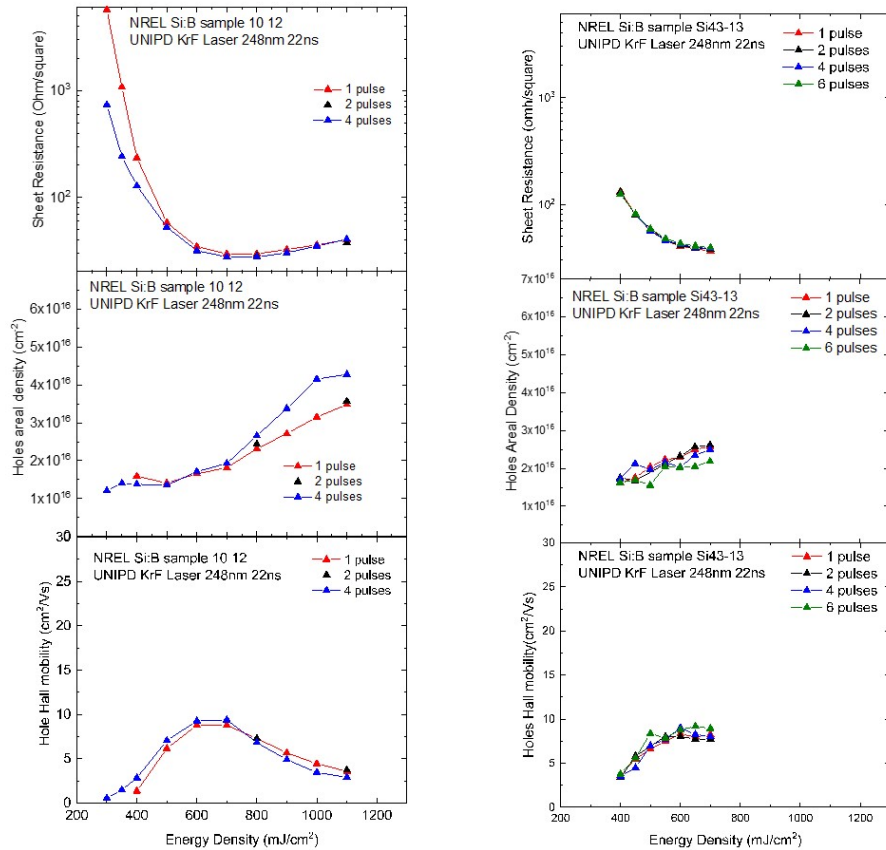


Figura 14: Risultati delle misure elettriche dei campioni drogati con B

di che la mobilità scende e la dose aumenta, però il fascio laser intacca anche lo strato di ossido provocando la diffusione di ossigeno che riduce la mobilità rovinando il drogaggio.

Nell'analisi è anche necessario considerare la presenza della texturizzazione che può aver provocato un drogaggio non completamente uniforme, a causa della continua variazione dell'inclinazione della superficie e quindi il diverso assorbimento di energia sui picchi, le valli e le facce delle piramidi. Questo ha sicuramente un effetto sull'accuratezza delle misure SIMS che andrebbero effettuate su un campione piano in modo da avere il fascio che incide uniformemente sulla superficie del campione.

Per migliorare la precisione dell'analisi sarebbe utile avere uno strumento con migliore risoluzione laterale di quello presente nel nostro laboratorio per poter effettuare misure mirate solo nei vertici, solo nelle valli o solo sulle facce delle piramidi, in modo da comprendere con precisione come può variare la distribuzione di drogante su tutta la superficie del campione. Sarebbe inoltre interessante utilizzare un microscopio elettronico per poter osservare se e come viene modificata la superficie texturizzata a seguito dell'azione del fascio laser.

Le misure di fotoluminescenza dei campioni 12 e Si43-14 risultano molto scure e non rappresentano ciò che si ricava dalle misure elettriche, anche nella regione non sottoposta a irraggiamento. Una ipotesi, da verificare, dei risultati anomali di fotoluminescenza (riscontrati anche nei campioni drogati con P, si veda il paragrafo 6.3), riguarda possibili contaminazioni metalliche indotte dal contatto del campione con lo stage portacampioni durante i processi laser.

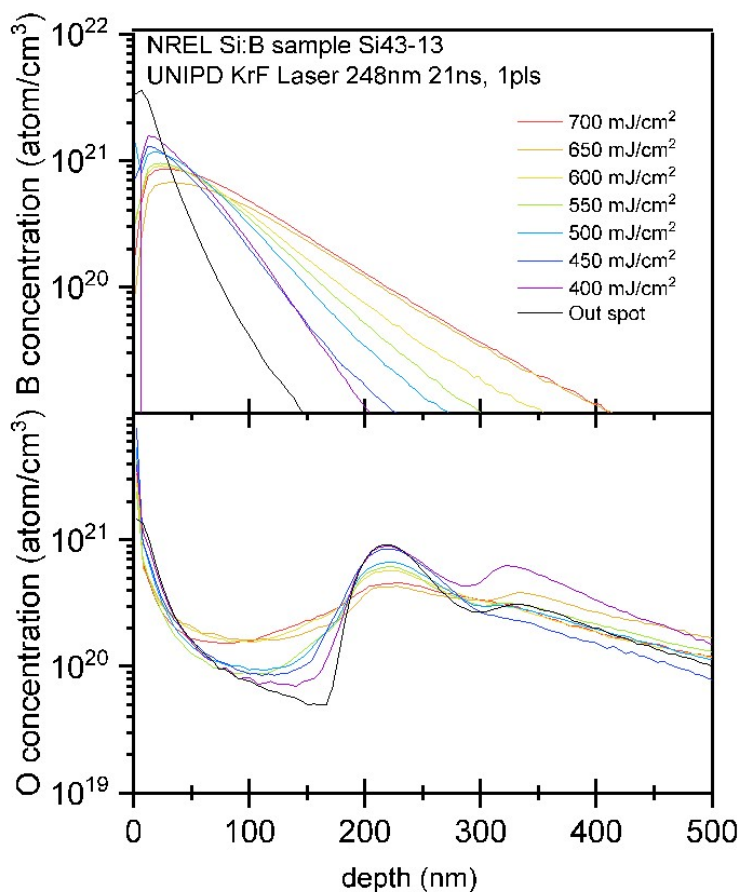


Figura 15: Grafico ricavato dalle misure SIMS degli spot processati ad 1 impulso del campione Si43-13

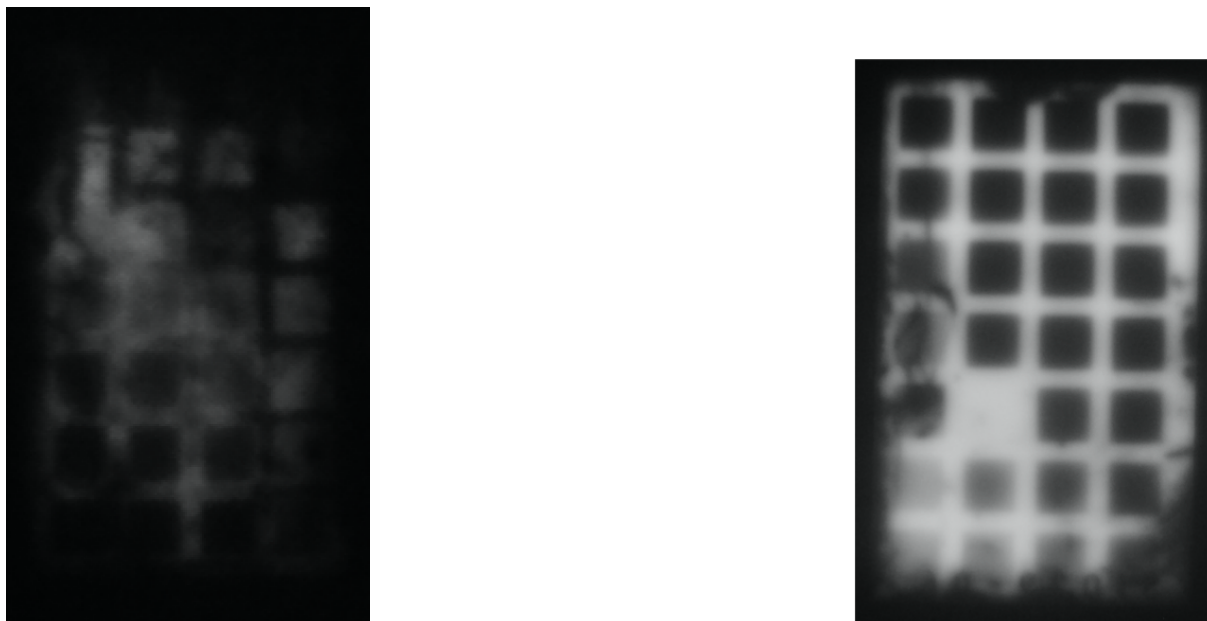
## 6.2 Gallio

I campioni di gallio su cui sono state effettuate le misure elettriche sono il Si29-05 e 3; i campioni Si29-07 e 5 sono stati sottoposti alla fotoluminescenza, le immagini ricavate sono riportate in figura 16.

I campioni Si29-05 e Si29-07 sono stati processati ad energie laser tra i 200 e i 600  $\frac{mJ}{cm^2}$ . Da questo primo processo esplorativo si osserva che le misure elettriche al di sotto dei 400  $\frac{mJ}{cm^2}$  non risultano effettuabili a causa degli effetti di non ohmicità dei contatti elettrici dello strumento quando a contatto con i relativi spot del wafer. Dalla misura di fotoluminescenza del wafer Si29-07, si nota che le regioni processate ad energie di 350-400  $\frac{mJ}{cm^2}$  risultano le più chiare e quindi sarebbero quelle con effetti di ricombinazione minori, tuttavia la qualità di tale immagine di fotoluminescenza è bassa, probabilmente a causa di danneggiamenti superficiali indotti dal maneggiamento del campione.

A seguito degli esiti delle prime misure si è deciso di preparare i campioni 3 e 5 con energie tra i 400 e i 700  $\frac{mJ}{cm^2}$  seguendo lo schema riportato in figura 12.

La misura di fotoluminescenza del campione Si029-06 risulta di qualità più alta, rispetto a quella del campione Si029-05, poichè durante i processi si è cercato di maneggiare il campione con più cura. Da quest'ultima misura si osserva che le aree più scure, e quindi più danneggiate,



**Figura 16:** Grafico ricavato dalle misure di fotoluminescenza dei campioni drogati Si29-05 e Si29-06(drogato Ga)

sono quelle processate ad energie laser maggiori.

I dati per la resistenza di strato del campione 3 sono in buon accordo con quelli del primo campione processato (Si29-05), la resistenza di strato è elevata per fasci laser a basse energie, per poi diminuire quando aumenta l'energia del fascio. Le misure di dose e di mobilità presentano un risultato inaspettato: sono positive ad energie minori di  $450 \frac{mJ}{cm^2}$  e negative per energie del fascio laser superiori. Dal momento che il segno della dose indica il tipo di portatori di carica si ha che se questa è positiva i portatori sono lacune e se è negativa i portatori sono elettroni. Tuttavia, essendo il gallio un drogante p-type, i portatori di carica del silicio drogato con il gallio dovrebbero essere positivi.

White et al. nel 1980 [16] hanno mostrato che processando un wafer di silicio, su cui è stato impiantato del gallio con impianto ionico (concentrazione  $3.2 \cdot 10^{15} cm^{-2}$ ), utilizzando un impulso laser di lunghezza d'onda 694 nm ed energia  $1.5 J/cm^2$  con una durata di 15 ns, si ottiene un coefficiente di segregazione sperimentale pari a 0.2, invece del valore teorico 0.008, permettendo di superare il limite di solubilità teorico e avere gallio altamente sostituzionale nella parte superficiale del wafer: il gallio segrega in superficie. Tale effetto si può osservare in figura 18. Ci si potrebbe aspettare allora un fenomeno simile anche nei wafer processati in questo lavoro, ma dai nostri dati si vede che se accade, non accade così marcatamente. Probabilmente ciò è dovuto al processo utilizzato per introdurre il drogante, ovvero l'impianto ionico, ci si aspetta di produrre una regione superficiale amorfa di 70-100 nm, seguita da una regione pesantemente danneggiata. Questo, unito alla presenza della texturizzazione, potrebbe comportare un drogaggio dopo processi laser ad energie medio basse fortemente disuniforme e localmente con qualità cristallina molto bassa, a seguito del danno residuo indotto dall'impianto ionico che provoca una ricrescita epitassiale imperfetta. Ad energie più alte invece, come nel caso del Boro, si verifica una rottura dell'ossido di tunnel, che implica il danneggiamento del drogaggio e misure elettriche poco attendibili poiché la corrente fluisce probabilmente nel substrato. Si può ipotizzare che il fenomeno osservato da White et al. si verifichi per gli spot nei quali i portatori di carica risultano positivi, anche se in modo molto ridotto perché il nostro drogaggio non è buono. Gli spot per cui la dose risulta negativa corrispondono alle alte energie in cui lo strato

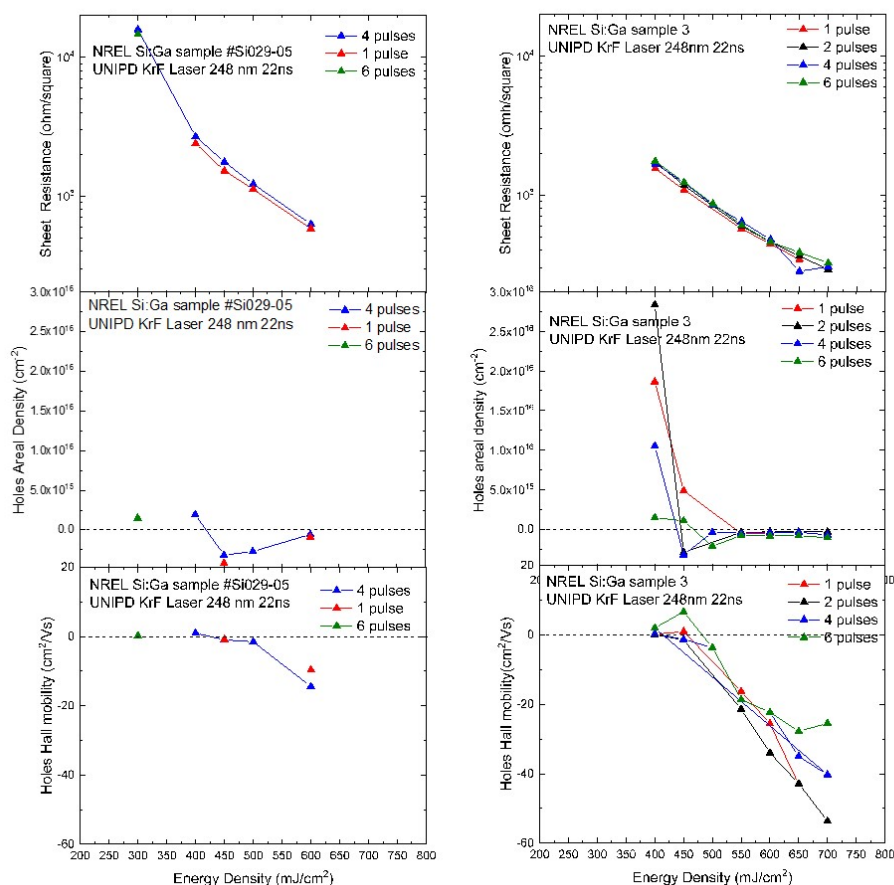


Figura 17: Grafico ricavato dalle misure elettriche dei campioni drogati con Ga

di ossido è pesantemente intaccato dal laser: le misure elettriche rivelano le cariche presenti del diossido di silicio invece che i portatori di carica del gallio.

Si nota che nel campione drogato con il gallio l'ossido è intaccato a energie minori che il campione drogato con il boro, ciò dipende dalla tecnica con cui i due droganti sono depositati sul wafer di silicio. Il boro è depositato tramite CVD che permette di conservare una struttura cristallina al di sotto dell'amorfo sulla superficie del wafer, mentre l'impianto ionico, con cui è impiantato il gallio, danneggia la struttura cristallina superficiale che viene sostituita da materiale amorfo. L'energia necessaria a fondere l'amorfo è minore di quella necessaria a fondere la struttura cristallina, quindi a parità di energia del laser lo strato di ossido è raggiunto più velocemente nel wafer che è stato sottoposto a impianto ionico che a CVD.

### 6.3 Fosforo

I primi due campioni di fosforo processati sono stati il 7 e l'8, con energia del fascio laser tra i 600 e i 1200  $\frac{mJ}{cm^2}$ . Dalla misura di fotoluminescenza del campione 8, riportata in figura 19, si deduce che come nel caso del boro, che le energie superiori a 700  $\frac{mJ}{cm^2}$  intaccano l'ossido di tunnel perchè gli spot relativi a tali energie risultano molto scuri. Il campione 9 è quindi processato ad energie tra i 200 e i 500  $\frac{mJ}{cm^2}$  e diviso tra i due laboratori.

Anche in questo caso le misure elettriche risultano problematiche per gli spot processati con energie minori di 300  $\frac{mJ}{cm^2}$  e la misura di fotoluminescenza (figura 19) ha una pessima qualità, così come quella del campione 12 di boro effettuata insieme ad essa. La pessima resa della foto-



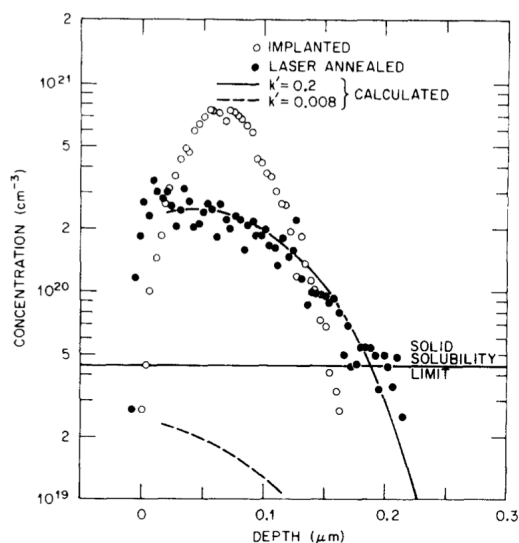


Figura 18: Coefficiente di Segregazione ricavato da White et al. [16]

luminescenza si ipotizza sia dovuta al contatto del wafer, processato con CVD, con la superficie metallica del portacampioni.

A seguito di queste misure per i campioni Si43-09 e Si43-10 si è deciso di concentrarsi sulle energie tra i 400 e i 700  $\frac{mJ}{cm^2}$ .

Dai grafici delle resistenze di strato dei campioni 7,9, Si43-09, in figura 20, si osserva una buona riproducibilità, poiché tutti i campioni presentano lo stesso andamento: a basse energie i valori delle resistenze di strato sono elevati perché la concentrazione del drogante nel wafer è bassa, mentre diminuisce all'aumentare dell'energia del fascio laser e della diffusione del drogante.

A basse energia la dose è circa del valore  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  e la mobilità risulta inferiore a  $200 \text{ cm}^2/Vs$ . I dati che corrispondono ad energie superiori ai  $500 \frac{mJ}{cm^2}$ , quindi quelli per cui la mobilità sembra crescere, sono da trascurare poiché essendo il wafer trattato con CVD, come nel caso del boro, ci si aspetta che circa sopra i  $500 \frac{mJ}{cm^2}$  lo strato di ossido venga intaccato dal fascio laser danneggiando il drogaggio.

Potrebbe essere utile effettuare in futuro delle misure SIMS su questo campione per comprendere più nel dettaglio fino a che profondità il fosforo diffonde, tuttavia l'analisi del P richiede alte risoluzioni in massa per eliminare l'interferenza tra  $^{31}P^-$  e lo ione molecolare  $^1H^{30}Si^-$ , condizione altamente difficoltosa da ottenere a causa della texturizzazione.

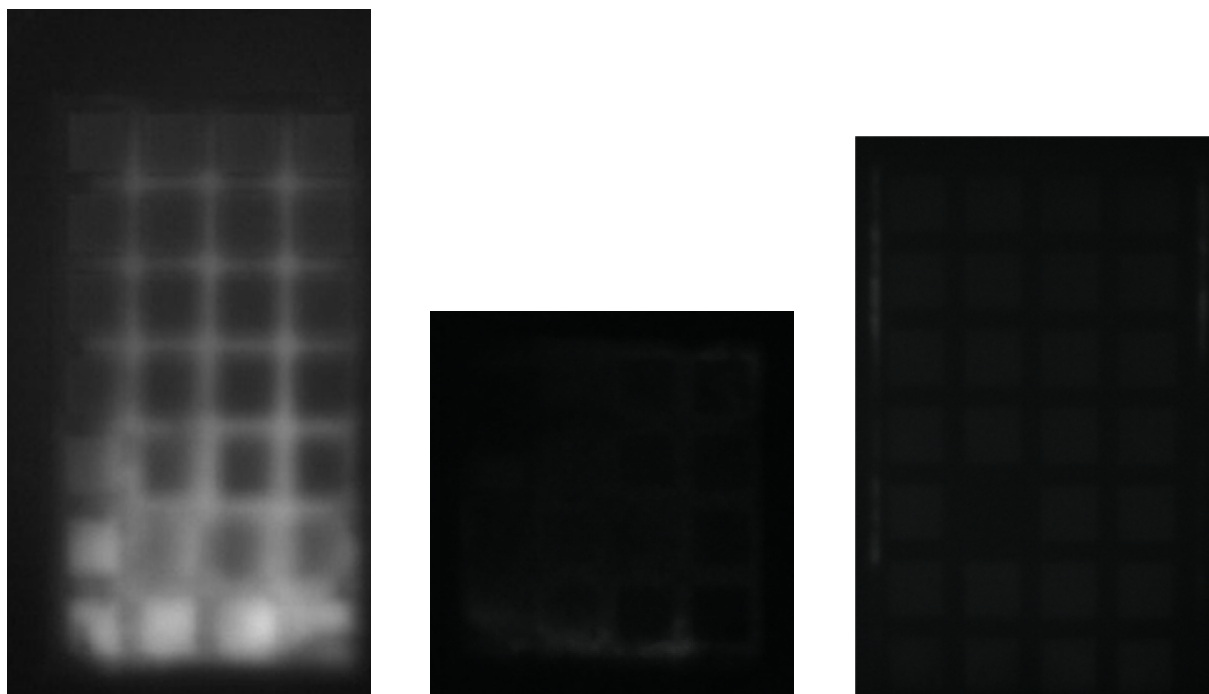


Figura 19: Fotoluminescenza del campione 8,9 Si43-10(drogato P)

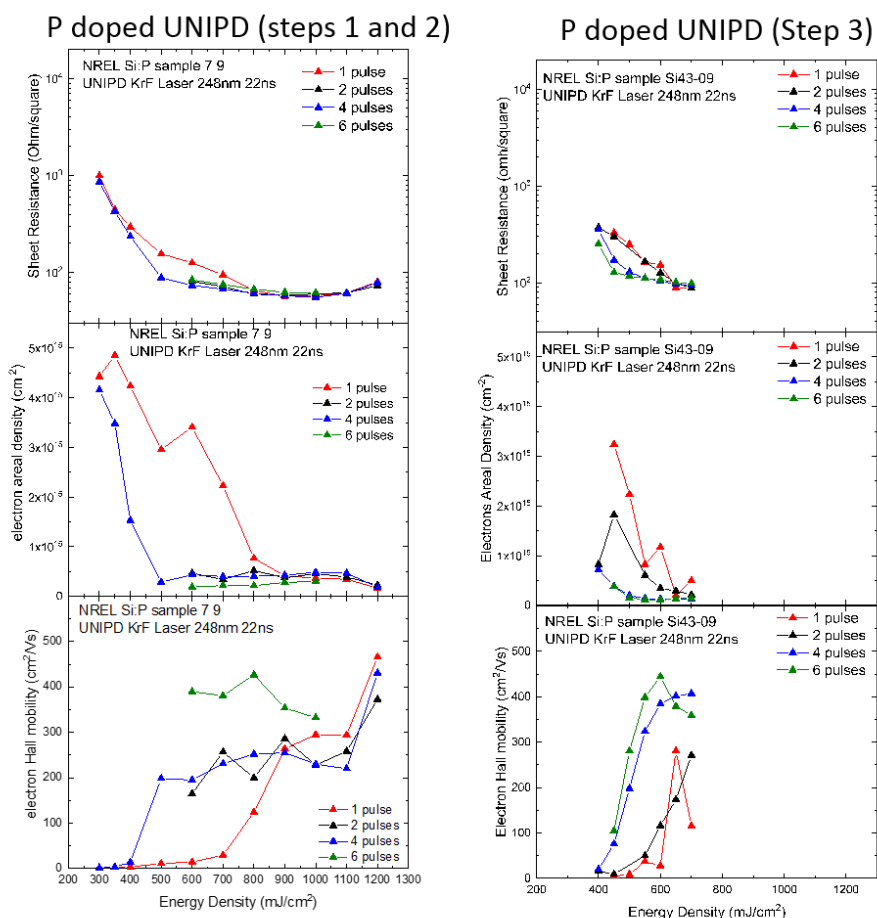


Figura 20: Grafico ricavato dalle misure elettriche dei campioni drogati con P

## 7 Conclusioni

A seguito di questa indagine esplorativa si possono trarre alcune conclusioni sull'uso della tecnica del pulsed laser melting per il drogaggio di celle fotovoltaiche a base di wafer di silicio texturizzati con KOH e passivati da  $SiO_2$ .

Nel complesso la superficie texturizzata presenta una grande sfida nell'uso del PLM, in quanto la texturizzazione non permette un assorbimento omogeneo della radiazione laser, e conseguentemente il drogaggio non è completamente omogeneo. Effettuare misure SIMS molto localizzate su picchi, valli e facce delle piramidi prodotte dalla texturizzazione, in combinazione a studi con microscopio elettronico, potrebbe permettere di comprendere meglio come la texturizzazione interferisce con l'uso del pulsed laser melting e qual è il grado di uniformità dei drogaggi che si ottengono.

Per quanto riguarda l'uso del pulsed laser melting per le celle di nuova generazione con i contatti sul retro il PLM rimane comunque una tecnica promettente e verrà investigata in una fase successiva a questo lavoro, in quanto contatti di questo tipo di celle vengono effettuate su superfici non texturizzate.

## Riferimenti bibliografici

- [1] Yoshikawa, K. et al. Nat. Energy 2, 17032 (2017) *Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%*
- [2] R.C. Jaeger ,T.N. Blalock ,2011, 4th edition , McGraw-Hill *Microelectronic circuit design*
- [3] UIT Cambridge Ltd (2016) *Solar Energy*
- [4] <https://www.nrel.gov/research/re-photovoltaics.html> *NREL website*
- [5] Kale et al. IEEE Journal of Photovoltaics, vol. 9, no. 6, November 2019 *Modifications of textured Si surface morphology and its effect on poly-Si/SiOx contact passivation*
- [6] Solar Energy Materials and Solar Cells,June 2018 *SiO2 surface passivation layers – a key technology for silicon solar cell*
- [7] Conference Paper · June 2015 DOI: 10.1109/PVSC.2015.735606 *Implementation of Tunneling Passivated Contacts into Industrially Relevant n-CzSi Solar Cells*
- [8] D. C. Walter, B. Lim, K. Bothe, V. V. Voronkov, R. Falster, and J. Schmidt, Appl. Phys. Lett.,vol. 104, no. 4, p. 042111, 2014 *Effect of rapid thermal annealing on recombination centres in boron-doped Czochralski-grown silicon*
- [9] MaterialsResearch Society, 2015 doi:10.1557/mre.2015.3 *MRS Energy Sustainability: A Review Journal*
- [10] C.B.Honsberg and S.G.Bowden, [www.pveducation.org](http://www.pveducation.org), 2019 *Photovoltaics Education Website*
- [11] Hindawi Publishing Corporation,The Scientific World JournalVolume 2013, Article ID 470347,<http://dx.doi.org/10.1155/2013/470347> *Advancements in n-Type Base Crystalline Silicon Solar Cells and Their Emergence in the Photovoltaic Industry*
- [12] <https://www.nrel.gov/pv/silicon-materials-devices-rd.html> *NREL website*

- [13] Technologies and Applications, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2011, Pages 3-23 <https://doi.org/10.1533/9780857094902.1.3> *Nanocoatings and Ultra-Thin Films*
- [14] Encyclopedia of Materials: Science and Technology ISBN: 0-08-0431526 pp. 4284–4286) *Ion Implantation*
- [15] J. M. Poate e J. W. Mayer , Academic Press, 1982 *Laser Annealing of Semiconductors*,
- [16] Journal of Applied Physics 51, 738 (1980); doi: 10.1063/1.327334 *Supersaturated substitutional alloys formed by ion implantation and pulsed laser annealing of group III and group V dopants in silicon*
- [17] <https://refractiveindex.info/?shelf=mainbook=Sipage=Schinke> *Refractive Index Website*
- [18] <http://www.nist.gov/pml/div683/hall.cfm> *Hall Effect Measurements*
- [19] J.D. Weiss / Solid-State Electronics 62 (2011) 123–127 *Generalization of the van der Pauw relationship derived from electrostatics*
- [20] Ann. Rev. Mater. Sci. 1985. 15: 517-548 *Secondary Ion Mass Spectrometry*
- [21] T. Trupke, R. A. Bardos, M. C. Schubert, and W. Warta, Appl. Phys. Lett. 89, 2006, 044107 *Photoluminescence Imaging of Silicon Wafers*
- [22] Steve Johnston, Greg Berman, Nathan Call, Richard Ahrenkiel, 2008, Material Research Society *Evaluation of Four Imaging Techniques for the Electrical Characterization of Solar Cells*