

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

**Pulsed Laser Melting applicato al drogaggio di silicio
cristallino in celle fotovoltaiche**

Relatore

Prof. Enrico Napolitani

Laureando

Alessandro Tonon

Anno Accademico 2019/2020

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Obiettivo	1
2	Funzionamento delle celle fotovoltaiche	2
2.1	Effetto Fotovoltaico	2
2.2	Giunzione p-n	2
2.3	Tipologie di celle fotovoltaiche	3
2.4	Texturizzazione	3
2.5	Passivazione	4
2.6	Drogaggio	5
3	Celle fotovoltaiche basate su silicio cristallino	5
4	Tecniche applicate	7
4.1	Tecniche di deposito drogante	7
4.1.1	Chemical Vapor Deposition	7
4.1.2	Impianto ionico	7
4.2	Pulsed Laser Melting	7
4.3	Misure VdP-Hall	10
4.3.1	Misure Van der Pauw	10
4.3.2	Effetto Hall	10
4.3.3	Protocollo di caratterizzazione	11
4.4	Secondary-ion mass spectrometry	12
4.5	Misure di Fotoluminescenza	12
5	Preparazione campioni	12
6	Analisi dati	14
6.1	Campioni drogati con B: SI043-36, SI043-37	14
6.2	Campioni drogati con P: SI043-33, SI043-34	17
6.3	Campioni drogati con Ga: SI126-2, SI126-3, SI126-5	18
7	Conclusioni	20
8	Bibliografia	21

1 Introduzione

Il fabbisogno energetico globale è al giorno d'oggi in continua crescita tanto che i combustibili fossili potrebbero non essere sufficienti nel prossimo futuro. Inoltre il loro elevato ritmo di consumo potrebbe esaurirne le scorte principali in tempi più rapidi di quelli attesi. Per non rimanere impreparati di fronte a questa eventualità la ricerca sta effettuando consistenti sforzi nello studio di energie a basso impatto ambientale e, soprattutto, rinnovabili. Una delle fonti più direttamente accessibili risulta essere la radiazione solare: per questo il settore del fotovoltaico è tra i più indagati ed incentivati. L'abbattimento dei costi di produzione e l'elevato miglioramento della qualità dei materiali, volti ad ottenere efficienze più elevate, hanno permesso una diffusione sempre più vasta di celle solari. Le proiezioni indicano che nell'arco di 30 anni il fotovoltaico potrebbe contribuire al fabbisogno energetico del globo per oltre il 20%. Le celle fotovoltaiche basate su silicio rappresentano da anni una delle migliori scelte disponibili in relazione ai costi ed all'efficienza. Qualità come un energy gap adatto all'assorbimento della radiazione solare e l'abbondanza della materia prima hanno favorito infatti la ricerca di questa tipologia di celle. Le tecniche moderne di lavorazione permettono di ottenere materiali di altissima qualità in grado di raggiungere tassi di fotoconversione elevati. In aggiunta a questo i costi richiesti per l'utilizzo di tali processi non risultano particolarmente elevati. Le ricerche in quest'ambito continuano con l'obiettivo di incrementare l'efficienza delle celle fotovoltaiche riducendone allo stesso tempo i costi. A questo scopo risulta particolarmente importante lo studio di processi alternativi a quelli tradizionali con la possibilità di sostituirli anche nella produzione su vasta scala. Soluzioni promettenti già adottate nell'ambito dei laboratori di ricerca sono la passivazione dei contatti e lo spostamento dei contatti sul retro della cella finalizzate a spingere l'efficienza verso il limite teorico del 29.1%, stimato per celle fotovoltaiche a base di c-Si. [1]

1.1 Obiettivo

Il lavoro effettuato in questa tesi si è svolto nell'ambito della 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 principale del progetto è l'attivazione di drogante p-type su un wafer di c-Si n-Cz, passivato con SiO_2 impiegato come ossido di tunnel, con l'utilizzo della tecnica del pulsed laser melting (PLM) allo scopo di realizzare celle fotovoltaiche avanzate. Lo studio di questa nuova metodologia di drogaggio è motivato dalle difficoltà, incontrate utilizzando metodi tradizionali, di drogare p-type un wafer silicio n-type senza degradare lo strato di ossido di tunnel. Uno sviluppo collaterale indagato dallo studio riguarda la possibilità di realizzare drogaggi estremamente precisi e ben localizzati. Ottenere questi risultati mediante il pulsed laser melting potrà rivelarsi utile nella realizzazione di celle PV a base di c-Si di nuova generazione: la presenza di contatti solamente sul retro richiede infatti l'alternarsi di aree con diverso drogaggio sulla sola superficie posteriore. Il processo è stato testato con l'uso di tre droganti: come droganti p-type sono stati utilizzati boro e gallio, mentre come drogante n-type il fosforo. Le tecniche di deposizione di questi elementi sono state il chemical vapor deposition e l'impianto ionico, il drogaggio vero e proprio, ovvero la diffusione e attivazione elettrica degli atomi droganti, è stato eseguito per mezzo del pulsed laser melting. Successivamente i campioni sono stati caratterizzati con misure di mobilità e dose dei portatori di carica, dei profili di concentrazione e di fotoluminescenza in modo da verificare la qualità del drogaggio dei campioni e le condizioni dello strato passivato SiO_2 .

Presso il Dipartimento di Fisica ed Astronomia di Padova io ed 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 tramite chemical vapor deposition di fosforo e boro e le misure di fotoluminescenza successive al pulsed laser melting.

2 Funzionamento delle celle fotovoltaiche

2.1 Effetto Fotovoltaico

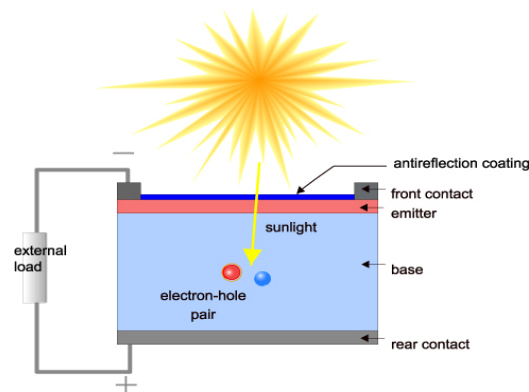


Figura 1: Schema esemplificativo del funzionamento di una cella PV [2]

L'effetto fotovoltaico consiste nella generazione di una differenza di potenziale tramite l'interazione di fotoni con un determinato materiale. La tecnologia fotovoltaica o fotovoltaico, abbreviato spesso in PV dall'inglese 'Photovoltaics', sfrutta il trasferimento dell'energia del fotone che incide sul materiale semiconduttore, per permettere all'elettrone coinvolto di saltare dalla banda di valenza a quella di conduzione, lasciandosi dietro una lacuna. Si ottiene una coppia elettrone-lacuna, con il primo in banda di conduzione e la seconda in banda di valenza. Se la carica è immersa in un campo elettrico, essa può essere raccolta in un opportuno circuito prima che l'elettrone naturalmente si disecciti, emettendo un fotone e tornando ad occupare la lacuna in banda di valenza. La presenza del campo elettrico quindi separa gli elettroni dalle lacune impedendo la ricombinazione e generando una corrente fotovoltaica. [2][10]

2.2 Giunzione p-n

In un wafer di silicio è possibile ottenere zone con diversa concentrazione di portatori di carica. Le zone in cui le lacune rappresentano i portatori maggioritari vengono identificate con l'appellativo di p-type poichè le cariche effettivamente libere di muoversi nel materiale sono positive. Analogamente le porzioni di wafer con eccesso di elettroni vengono definite n-type. Per allontanare il silicio dalla condizione di equilibrio che vede uguale concentrazione di portatori negativi e positivi, si ricorre al processo di drogaggio, il quale consiste nell'introduzione di impurità in grado di sostituirsi agli atomi di silicio ma con un differente numero di elettroni di legame a disposizione rispetto ai 4 del silicio. Utilizzando elementi con più di 4 elettroni di valenza, degli elettroni rimangono liberi ed aumentano la concentrazione di portatori negativi: si ottengono in questo modo materiali n-type, sfruttando ad esempio elementi come il fosforo appartenenti al V gruppo della tavola periodica. Per elementi in cui gli elettroni di valenza siano inferiori a 4, il legame mancante si comporta come una carica positiva detta lacuna che può attirare un elettrone vicino per completare il legame. In questo modo la lacuna si sposta ad un atomo adiacente e risulta un portatore di carica positivo: il materiale che si ottiene è quindi p-type, mentre i droganti tipicamente usati sono elementi del III gruppo come gallio e boro. Le celle fotovoltaiche sono basate su una giunzione p-n ovvero su un semiconduttore contenente due regioni p-type e n-type adiacenti. La differenza di concentrazione di portatori genera una corrente di diffusione che porta ad un accumulo di cariche fisse sui lati della giunzione tra le due regioni, nello specifico di elettroni sul lato p-type e di lacune sul lato n-type. L'accumulo di carica è responsabile a sua volta di una differenza di potenziale a cui è associata una corrente di drift che si oppone alla precedente. Raggiunto l'equilibrio dinamico la corrente netta che attraversa il materiale si azzerà. In presenza di irraggiamento solare l'equilibrio si sposta a potenziali maggiori, ma connettendo opportunamente le due regioni con contatti metallici ad una rete esterna, la corrente fotovoltaica può essere estratta e sfruttata. In questo modo l'energia solare viene convertita in energia elettrica. [2]

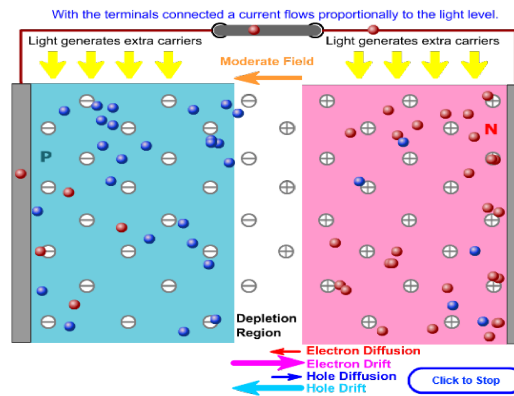


Figura 2: Esempio di giunzione p-n con regione di svuotamento di carica in una cella PV [9]

2.3 Tipologie di celle fotovoltaiche

Ad oggi le soluzioni per la produzione di energia fotovoltaica si distinguono in quattro categorie principali di celle PV. [3]

1. Celle solari in silicio, distinte a loro volta in diverse categorie in base alla struttura (PERC, PERL, PERT, IBC, HIT, HJT). Sono solitamente riunite in grandi moduli installabili su superficie piane come tetti oppure ampie distese di terreno.
2. Celle solari di tipo thin-film: sfruttano materiali semiconduttori come il silicio amorfo, il tellurio di cadmio o il diseleniuro di rame indio gallio per realizzare strati sottili pochi micrometri. Con il vantaggio di una grande flessibilità in combinazione con bassi costi di produzione, questa tipologia di celle si adatta facilmente a dispositivi portatili.
3. III-V solar cells: realizzate, come suggerito dal nome, con elementi del terzo e del quinto gruppo della tavola periodica, sono celle ad alta efficienza ma estremamente costose. Per questo vengono usate in campi limitati, dove sono richieste alte efficienze oppure in cui il peso sia importante, come nel caso di utilizzo in satelliti o in impianti fotovoltaici a concentrazione. Elementi tipicamente utilizzati sono gallio ed indio per il terzo gruppo e arsenico ed antimonio per il quinto.
4. Celle fotovoltaiche di nuova generazione: sono in fase di sviluppo celle basate su nuovi materiali, tra i quali troviamo materiali organici, ibridi di materiali organici e non, celle in perovskite e le quantum dots cells.

2.4 Texturizzazione

Un aumento di efficienza della cella fotovoltaica può essere ottenuto diminuendo la frazione di radiazione riflessa dalla superficie e non assorbita. Per questo motivo sono stati introdotti dei processi in grado di alterare la conformazione superficiale del materiale conferendo una texturizzazione. Tipicamente si utilizza un processo di rimozione chimica (etching) mediante una soluzione di KOH: il processo struttura la superficie in una serie di microscopiche piramidi equilatera a base quadrata. I lati della base variano da 1 a 10 micrometri ed i lati risultano allineati a Si(110) rispetto al cristallo della matrice. Le facce laterali che appartengono ai piani Si(111) permettono di riassorbire parte della radiazione riflessa: per un fascio che incide sulla faccia della piramide e viene riflesso è possibile incidere successivamente sulla faccia di una piramide adiacente, avendo in questo modo una seconda possibilità di essere assorbito nel materiale, come esemplificato in Figura 3. Il coefficiente di riflessione per un wafer di silicio piano è di 0.4 nel range del visibile [17], mentre grazie alla texturizzazione piramidale risulta ridotto a 0.15. In questo modo la quantità di radiazione complessivamente assorbita aumenta dal 60 all'85 %. La superficie aumenta di un fattore 1.7 [4], mentre complessivamente l'energia assorbita risulta superiore dell'1.45%. Tra gli effetti negativi vi è tuttavia l'incremento degli effetti di ricombinazione superficiale. Questi sono dovuti chiaramente all'aumento della superficie del 70%, all'aumento di difetti per uno strato passivato lungo il piano Si(111) invece che Si(100) come per

il silicio piano, un aumento della non uniformità della crescita dello strato passivato con la presenza delle piramidi e l'aumento della ruvidità della superficie che causa maggiore ricombinazione. Il gruppo di ricerca di Paul Stradins ha lavorato per risolvere questa problematica nella direzione della sostituzione della molecola chimica utilizzata, KOH: applicando una soluzione di HF:HNO₃ si è notato un miglioramento nella qualità della passivazione. [4]

Inoltre applicando un ulteriore strato di Si₃N₄ al di sopra della texturizzazione per mezzo della tecnica del chemical vapor deposition, o una delle sue varianti, si ottiene uno strato antiriflettente (AR) che migliora ulteriormente le capacità di assorbimento del materiale. [9]

Una fase della ricerca svolta prima di questo lavoro di tesi ha riguardato lo studio del drogaggio mediante PLM su materiali texturizzati. Lo studio ha mostrato che la metodologia del PLM è poco adatta a superfici non planari a causa delle conseguenti disuniformità del processo (disuniformità nell'assorbimento della radiazione, diffusione del calore e meccanismi di liquefazione e ricristallizzazione). La tecnologia con tutti i contatti sul retro a cui è rivolto questo lavoro di tesi richiede invece la realizzazione dei contatti su una superficie non texturizzata, dove il processo PLM è decisamente più promettente.

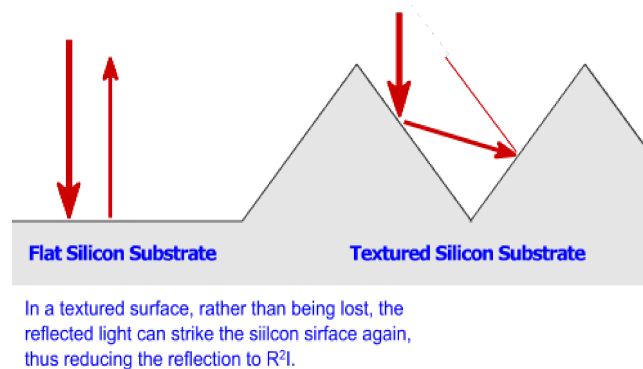


Figura 3: Aumento della radiazione assorbita a causa della texturizzazione del materiale [9]

2.5 Passivazione

Uno dei principali problemi che limitano l'efficienza delle celle fotovoltaiche è il tempo di vita medio delle coppie lacuna elettrone. In condizioni normali esso risulta spesso insufficiente per la raccolta efficace da parte dei contatti elettrici. La riduzione degli effetti di ricombinazione alla superficie del semiconduttore per mezzo di processi di passivazione permette quindi di aumentare l'efficienza delle celle fotovoltaiche fino al 20%. Un primo tentativo venne effettuato con l'utilizzo della molecola di SiN_x depositata in un sottile strato sulla superficie del materiale tramite plasma-enhanced chemical vapor deposition. Tuttavia l'introduzione dell'uso dell'ossido di alluminio Al₂O₃ permise di salire ad efficienze del 22%. Questo ossido viene depositato con tecniche come il atomic layer deposition oppure del plasma-enhanced vapor deposition. Un ulteriore sviluppo delle tecniche di passivazione ha portato all'introduzione di un sottile strato di diossido di silicio SiO₂ che viene cresciuto termicamente e posto al di sotto dello strato drogato. Questo strato prende il nome di "ossido di tunnel" poiché permette il passaggio di cariche per effetto tunnel, favorendo il passaggio di un tipo di portatori rispetto all'altro, come mostrato schematicamente in Figura 4, riducendo quindi la ricombinazione superficiale delle coppie. Questa tecnica venne importata dall'industria della microelettronica, dove trovava impiego nella realizzazione di transistor BJT in combinazione con l'uso di poly-Si. L'uso del silicio policristallino aveva lo scopo di ridurre le dimensioni della giunzione base-emettitore riducendo effetti di ricombinazione. Effetto collaterale è quello di aumentare la resistenza di emettitore: sebbene questa caratteristica risultò controproducente per gli sviluppi microelettronici, applicata negli anni ottanta al fotovoltaico si rivelò comunque utile poiché all'aumento della resistenza corrisponde un aumento del potenziale a circuito aperto. La passivazione con ossido di silicio presenta problemi nei wafer di Si n-type: in questo caso i comuni processi di annealing permettono di ottenere una buona passivazione solamente per drogaggi n-type. L'utilizzo di droganti p-type causa un peggioramento nella qualità della passivazione poiché lo strato di SiO₂ viene danneggiato contaminando con ossigeno il wafer di silicio. [5]

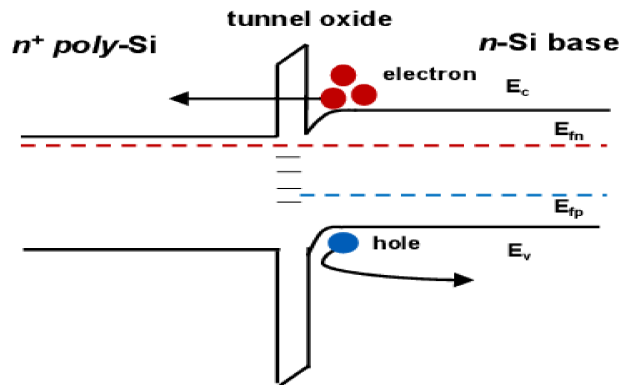


Figura 4: Schema di funzionamento dell'ossido di tunnel: la probabilità di effetto tunnel aumenta per gli elettroni ma risulta ridotta per le lacune, riducendone in questo modo la probabilità di ricombinazione.

2.6 Drogaggio

Per ottenere è necessario fornire al materiale una sufficiente energia termica avendo depositato in precedenza il drogante tramite processi come il chemical vapor deposition oppure l'impianto ionico. In questo modo l'atomo si sostituisce al silicio nel reticolo ed introduce un elettrone o una lacuna a seconda che appartenga rispettivamente al V o al III gruppo. Il processo di riscaldamento del materiale per permettere la diffusione e la sostituzione del drogante viene chiamato Thermal Annealing. Processi industriali che permettono la produzione di molti campioni simultaneamente consistono nell'utilizzo di fornaci che riscaldano il materiale nella sua interezza ad alta temperatura (generalmente oltre i 1000°C). Al contrario nel laser annealing impulsato in regime di liquefazione (pulsed laser melting – PLM) il processo risulta confinato sia spazialmente che temporalmente. Infatti l'impulso laser si concentra su una regione limitata della superficie ed in base alla densità di energia trasferita varia la profondità dello strato superficiale liquefatto e quindi la profondità a cui il drogante può diffondere. Quest'ultima caratteristica risulta particolarmente utile nelle celle fotovoltaiche in cui le giunzioni p-n sono nell'ordine di poche centinaia di nm e la regolazione della profondità di diffusione permette di relizzarle con estrema precisione. Questa possibilità è nota dal 1969, anno in cui Fairfield e Schwuttke dimostrarono la possibilità di utilizzare il laser per processi di doping e formare giunzioni p-n su wafer di silicio, tuttavia questa procedura viene attuata principalmente in laboratorio e non a livello industriale: infatti non è possibile procedere al drogaggio di molteplici campioni contemporaneamente allungando i tempi di produzione. Il maggiore interesse verso il pulsed laser melting è rivolto alla possibilità di riscaldare porzioni estremamente limitate del materiale, ossia solo quelle che necessitano di essere drogate, lasciando inalterato il rimanente substrato. Le ricerche condotte da Walter et al. [7] hanno rilevato che i processi in fornace degradano l'ossido di tunnel e danno luogo a processi di blistering e nanopinhole causato dalla consistente presenza di H nel silicio amorfo drogato con il boro. Per mezzo del pulsed laser melting dovrebbe essere possibile una regolazione più fine dell'energia trasmessa permettendo di non degradare l'ossido di tunnel. In questo modo si potrebbe aprire lo sviluppo di celle drogate p-type con substrato n-type Cz-Si. Nell'ottica dello sviluppo di celle di nuova generazione questa tecnologia permetterebbe lo spostamento di tutti i contatti sul retro della cella. Infatti, per la raccolta completa dei portatori di carica, positivi e negativi, risulta necessario realizzare zone drogate alternativamente p-type ed n-type. In questo il processo di pulsed laser melting potrebbe risultare estremamente utile nella realizzazione di drogaggi ben localizzati in direzione laterale. [6] [8]

3 Celle fotovoltaiche basate su silicio cristallino

Tra le celle fotovoltaiche più diffuse sul mercato troviamo quelle a base di silicio cristallino o c-Si. Il vantaggio che ha portato queste celle ad essere tra le prime sviluppate è stato il gap energetico E_g tra banda di valenza e banda di conduzione, in quanto risulta adatto all'assorbimento della radiazione solare. Inoltre, la possibilità di realizzare cristalli di silicio di altissima qualità permette di ottenere dei rapporti tra fotoni assorbiti e fotoni convertiti in carica elettrica utile estremamente elevati. I costi dei processi di realizzazione di cristalli di silicio risultano relativamente bassi. Per ridurre ulteriormente

i costi di produzione in alcuni casi si sostituisce il silicio monocristallino con il poly-Si. Così facendo la qualità del materiale peggiora ma le imperfezioni del cristallo rimangono sufficientemente limitate per un utile impiego nel fotovoltaico. Contribuisce a mantenere basso il prezzo di questa tipologia di celle PV anche l'abbondanza del materiale nella crosta terrestre, dove il silicio risulta il secondo elemento più abbondante dopo l'ossigeno, componendone circa il 27,7%. L'evoluzione continua della tecnologia fotovoltaica basata sul silicio ha nel corso degli anni reso sempre più accessibile l'utilizzo dell'energia solare, migliorando le tecniche di produzione ed i materiali utilizzati, cercando al contempo di ridurre i costi di produzione con tecniche sempre più competitive.

1. Celle fotovoltaiche basate su c-Si tradizionali:

Questo genere di cella fotovoltaica tradizionale è costituito da un corpo di silicio cresciuto p-type Cz drogato nella regione superficiale tramite fosforo. In questo modo è possibile utilizzare un drogante di tipo n per la superficie della cella deputata all'assorbimento della radiazione solare. Infatti, il p-type Si presenta una minor qualità superficiale peggiorando la capacità di assorbimento del materiale. La superficie della cella subisce inoltre un processo di texturizzazione per mezzo di processi chimici. I contatti vengono posizionati frontalmente per mezzo del deposito di strati di ossido, mentre per il retro della cella il contatto è realizzato tramite la presenza di uno strato di alluminio. Le efficienze raggiungibili da questo genere di celle fotovoltaiche arrivano al 19%. [9]

2. Celle fotovoltaiche basate su c-Si ad alta efficienza:

Rispetto alle celle tradizionali, questa tipologia riesce a incrementare l'efficienza notevolmente, raggiungendo circa pari al 23%. I processi di produzione risultano più costosi, richiedendo il posizionamento dei contatti passivati sul retro della cella oltre ad alla necessità di una metallizzazione complessa. Lo spostamento dei contatti anteriori permette di lasciare libera una maggior porzione di superficie per l'assorbimento della luce: dall'importanza di questa caratteristica ai fini dell'aumento di efficienza le celle prendono il nome di celle IBC (interdigitated back contact). In questo caso il bulk della cella è costituito da Si n-Cz. L'utilizzo di silicio n-type ha due notevoli conseguenze: triplicare la vita media dei portatori di carica facilitandone la raccolta rispetto al caso p-type, con tempi utili di 3 ms, e ridurre le impurità introdotte nel materiale, come gli accumuli di ossigeno nel caso di utilizzo del boro o altre contaminazione metalliche. I record di efficienza vengono raggiunti al momento proprio con questa tipologia di celle nell'ambito del silicio. I costi di produzione elevati ne impediscono l'ampia diffusione sul mercato, limitandone l'utilizzo a pochi settori in cui il raggiungimento di un'elevata efficienza risulta necessario. [10]

3. Celle fotovoltaiche basate su c-Si di nuova generazione:

I laboratori NREL stanno incentrando i loro studi su celle IBC, con lo scopo di renderle più competitive. Per raggiungere questo obiettivo si punta ad abbassare i costi produttivi senza intaccare l'efficienza energetica ed anzi incrementandola. I passaggi chiave da considerare consistono nell'aumento della vita media dei portatori, migliore passivazione dei contatti, maggiore precisione nei drogaggi e ridurre il costo per la metallizzazione dei contatti. [11]

Per incrementare la vita media dei portatori in silicio n-Cz è necessario ridurre i difetti prodotti in fase di crescita. Tra i maggiori problemi da affrontare vi sono i centri di ricombinazione dovuti all'accumulo di ossigeno introdotto nel materiale durante le procedure di lavorazione svolte ad elevate temperature. La passivazione dei contatti punta sull'utilizzo di poly-Si combinato con l'introduzione di un ossido di tunnel SiO_2 che permetta alle cariche di passare per effetto tunnel. In questo modo la ricombinazione superficiale viene ridotta aumentando la tensione a circuito aperto. La necessità di migliorare i processi di drogaggio è dovuta all'introduzione dell'ossido di tunnel. Infatti, temperature troppo elevate non garantiscono la tenuta dello strato di ossido e possono provocare la diffusione ed accumulo dei droganti nell'ossido compromettendone il funzionamento. Il posizionamento dei contatti sul lato posteriore richiede inoltre l'alternanza di strati a drogaggio p ed n in direzione laterale. In questo modo diventa possibile raccogliere tutti i portatori di carica, elettroni per le regioni n-type e lacune per quelle p-type. Inoltre, nuove tecniche di drogaggio come il pulsed laser melting potrebbero risolvere problemi legati all'accumulo dei droganti nell'ossido e la diffusione di idrogeno in drogaggi p-type. In quest'ultimo caso

possono avere luogo i fenomeni di blistering e nanopinhole che danneggiano l'efficienza della cella [7].

4 Tecniche applicate

4.1 Tecniche di deposito drogante

4.1.1 Chemical Vapor Deposition

In questo lavoro è stata utilizzata questa tecnica per depositare il silicio policristallino, e per depositare il sottile strato di Si amorfo contenente atomi di P o B. Il processo di deposizione chimica da vapore (CVD) sfrutta delle reazioni chimiche tra delle opportune molecole in stato gassoso contenenti il drogante di interesse e la superficie del materiale sul quale quest'ultimo deve essere depositato. Le molecole dette precursori molecolari decomponendosi liberano sulla superficie la specie drogante. Il processo permette di ottenere film di deposito sottili in maniera estremamente precisa grazie all'utilizzo di una reazione chimica, per natura più semplice da controllare. Altri vantaggi del processo CVD riguardano l'elevata purezza del deposito nonché la sua omogeneità.

All'interno di questa tecnica generale rientrano una serie di processi distinti dalle condizioni in cui la deposizione ha luogo: 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). [12]

4.1.2 Impianto ionico

In questo lavoro è stata utilizzata questa tecnica per introdurre atomi di Ga nel Si policristallino. L'utilizzo di questa tecnica permette di introdurre gli ioni del drogante interessato in un materiale tramite un fascio di ioni accelerati. Per raggiungere questo effetto il fascio di ioni viene accelerato mediante adeguati potenziali elettrici e indirizzato contro la superficie del substrato. Lo ione interagisce con il materiale grazie all'energia cinetica acquisita e può rimanere intrappolato nella struttura del substrato. Questa tecnica permette di incorporare droganti in maniera molto controllata al prezzo del danneggiamento delle strutture cristalline preesistenti. Tramite processi di annealing la struttura può essere ricostituita ed il drogante inglobato nella stessa in posizioni sostituzionali. [13]

4.2 Pulsed Laser Melting

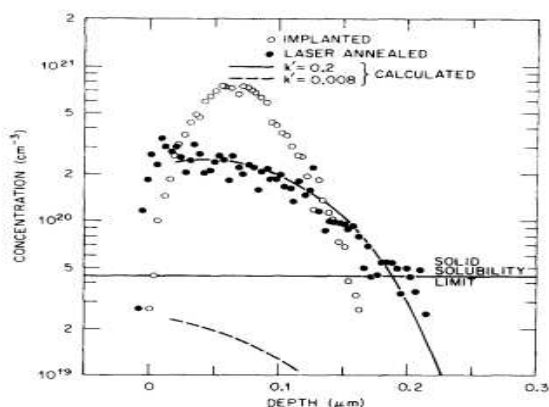
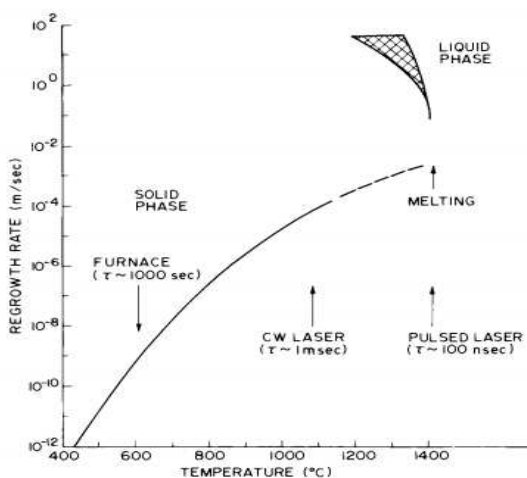


FIG. 7. Dopant profiles for ^{69}Ga (100 keV, $6.17 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) in silicon compared to calculations. After annealing, the integrated Ga concentration was $3.2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$.

(a)



(b)

Figura 5: Aumento della concentrazione di drogante ad elevate velocità di ricrescita rispetto ad un processo all'equilibrio termico [16] (a), Schema del tasso di ricristallizzazione del silicio in funzione della temperatura a seguito dell'azione di un laser [15] (b)

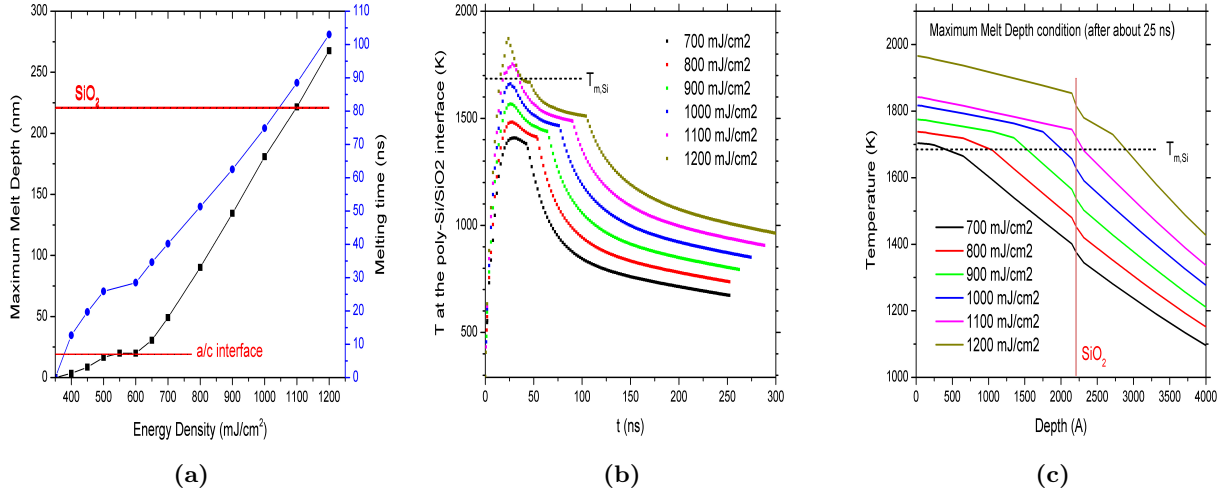


Figure 6: Risultati delle simulazioni LIMP: variazione della MMD al variare dell'energia (a), variazione della temperatura all'interfaccia con SiO_2 (b), gradiente di temperatura a tempo fissato (c)

Al contrario di altre tecniche di annealing in cui la totalità del materiale viene riscaldata, il pulsed laser melting (PLM) permette di scaldare con precisione spessori sottili e superficiali del materiale. Il processo coinvolge delle aree ridotte della superficie e avviene ad elevate velocità. Nei campioni processati in questo studio, questo permette di non danneggiare strati profondi che richiedono di non superare determinate temperature per rimanere attivi e inalterati. Il laser trasferisce energia agli elettroni del materiale tramite impulsi di durata τ con una lunghezza di assorbimento α^{-1} determinata dal coefficiente di assorbimento α . Questo coefficiente varia a seconda del tipo di materiale e alla lunghezza d'onda del laser stesso. Per i semiconduttori si usa radiazione ultravioletta (lunghezza d'onda pari a 248 nm nel nostro caso), generalmente caratterizzata da lunghezze di assorbimento dell'ordine di una decina di nm. Il trasferimento di energia permette agli elettroni del materiale di effettuare transizioni verso bande superiori, con conseguente diseccitazione mediante transizioni all'interno di una stessa banda caratterizzate da tempi estremamente veloci (picosecondi). L'energia liberata dalla diseccitazione intrabanda viene trasferita in forma di calore e, se l'energia assorbita è sufficientemente elevata, provoca la fusione dello strato coinvolto. La temperatura raggiunta dal materiale è influenzata oltre che dall'intensità dell'impulso anche dalla sua durata. Stabilito il valore della diffusività per il materiale è possibile scrivere l'equazione di diffusione del calore

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

dove appunto la diffusività è rappresentata dal termine D . Essa è definita come

$$D = \frac{k}{\rho \cdot C}$$

con k conduttività termica, C calore specifico e ρ densità tipici del materiale. Nel caso specifico del silicio possiamo assumere $k = 0.2 \frac{J}{cm \cdot s \cdot K}$, $\rho = 2.2 \frac{g}{cm^3}$, $C = 1 \frac{J}{g \cdot K}$, dunque D vale circa $0.5 \frac{cm^2}{s}$. Il termine A rappresenta il calore per unità di volume. Tramite questa equazione è possibile stabilire quale andamento segue la temperatura in funzione della profondità. In particolare, scendendo in profondità oltre le regione fuse, la temperatura scende con un determinato gradiente. Un parametro utilizzato per descrivere il processo è la lunghezza di diffusione $\sqrt{2D \cdot t}$ ed al suo calare corrisponde un incremento nel gradiente di temperatura tra zona fusa e zona solida. Terminato l'impulso laser il materiale inizia a raffreddare e quindi solidificare. Nel caso del silicio, dove è presente una struttura cristallina preesistente nel substrato, la solidificazione risulta ordinata con gli strati superiori che cristallizzano mantenendo la struttura sottostante. Questo processo prende il nome di ricrescita epitassiale, nello specifico "liquid phase epitaxial regrowth" (LPER). La ricristallizzazione avviene con velocità

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

dove H è l'entalpia di fusione e $\frac{\delta T}{\delta z}$ è il gradiente di fusione.

Se presente uno strato amorfo, l'energia libera del silicio amorfo risulta essere maggiore rispetto alla controparte cristallina. Inoltre, presenta un coefficiente di assorbimento maggiore e dunque tende a fondere a temperature inferiori rispetto a quelle necessarie per il c-Si. Il silicio amorfo risulta instabile in presenza di silicio cristallino, dunque se presente un substrato ordinato ha facilmente luogo una ricrescita epitassiale. Condizione necessaria è dunque che la profondità di fusione sia sufficiente a raggiungere una regione cristallina del substrato. Inoltre, nel caso sia presente del drogante nella regione superficiale, depositato ad esempio con le citate tecniche di CVD o impianto ionico, esse tende a diffondere in fase liquida durante il processo di diffusione del calore. Dal momento che la velocità di ricristallizzazione è elevata, generalmente avviene il fenomeno di solute trapping, ossia le impurità costituite del drogante sono intrappolate nel cristallo in fase di ricrescita. [15]

La difficoltà con cui il materiale viene inglobato nel materiale viene descritta per mezzo del coefficiente di segregazione k' . Questo coefficiente viene definito come il rapporto tra le concentrazioni di drogante in fase solida e liquida nella zona di interfaccia ossia

$$k' = \frac{C_s}{C_l}$$

Questi coefficienti sono stati calcolati per diversi tipi di droganti in silicio, ma nel caso specifico del processo di laser annealing, che risulta avvenire in condizioni anche distanti dall'equilibrio termodinamico, i coefficienti risultano diversi rispetto a processi tradizionali dove vengono utilizzati i k_0 . Inoltre i k dipendono dalla velocità di ricristallizzazione e dall'orientamento del cristallo che si forma in ricrescita epitassiale. Le differenze che il coefficiente presenta tra materiali diversi permettono di spiegare fenomeni che insorgono con l'utilizzo di differenti droganti. I coefficienti k' calcolati per velocità di ricrescita dell'ordine di alcuni $\frac{m}{s}$ per boro e gallio risultano rispettivamente $k'^B = 0.8$ e $k'^{Ga} = 0.008$ mentre per processi all'equilibrio otteniamo $k_0^B = 1$ e $k_0^{Ga} = 0.2$. Quando il coefficiente presenta valori inferiori all'unità è possibile che parte del drogante non venga inglobato nel processo di ricristallizzazione ma venga segregato nella fase liquida creando un gradiente di concentrazione ai confini dell'interfaccia. Ciò causa un gradiente per la temperatura di raffreddamento del liquido in prossimità dell'interfaccia. Quando il gradiente di concentrazione nel liquido risulta $G < \frac{D \cdot T}{v}$, dove D è la diffusività in fase liquida e v la velocità di solidificazione, la superficie di interfaccia è sottoposta al fenomeno del supercooling. Il drogante tende a segregare lateralmente, con la formazione di strutture a celle. Il silicio cresce epitassialmente all'interno mentre le pareti delle celle sono formate da accumuli di drogante che rimane segregato. Coefficienti k_0 molto bassi come nel caso del gallio possono causare quindi una mancata incorporazione del drogante nella struttura cristallina. Il valore di k_0 è proporzionale alla velocità di ricristallizzazione del processo. Aumentando la velocità le concentrazioni di drogante catturate nella struttura del cristallo aumentano. In particolare, gli studi di Baeri et al. [14] hanno determinato una differenza nelle velocità di ricrescita epitassiale lungo diversi piani cristallografici: nel caso di specifiche applicazioni è possibile sfruttare queste differenze per aumentare le concentrazioni di drogante attivato lungo specifici assi. [15] [16]

Grazie ad il software LIMP (Laser Induced Melting Predictions) è stato possibile effettuare simulazioni preliminari (Figura 6) per valutare l'entità della regione fusa in relazione all'energia usata per la processazione. Il software LIMP permette infatti di simulare la propagazione del calore in una successione di layer di materiali con proprietà e spessori noti. Nelle simulazioni effettuate il substrato di silicio è stato trattato come monocristallino. Al contrario i campioni studiati possiedono un corpo formato da silicio policristallino: questo implica che la riflettività considerata in fase di simulazione potrebbe essere imprecisa, oppure l'entalpia di fusione potrebbe essere inferiore, quindi andamenti differenti dei dati sperimentali potrebbero evidenziare questa discrepanza. Le simulazioni sono dunque risultate utili al fine di individuare l'intervallo energetico di interesse. Il minimo è stato scelto al fine di valutare l'energia minima richiesta per drogare il substrato sufficientemente da attivarlo elettricamente. Le massime energie di processazione invece, imposte dai limiti dell'apparato, comportano profondità di fusione maggiori e quindi drogaggio di volumi maggiori di silicio.

4.3 Misure VdP-Hall

Le caratteristiche che descrivono il comportamento elettrico di un materiale semiconduttore sono la dose di portatori, la loro mobilità e la resistenza di strato. Queste informazioni sono ottenibili combinando misure dell'effetto Hall nei campioni con la tecnica di misura Van der Pauw (VdP).

4.3.1 Misure Van der Pauw

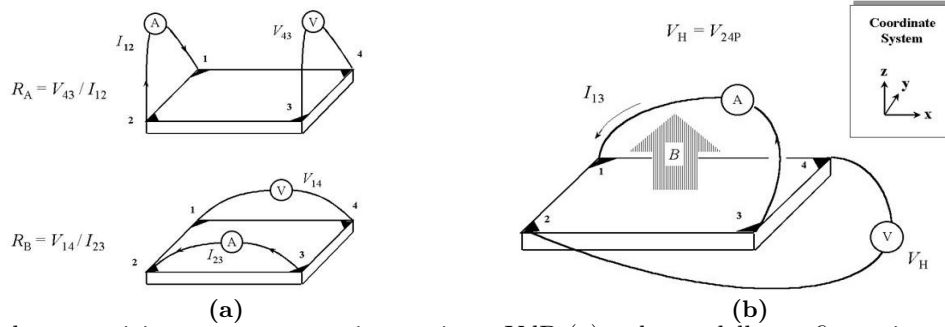


Figura 7: Schema posizionamento contatti per misure VdP (a), schema della configurazione per la misura di V_H (b)

La misura Van der Pauw permette di calcolare la resistenza di strato attraverso la misurazione di opportune coppie di correnti e tensioni. Considerando un campione di semiconduttore quadrato, nei vertici vengono posti 4 contatti ohmici. Tramite questi contatti vengono iniettate delle correnti in un lato del quadrato, mentre ai vertici del lato opposto viene effettuata una misura di potenziale. Ad esempio, iniettando una corrente tra i vertici 1 e 2 due è possibile misurare il voltaggio tra i vertici 3 e 4. Analogamente è possibile effettuare la misura per l'altra coppia di lati, usando i vertici 2 e 3 per il passaggio di corrente e gli opposti per misurare la caduta di potenziale. In questo modo vengono determinate dal rapporto delle tensioni e delle correnti le grandezze $R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}}$ e $R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}}$ che compaiono nell'equazione di Van der Pauw

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

Risolvendo in modo numerico questa equazione è possibile stabilire il valore della resistenza di strato R_S . Nel caso in cui sia noto lo spessore della regione elettricamente attiva t è inoltre possibile ottenere il valore di resistività come $\rho = R_S \cdot t$

4.3.2 Effetto Hall

L'effetto Hall deriva dall'interazione dei portatori di carica presenti nel materiale con un campo magnetico esterno B . La forza di Lorentz causa una deviazione dei portatori causandone l'accumulo in una regione della lamina. Questo gradiente di concentrazione determina l'instaurarsi di una differenza di potenziale. Questa tensione misurabile è detta potenziale Hall ed è pari a

$$V_H = \frac{I \cdot B}{q \cdot n \cdot t}$$

con q carica dei portatori, n densità di carica e t altezza della lamina, che nel caso del wafer drogato corrisponde allo spessore dello strato drogato. Nel caso in cui t sia noto è possibile esplicitare il valore di n a partire da una misura di V_H , altrimenti è possibile esprimere la densità di strato $n_S = n \cdot t$. Se è inoltre nota, ad esempio grazie a misure Van der Pauw, la resistenza di strato R_S , è possibile fornire una stima della mobilità dei portatori come

$$\mu = \frac{|V_H|}{R_S \cdot I \cdot B}$$

4.3.3 Protocollo di caratterizzazione

Le misure svolte nei laboratori di Padova si sono avvalse di un software per la misura delle grandezze elettriche precedentemente illustrate. Tramite questa interfaccia vengono gestiti un amperometro ed un voltmetro collegati a loro volta ai contatti ohmici posti sul campione. Il software si occupa, una volta inseriti i valori di corrente da erogare, di effettuare le necessarie misure di tensione e calcolare a partire da esse le grandezze derivate. Durante una prima fase di verifica il software permette di monitorare la simmetria dei contatti in relazione al campione nonché l'ohmicità degli stessi. Per misurare il grado di simmetria, i contatti su uno stesso lato vengono sottoposti ad una corrente e ne viene misurata la tensione: più i valori di tensione e di resistenza sono simili e migliore è il posizionamento delle punte che fungono da contatti. L'ohmicità dei contatti viene invece testata plottando una curva I-V per le precedenti coppie di contatti per escludere andamenti non lineari in una determinata regione di corrente. Stabilito il range di corrente, il software si occupa di calcolare e plottare i valori di resistenza di strato in funzione della corrente erogata per ogni coppia di contatti. In totale vengono visualizzati 4 grafici a due a due simili in quanto le misure per coppie di contatti opposti corrispondono ad uno scambio dei ruoli di lettura di corrente e tensione. All'interno dell'intervallo esplorato va individuata una regione di plateau valida per tutti i contatti da utilizzare per la stima finale. Qualora i contatti presentino comportamenti diversi, le resistenze degli stessi non sono ugualmente buone ma subentrano effetti di surriscaldamento differenti invalidando la misura. Nel caso in cui non sia possibile individuare una regione di plateau per altri intervalli di corrente, oltre a verificare la verticalità dell'appoggio dei contatti, abbassando od alzando eventualmente le punte, è possibile forzare il passaggio di correnti maggiori per garantire la rottura dell'ossido di superficie. Infatti, lo strato che naturalmente si sviluppa superficialmente potrebbe isolare parzialmente il materiale impedendo ai contatti di interagire con il substrato attivo. Individuata una regione interessata solamente da piccole variazioni, si procede con la misura finale prendendo a riferimento un valore di corrente nel range. In questa fase è possibile applicare un fattore di correzione alle misure effettuate. Questo fattore di correzione di natura geometrica C_r permette di correggere i risultati ottenuti per R_A e R_B in modo da migliorare la stima della R_S . Nei campioni studiati, con substrato di silicio, il fattore correttivo assume un valore di 1.07. Inoltre, il software consente di inserire un valore per lo spessore del campione attivo elettricamente se noto: in questo caso procede alla valutazione della resistività a partire dalla resistenza di strato.

Dopo aver determinato la R_s si procede con la misura dell'effetto Hall, inserendo il campione nel campo magnetico di un magnete permanente del valore di 0.625 T. Vengono effettuati nuovi plot per individuare intervalli di corrente adatti alle misure, dunque con variazioni lievi per tutte le coppie di tensioni misurate. Individuato il valore adatto il software esegue una prima misura tenendo conto dell'orientazione del campo magnetico, ottenendo delle stime per mobilità e dose di portatori. Successivamente, si procede invertendo il campo magnetico e poi effettuando una seconda misura. Le stime ottenute con le due polarità del campo vengono mediate per eliminare errori sistematici dovuti ad eventuali asimmetrie. Il programma restituisce in particolare il valore della electron hall dose che non corrisponde al valore della dose effettiva. Esso deve essere corretto con un fattore correttivo che tenga conto degli effetti di scattering con il materiale. Nel caso del silicio questo fattore γ vale 0.81 [18]. Stessa correzione deve essere applicata anche alle stime di mobilità questa volta dividendo per il medesimo fattore vista la proporzionalità inversa con la tensione V_H misurata dall'apparato. Queste misure sono affette da due principali fonti di errore:

1. Una asimmetria tra i contatti che si riflette in asimmetrie nelle misurazioni. Questa può essere provocata dal posizionamento degli stessi non perfettamente allineato con i vertici del campione quadrato e dall'inclinazione di appoggio delle punte con il campione.
2. Errori nella stima dei fattori geometrici di correzione utilizzati nel calcolo della resistenza di strato o della dose hall. Il coefficiente geometrico tiene conto del rapporto tra i lati dei quadrati formati dal campione e dalle punte di contatto. Dunque, eventuali variazioni nella simmetria del sistema come variazioni nel posizionamento relativo delle punte, richiedono che il fattore geometrico venga ricalcolato. Se non c'è corrispondenza tra geometria e fattore, la correzione che il software apporta ai dati potrebbe risultare in eccesso o in difetto. [19]

Si è precedentemente osservato che l'errore sperimentale per le misure effettuate con questo apparato è dell'ordine del 10%, sia per la resistenza di strato che per la dose. Questa imprecisione è accettabile nei limiti di questo progetto, essendo lo scopo dello stesso quello di fornire indicazioni per sviluppi futuri dell'applicazione del PLM comprendendone i limiti e le condizioni migliori per il suo impiego.

4.4 Secondary-ion mass spectrometry

La tecnica della secondary-ion mass spectrometry (SIMS) permette di caratterizzare materiali provenienti da gran parte della tavola periodica con una elevatissima sensibilità, consentendo di indagare la presenza e la quantità di un elemento o molecola all'interno del campione. Il risultato è ottenuto indirizzando su una precisa area della superficie un fascio di ioni pesanti, accelerato ad energie dell'ordine del KeV per mezzo di differenze di potenziale. Nel processo di urto parte dell'energia del fascio viene trasferita agli atomi del materiale strappandoli dal campione, il quale viene scavato strato dopo strato dal processo. Una parte di questi riceve energia sufficiente da subire un processo di ionizzazione: si formano in questo modo i cosiddetti ioni secondari. In virtù della loro carica essi possono essere accelerati e analizzati in uno spettrometro di massa collegato all'apparato per mezzo di noti campi elettrici e magnetici. In questo modo è possibile distinguere gli ioni raccolti in base alla loro massa e produrre un segnale proporzionale al numero di conteggi. La tipologia di ioni del fascio primario viene scelta tra ossigeno e cesio in base alla matrice del campione ed agli elementi da analizzare nel fascio secondario, in base alle cariche degli ioni coinvolti e ad eventuali interferenze di massa per diverse specie chimiche. Il risultato prodotto dall'apparato è il profilo di resa ionica: restituisce il numero di conteggi in funzione del tempo di scavo. Attraverso una calibrazione per mezzo di campioni con concentrazioni note, è possibile ottenere la concentrazione della specie indagata a partire dal numero di conteggi. Il fattore di conversione è il Relative Sensitivity Factor ed esprime quanto l'apparato di misura SIMS è sensibile all'elemento studiato per un determinato tipo di matrice nelle condizioni in cui viene effettuata la misura. Come campioni di riferimento vengono utilizzati, se disponibili, degli standard prodotti con elevata precisione e riproducibilità. La rate di scavo si assume costante per tutto il tempo di scavo. In questo modo è possibile convertire il profilo di resa ionica in funzione della profondità: per fare ciò è necessario misurare la profondità del cratere scavato durante la misura SIMS attraverso l'utilizzo di un profilometro. [20]

4.5 Misure di Fotoluminescenza

La photoluminescence imaging (PL) permette di caratterizzare un wafer di silicio sfruttando l'emissione dei portatori di carica presenti nel materiale quando perdono energia diseccitandosi. Il vantaggio di questo processo è quello di non danneggiare il campione non essendo necessario entrarvi in contatto, agendo invece illuminandolo con delle opportune frequenze. I laboratori NREL utilizzano un diodo laser (LS) (30 W, 808 nm) che viene accoppiato con fibre ottiche. In questo modo il wafer viene illuminato con frequenze con energia $E=h\nu$ superiori a quella di energy gap per il materiale. Alle fibre ottiche vengono affiancati dei collimatori e dei diffusori con lo scopo di emettere la radiazione in modo uniforme da direzioni opposte in modo da eccitare i portatori allo stesso modo in ogni regione del campione. L'acquisizione della radiazione emessa avviene per mezzo di una telecamera Si CCD raffreddata a temperature di $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Per garantire una corretta acquisizione del segnale è necessario interporre alla telecamera un filtro in grado di bloccare i raggi riflessi non assorbiti dal campione. I risultati sono delle vere e proprie immagini del campione di facile lettura, in cui le diverse zone emettono radiazione luminosa la cui intensità cresce al diminuire degli effetti di ricombinazioni presenti. All'aumentare dei centri di ricombinazione, oppure nel caso di deterioramento dell'ossido di tunnel, gli effetti di ricombinazione tra i portatori si fanno più forti abbassando la luminosità emessa: infatti un maggior numero di portatori eccitati andrà incontro a ricombinazione non rilasciando per diseccitazione radiazione luminosa. Al contrario nelle zone più chiare la qualità del materiale risulta migliore e garantisce ai portatori vite medie più lunghe. [21][22]

5 Preparazione campioni

I campioni utilizzati in questo esperimento sono stati forniti dai laboratori NREL. I campioni presentano un wafer di silicio single side polished (SSP) sopra il quale viene posto un sottile strato di SiO_2 .

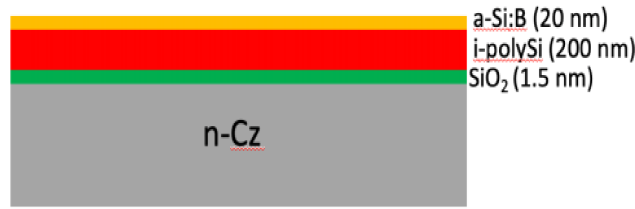


Figura 8: Schema dei campioni con deposito di boro preparati presso gli NREL Laboratories.

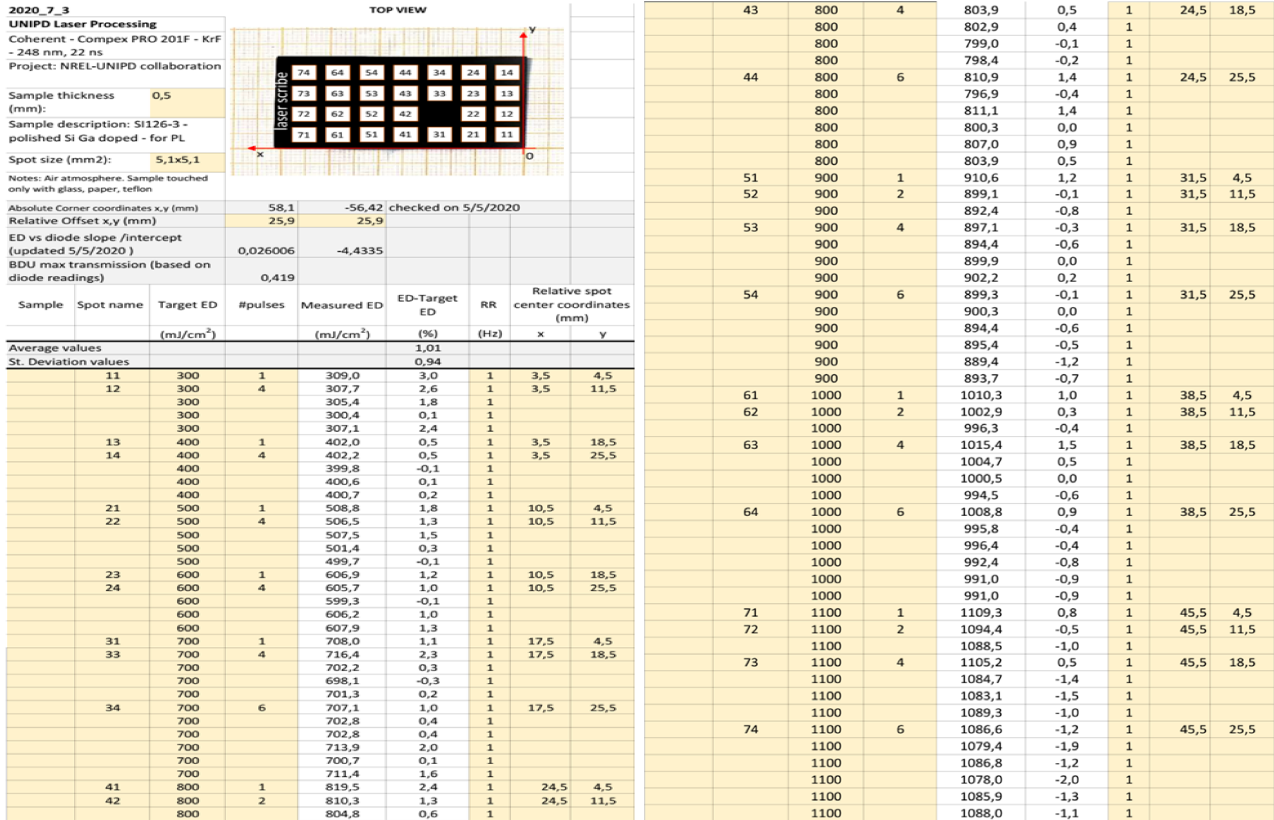


Figura 9: Estratto del report dei processi laser campione SIO126-3, contenente la distribuzione degli spot sul campione e le energie effettivamente lette. Una distribuzione analoga degli spot è stata utilizzata anche per gli altri campioni di questa tesi.

Su questo strato di ossido di tunnel viene fatto crescere uno strato di spessore nominale di 200 nm di i-polySi tramite LPCVD (low pressure chemical vapor deposition).

Al termine sono stati depositati i droganti di cui si vuole studiare la diffusione. Nel caso del B e del P la tecnica utilizzata è stata quella della CVD, con la quale si è prodotto uno strato amorfo di 20 nm contenente una concentrazione relativamente elevate di drogante. Per il Ga invece si è proceduto tramite impianto ionico a 10 KeV con dose pari a $6.00 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Per quest'ultimo campione si è proceduto a realizzare un secondo campione dove dopo l'impianto è stato eseguito un processo di passivazione mediante annealing a 400 °C in Forming gas (N₂-H₂) per passivare eventuali difetti presenti alle interfacce SiO₂/Si. I wafer così ottenuti presentano dimensioni 51.7x31.4 mm.

Nei laboratori del Dipartimento di Fisica e Astronomia di Padova i campioni sono stati processati tramite Pulsed Laser Melting. Lo strumento utilizzato è stato un laser ad eccimeri KrF che produce impulsi di durata $t=22 \text{ ns}$ a lunghezza d'onda $\lambda=248 \text{ nm}$. Il laser è accoppiato ad un complesso sistema ottico che, oltre a variare facilmente l'energia del fascio mediante un attenuatore motorizzato, produce sul piano del campione spot quadrati estremamente uniformi di dimensioni 5.1x5.1 mm. Utilizzando una spaziatura opportuna tra di essi (2 mm), su ogni campione sono stati prodotti fino a 28 spot. Il processo laser è stato gestito e monitorato direttamente da computer, verificando in

Campione	Drogante	Energie PLS ($\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)	PL	VdP-Hall	SIMS
SI043-36	B	300-1100	x		
SI043-37	B	600-1100		x	x
SI043-33	P	300-1100		x	x
SI043-34	P	300-1100	x		
SI126-2	Ga	300-1100		x	x
SI043-3	Ga	300-1100	x		
SI043-5	Ga-passivated	300-1100	x		

Tabella 1: Tabella riassuntiva dei campioni processati.

particolare le fluttuazioni della densità di energia degli impulsi tramite un diodo di lettura in linea. I campioni prodotti sono stati in parte spediti ai laboratori NREL per essere sottoposti a misure di fotoluminescenza. Un report rappresentativo dei processi laser eseguiti nei campioni di questa tesi è riportato in Figura 9. Si nota che si sono impostate densità di energia crescenti andando da destra verso sinistra, e numero di impulsi crescenti andando dal basso verso l'alto.

I restanti sono stati sottoposti ad ulteriori misure nei laboratori di Padova. I wafer sono numerati sul retro mediante una punta diamantata, per permettere l'identificazione degli spot, in seguito i campioni sono tagliati tramite la medesima punta per effettuare le misure VdP-Hall e successivamente per effettuare le misure SIMS. In Tabella 1 viene riportato uno schema riassuntivo dei campioni prodotti.

6 Analisi dati

6.1 Campioni drogati con B: SI043-36, SI043-37

Il campione SI043-37 è stato sottoposto alle misure di fotoluminescenza, i cui risultati sono visibili in Figura 10b. Al di fuori degli spot laser il campione appare scuro (analogamente a quanto si osserva per il campione SI043-34, drogato con P), indice della presenza di elevati effetti di ricombinazione, presumibilmente legati alla presenza di difetti nell'ossido o alle interfacce ossido/silicio. È importante riportare che generalmente dopo processi convenzionali i campioni drogati con P diventano luminescenti, indice della rimozione dei suddetti difetti, mentre nel caso di campioni drogati con B questo non avviene, presumibilmente a seguito della diffusione e segregazione del B nell'ossido, effetto che in questo lavoro si vuole cercare di eliminare, mediante l'utilizzo del laser processing. Come si nota dalla figura il laser annealing ha infatti un effetto benefico sulla riduzione dei fenomeni di ricombinazione, come evidenziato dagli spot laser con luminosità elevata rispetto alla superficie non trattata. Questo risultato è estremamente importante, in quanto dimostra l'efficacia del laser processing nel drogare con B senza deteriorare lo strato d'ossido. Nel range di energie utilizzato ($300\text{-}1100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) per $300 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $400 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ i laser pads sono più scuri ad indicare che l'energia termica rilasciata non è sufficiente a ridurre la concentrazione di difetti. Con la densità di energia aumenta di pari passo la luminosità senza alcun deterioramento anche alle energie più elevate.

Sul campione SI043-36 sono state effettuate misure elettriche i cui grafici vengono riportati in Figura 10a. La resistenza di strato tende a diminuire all'aumentare dell'energia dell'impulso, stabilizzandosi a 33 Ohm/square a densità di energia superiori a $400 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Relativamente alla dose, anch'essa aumenta con la densità di energia e si stabilizza oltre i $400 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ in un range limitato compreso tra $1.3\cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e $1.7\cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Considerando gli spessori entro cui i portatori sono distribuiti, ricavabili dalle misure SIMS riportate in seguito, possiamo dedurre che le concentrazioni di drogante attivo sono estremamente elevate, vicine a 10^{21} cm^{-3} , mentre per quanto riguarda la mobilità anche essa presenta variazioni limitate all'intervallo di $15 \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ e $19 \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. Tali valori sono significativamente più bassi dei valori attesi per le concentrazioni attive sopra riportate. Lo studio condotto da Jacoboni et al. (1977) [23] ha infatti portato ai risultati esposti in Figura 12b. Questa discrepanza è probabilmente legata alla ricrescita epitassiale di un materiale policristallino, dove i bordi di grano possono costituire dei centri di scattering per i portatori e quindi ridurre le mobilità.

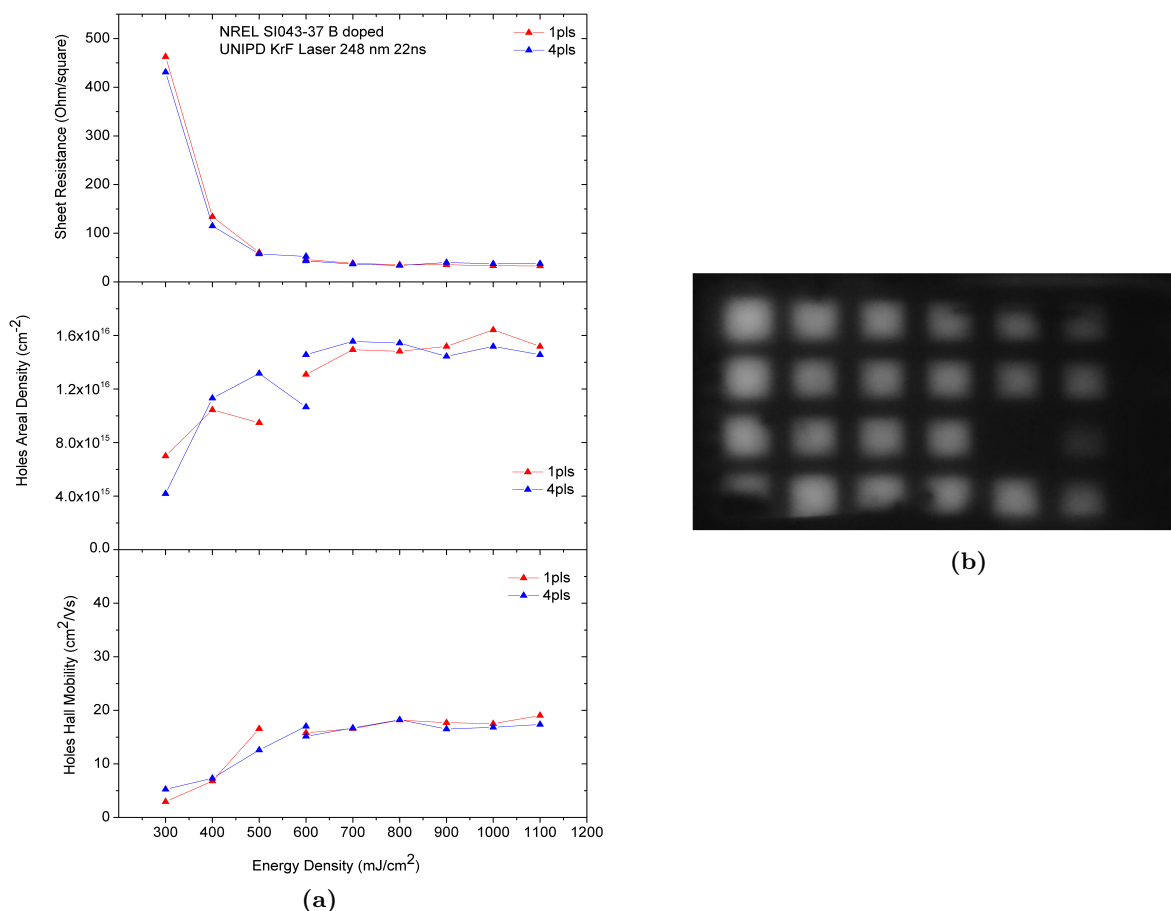


Figura 10: Risultati misure campioni drogati con boro: VdP-Hall per SI043-36 (a) e PL per SI043-37 (b).

Lo stesso campione SI043-36 è stato sottoposto a misure SIMS riportate in Figura 11. Per crescenti valori di energia il boro diffonde a profondità maggiori secondo le aspettative di uno spessore liquefatto maggiore. Tuttavia, anche per i maggiori valori di energia degli impulsi laser l'ossido presente ad una profondità di circa 280 nm (come evidenziato dalla curva di concentrazione dell'ossigeno) non viene intaccato, come dimostra il fatto che i profili di B sono ben separati dall'ossido, ed il fatto che la piccola contaminazione di B presente nell'ossido già dopo la deposizione rimane sostanzialmente invariata dopo il processi laser. Dai profili SIMS si sono ricavati i valori di massima melt depth (MMD), in maniera differente per campioni processati a 1 e 4 pulses, e riportati in Figura 13a. Nel primo caso coincide con l'inizio della decrescita esponenziale costante, ossia la regione a pendenza costante precedente alla coda, mentre nel secondo con la profondità a cui la concentrazione risulta dimezzata rispetto al valore costante del gradino nella concentrazione. In figura si nota che i valori di MMD sono significativamente superiori alle simulazioni per le densità di energia più basse, mentre per valori maggiori o uguali a 900 mJ·cm⁻² l'accordo risulta buono. Ricordiamo che le simulazioni assumono che il silicio sottostante al sottile strato di Si amorfo sia monocristallino, mentre in realtà nei nostri campioni lo strato è nominalmente policristallino. Non abbiamo informazioni dirette sulla sua struttura (es. dimensione e qualità dei cristalli, loro distribuzione, etc) ma non escludiamo che questo strato possa avere caratteristiche termiche (calore latente di liquefazione, conducibilità termica) diverse dal silicio monocristallino e che possano determinare le differenze osservate. Questi aspetti richiederanno certamente ulteriori approfondimenti futuri mediante simulazioni e caratterizzazioni strutturali. Per una stima delle misure di Dose si è proceduto integrando il profilo di concentrazione fornito dalle misure SIMS, i cui risultati sono riportati in Figura 13b.

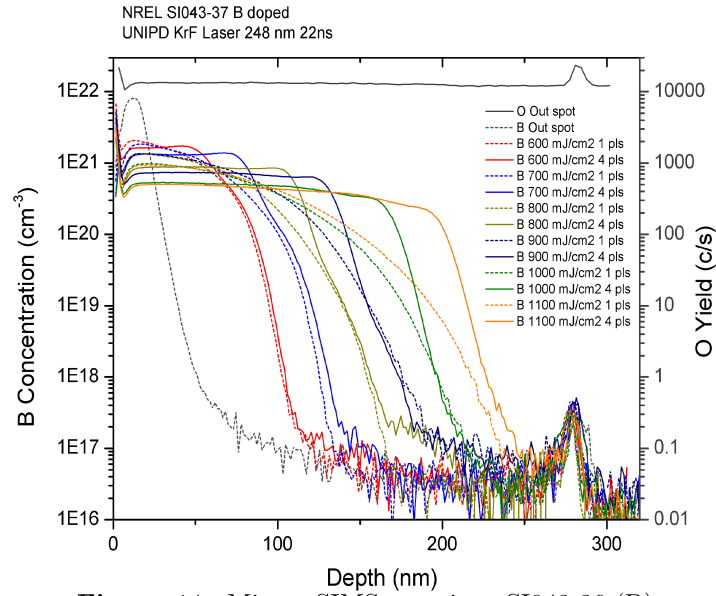
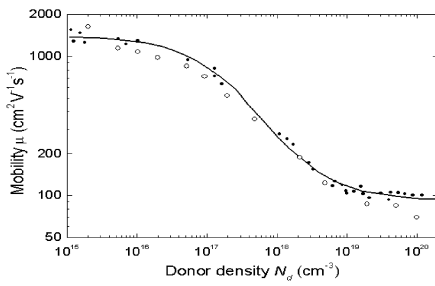
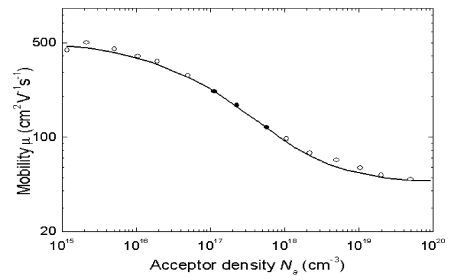


Figura 11: Misura SIMS campione SI043-36 (B)

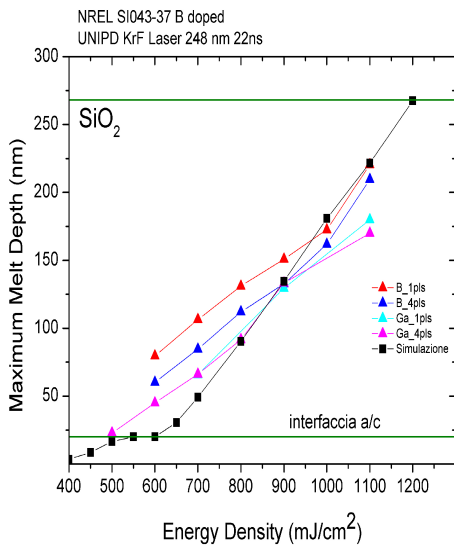


(a) Mobilità elettroni

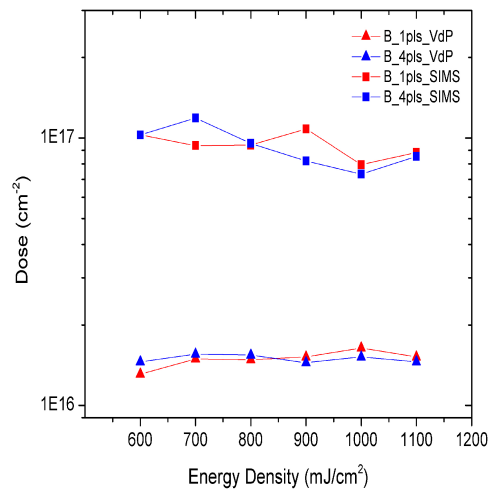


(b) Mobilità lacune

Figura 12: Mobilità attesa in funzione delle concentrazioni di donori e accettori. [23]



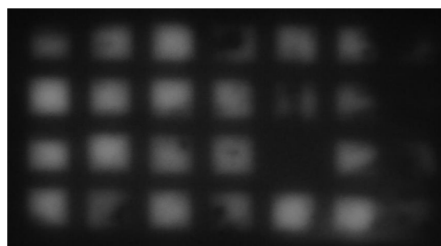
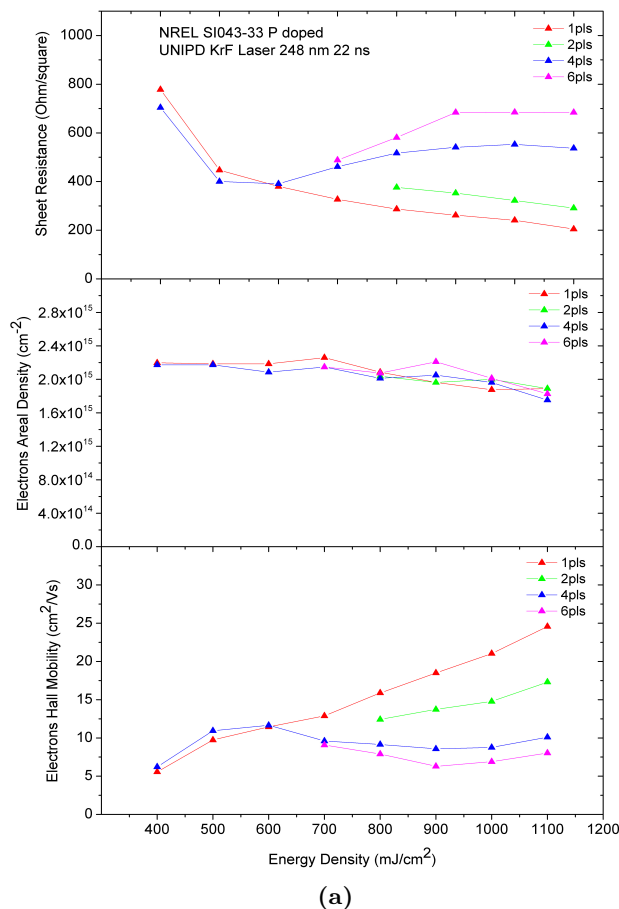
(a) Stime di MMD per i campioni SI043-36 (B) e SI126-2(Ga) confrontati con i risultati delle simulazioni LIMP



(b) Misure di Dose per campione SI043-36 (B)

Figura 13

6.2 Campioni drogati con P: SI043-33, SI043-34



(b)

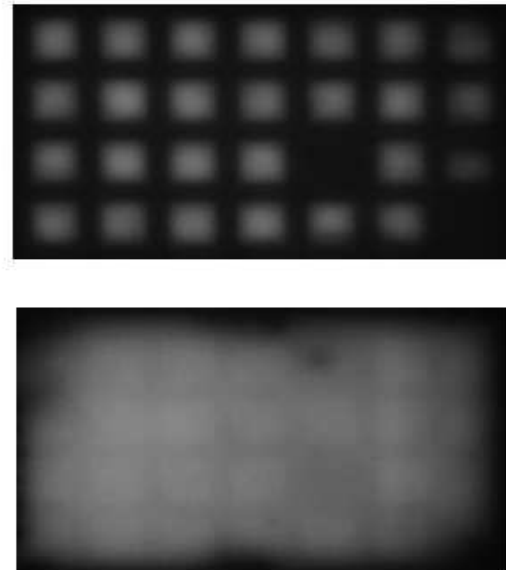
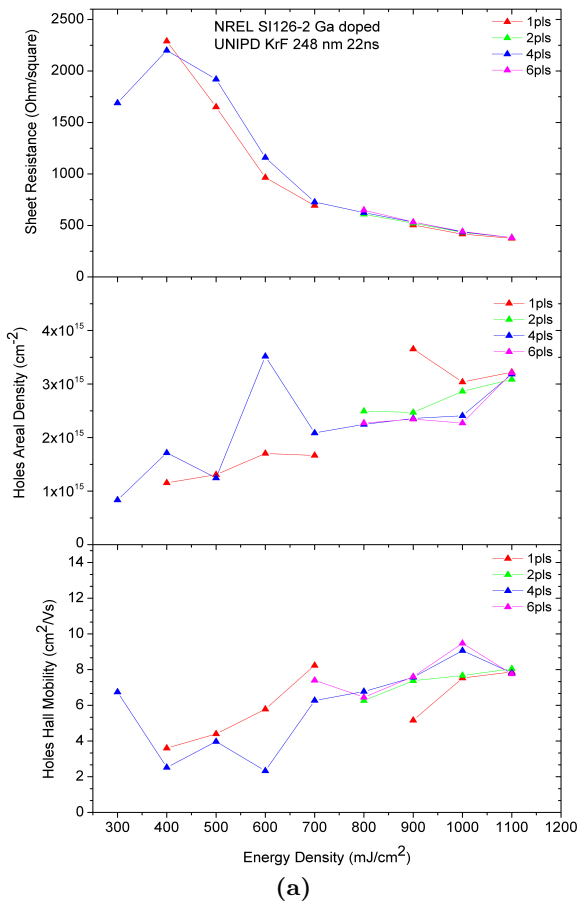
Figura 14: Risultati misure campioni drogati con fosforo: VdP-Hall per SI043-33 (a) e PL per SI043-34 (b).

Presso i laboratori NREL il campione SI043-34 è stato sottoposto a misure di fotoluminescenza. I risultati ottenuti, presenti in Figura 14, sono simili a quelli discussi nel caso del boro. Per basse energie gli spot risultano molto scuri, mentre la luminosità cresce con l'aumentare dell'energia e non si osserva alcun sensibile deterioramento alle energie più elevate, confermando anche in questo caso la bontà del processo per quanto riguarda gli effetti di ricombinazione. Sono presenti alcuni spot scuri ed il campione appare meno uniforme rispetto al B, presumibilmente a causa di danneggiamenti superficiali causati dal maneggiamento del campione.

Le misure elettriche eseguite sul campione SI043-33 hanno fornito i risultati presenti in Figura 14. In particolare, per gli spot processati a $300 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ non è stato possibile effettuare delle misure elettriche a causa della scarsa attivazione del materiale per energie basse. La resistenza di strato diminuisce all'aumentare dell'energia del laser sia nei casi 1 pulse e 2 pulses, con resistenze intorno a 250 Ohm/square . Invece il caso 4 pulses presenta, dopo l'iniziale decrescita, una rapida risalita ricalcata anche dall'andamento dei campioni processati con 6 pulses. Queste due curve per alte energie tendono a stabilizzarsi a valori nettamente maggiori rispetto alle precedenti, rispettivamente a 550 Ohm/square e a 700 Ohm/square . Ad alte energie si osservano valori crescenti all'aumentare degli impulsi laser. La dose presenta a tutti gli impulsi un andamento simile con lievi scostamenti. Partendo da un valore di $2.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ scende leggermente fino a circa $1.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Coerentemente al diminuire della dose corrisponde un aumento della mobilità dei portatori, rispecchiato a sua volta dal comportamento delle resistenze di strato. Dopo una prima fase di crescita, diversi numeri di impulsi presentano comportamenti differenti. La mobilità per 4 e 6 pulses tende a calare e risalire leggermente negli ultimi step di energia, mentre per 1 e 2 pulses la crescita si mantiene pressapoco costante. Complessivamente partendo da basse mobilità di circa $6 \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$, alle energie più alte il range spazia da $8 \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ a $25 \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. Per questo campione non sono state eseguite misure SIMS ma è lecito aspettarsi

MMD confrontabili con quelle del campione drogato con B. Ripetendo i ragionamenti eseguiti per il B, anche qui si conclude che le mobilità sono estremamente basse, molto inferiori ai valori attesi dalla letteratura, riportati nel sopraccitato studio di Jacoboni et al. [23] ed esposti in Figura 12a, e si può avanzare una spiegazione analoga, legata alla presenza di un materiale policristallino. La dipendenza della mobilità dal numero di impulsi è invece la causa della variazione della resistenza di strato con il numero di impulsi e suggerisce che all'aumentare del numero di impulsi vi è un aumento dei centri di scattering per gli elettroni. Confrontando questi risultati con il campione drogato p-type tramite boro, risulta evidente una attivazione del drogante inferiore di un ordine di grandezza, mentre le resistenze di strato hanno entrambe un andamento decrescente a basse energie ma per il fosforo rimangono superiori anche ad energie maggiori.

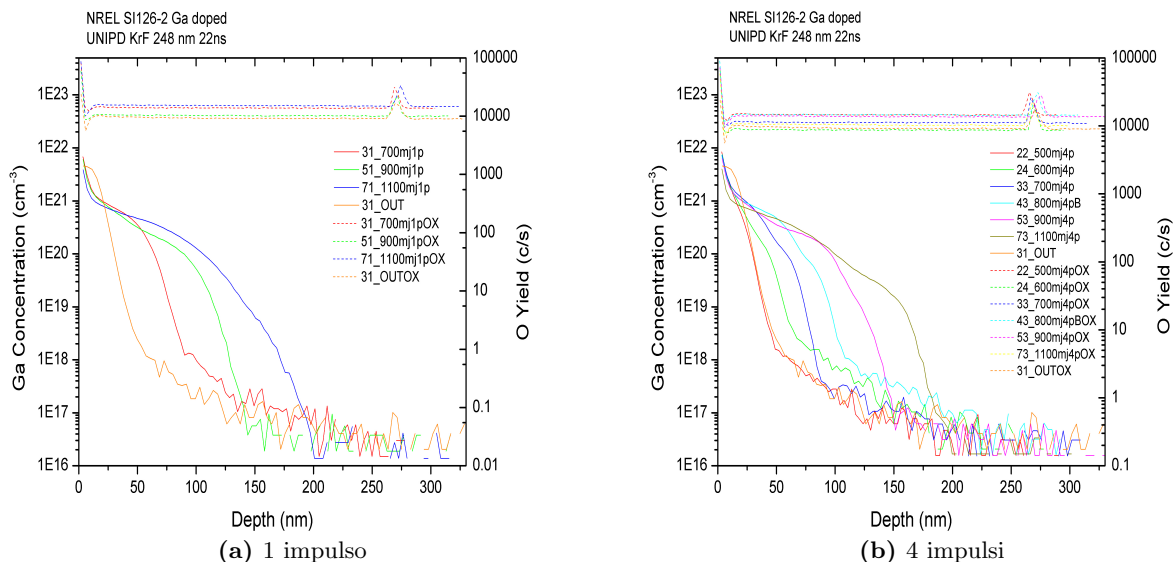
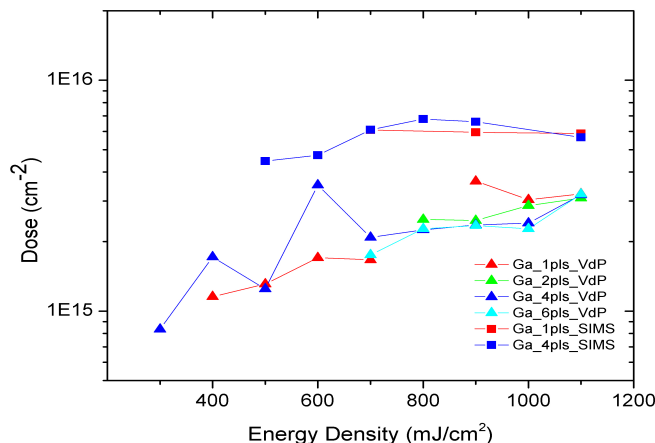
6.3 Campioni drogati con Ga: SI126-2, SI126-3, SI126-5



(b) Campioni SI126-3 (sopra) e SI126-5 (in basso)

Figura 15: Risultati misure campioni drogati con gallio: VdP-Hall per SI126-2 (a), PL per SI126-3 e SI126-5 (b).

I campioni SI126-3 e SI126-5 (ricordando che in quest'ultimo campione è stato eseguito un processo termico di passivazione prima dei processi laser) sono stati sottoposti a misure di fotoluminescenza presso i laboratori NREL. I risultati relativi al campione SI126-3 riportati in Figura 15b (immagine in alto) mostrano una fenomenologia simile ai precedenti campioni drogati con B e P ovvero alta luminescenza in corrispondenza degli spot laser e superficie scura altrove. Nel campione che ha subito un processo di passivazione (SI126-5, Figura 15b immagine in basso) a differenza dei precedenti campioni drogati P, B e Ga, la fotoluminescenza è già molto elevata anche prima dei processi laser, e la fotoluminescenza all'interno degli spot è simile a quella osservata nel campione corrispondente privo di passivazione. I processi laser migliorano ulteriormente la luminosità senza alcun deterioramento alle energie più elevate confermando la bontà del processo. Questi risultati confermano inoltre l'inter-


Figura 16: Misure SIMS campione SI0126-2 (Ga)

Figura 17: Stime di Dose campione SI0126-2 (Ga)

pretazione data in precedenza della presenza di difetti come origine dell'assenza di fotoluminescenza al di fuori degli spot laser.

Il campione gemello SI126-2 è invece stato sottoposto presso i laboratori di Padova a misure VdP-Hall e SIMS riportate rispettivamente in Figura 15a ed in Figura 16. Le misure elettriche per le resistenze di strato sottolineano un andamento uniforme tra gli spot a diverso numero di impulsi laser con un andamento decrescente che tende a rallentare superati i $700 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. In particolare, sullo spot processato 1 pulso alla minima energia di $300 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ non è stato possibile relizzare un contatto tale da effettuare le misure. Questo indica che sotto questa energia non si giunge all'attivazione del drogante (probabilmente non si riesce a liquefare e ricrescere epitassialmente lo strato amorfo), e impedendo quindi la conduzione. La dose presenta una crescita continua per qualsiasi numero di impulsi, con gli andamenti che tendono ad uniformarsi specialmente alle energie maggiori. La mobilità risulta estremamente bassa, in analogia con quanto osservato per gli altri droganti, indipendentemente dall'energia del laser utilizzata tendendo a crescere debolmente all'aumentare dell'energia dell'impulso.

Le misure SIMS riportate in Figura 16 indicano chiaramente che lo strato di ossido non viene intaccato neppure per la massima densità di energia del raggio laser utilizzata, analogamente a quanto osservato per il B. Inoltre, sono evidenziati gli effetti della presenza di materiale amorfo a causa dell'impianto ionico utilizzato per depositare il drogante nel materiale. Infatti, negli spot sottoposti a più di un impulso laser si vedono delle spalle nel grafico di concentrazione. Questo effetto è dovuto alla maggior facilità con cui il laser fonde il materiale amorfo. Dopo il primo impulso il silicio ricristallizza andando

a riparare il danno causato dall'impianto ionico e dunque per i successivi impulsi presenta una struttura legata più difficile da liquefare, così il drogante tende a ridistribuirsi in una zona minore di quella effettivamente liquefatta dal primo impulso. Per stabilire la MMD per i campioni processati con 4 pulses non si è potuto utilizzare il criterio della profondità a metà altezza del gradino in quanto il numero di impulsi non risulta sufficiente a uniformare la concentrazione di drogante in tutta la regione interessata da liquefazione. Pertanto è stata stabilita con lo stesso criterio di pendenza utilizzato per 1 pulse ottenendo pertanto la MMD massima, ovvero quella raggiunta nel primo. Le stime di MMD confrontate con quelle dei campioni drogati con boro e le simulazioni LIMP sono riportate in Figura 13a. Le stime di Dose sono invece presenti in Figura 17.

7 Conclusione

La caratterizzazione di campioni per tre diversi droganti ha prodotto risultati sicuramente interessanti. L'utilizzo del pulsed laser melting ha permesso di raggiungere concentrazioni di drogante attive estremamente elevate, mantenendo allo stesso tempo intatto l'ossido di tunnel, risultato particolarmente importante per il drogaggio con boro, dato che con processi convenzionali non è possibile evitare che la sua diffusione degradi l'ossido. Tuttavia, a causa di limiti strumentali, non è stato possibile processare campioni con energie sufficienti ad esplorare anche il regime di danneggiamento dell'ossido di tunnel. Utilizzando energie maggiori o spessori di poly-Si più sottili in modo da arrivare a liquefare regioni prossime all'ossido, sarà possibile determinare in maniera più precisa gli effetti ed i limiti dell'applicazione del PLM.

Anche l'utilizzo di poly-Si ha prodotto risultati inaspettati riguardo la mobilità dei portatori in tutti i casi studiati. I valori estremamente bassi rispetto a quelli presenti in letteratura suggeriscono la presenza di centri di scattering assenti in strutture monocristalline. E' possibile che questi centri siano rappresentati dalle interfacce tra regioni a diversa struttura cristallina, che influenzano la mobilità.

Visti i promettenti risultati di questo studio, in futuro saranno necessarie analisi più approfondite. In primo luogo sarà importante arrivare a liquefare il wafer di Si a profondità maggiori, fino al limite imposto dalla presenza dell'ossido di tunnel SiO_2 , riducendo in questo modo il più possibile la regione non drogata dello strato di Si policristallino. Dovranno essere inoltre condotte misurazioni più precise sulla qualità della struttura policristallina prodotta con la ricrescita epitassiale attraverso il pulsed laser melting, al fine di valutare la reale entità dei difetti presenti. Infine, si procederà con la realizzazione di prototipi veri e propri, da utilizzare in celle PV per testarne il comportamento e l'efficienza.

8 Bibliografia

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. <https://www.nrel.gov/research/re-photovoltaics.html> NREL website
4. 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/SiO_x contact passivation
5. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, June 2018 SiO₂ surface passivation layers – a key technology for silicon solar cell
6. Conference Paper·June 2015 DOI: 10.1109/PVSC.2015.735606 Implementation of Tunneling Passivated Contacts into Industrially Relevant n-CzSi Solar Cells
7. 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
8. MaterialsResearch Society, 2015 doi:10.1557/mre.2015.3 MRS Energy Sustainability: A Review Journal
9. C.B.Honsberg and S.G.Bowden, www.pveducation.org, 2019 Photovoltaics Education Website
10. Hindawi Publishing Corporation, *The Scientific World Journal* Volume 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
11. <https://www.nrel.gov/pv/silicon-materials-devices-rd.html> NREL website
12. *Technologies and Applications*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2011, Pages 3-10 <https://doi.org/10.1533/9780857094902.1.3> Nanocoatings and Ultra-Thin Films”
13. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* ISBN: 0-08-0431526 pp. 4284–4286) Ion Implantation
14. P. Baeri, G. Foti, J. M. Poate, S. U. Campisano, and A. G. Cullis, *Appl. Phys. Lett.* 38, 800 (1981) Orientation and velocity dependence of solute trapping in Si
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. H. Werner, *Quantitative Analysis of Films by Ion Microbeam Methods. II: SIMS*
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
23. Jacoboni, C., C. Canali, G. Ottaviani, and A. A. Quaranta, *Solid State Electron.* 20, 2(1977) 77-89.