

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Laser annealing di Silicio policristallino per celle fotovoltaiche avanzate

Relatore

Prof. Enrico Napolitani

Laureanda

Nefeli Boscolo

Anno Accademico 2021/2022

Indice

Abstract	v
Introduzione	1
1 Stato dell'arte sulle celle fotovoltaiche c-Si	3
1.1 Funzionamento Cella Fotovoltaica	3
1.2 Meccanismi di perdita di efficienza	4
1.3 Passivazione dei contatti	5
1.4 Problematiche delle celle fotovoltaiche più diffuse e celle di nuova generazione.	6
1.5 Problematiche affrontate nella tesi: drogaggio, Pulsed Laser Melting e stabilità termica	7
1.5.1 Drogaggio e PLM	7
1.5.2 Stabilità Termica	8
2 Tecniche di Processing e Caratterizzazione	9
2.1 Tecniche di deposizione del drogante	9
2.1.1 Chemical Vapor Deposition	9
2.1.2 Impianto Ionico	9
2.2 Trattamenti termici: PLM e trattamenti post-PLM	9
2.2.1 Descrizione dei campioni	9
2.2.2 Pulsed Laser Melting	11
2.2.3 Simulazioni LIMP	13
2.2.4 Rapid Thermal Processing (RTP)	13
2.3 Caratterizzazione elettrica: misure VdP-Hall	14
2.4 Caratterizzazione chimica: Spettrometria di Massa di Ioni Secondari (SIMS) e profilo-	
metro	16
2.5 Photoluminescence imaging	16
3 Risultati e Discussione	17
3.1 Primo Batch: campioni Si215 B, Ga	17
3.1.1 Processi PLM	18
3.1.2 Processi RTP	20
3.2 Secondo Batch: campioni Si249 Tempres	24
3.3 Terzo Batch: campioni Si249 Woongjin	25
Conclusioni	29

Abstract

I pannelli fotovoltaici sono una delle principali fonti di energia pulita e la necessità di sostituire i combustibili fossili è evidenziata dall'emergenza climatica. Per questo è essenziale sviluppare celle fotovoltaiche più efficienti, in grado di sostenere una parte della richiesta energetica del pianeta. Al momento i pannelli fotovoltaici più diffusi nel mercato sono le celle fotovoltaiche PERC (Passivated Emitter Rear Contact), la cui efficienza satura a 23.3%. In questa tesi viene studiato un tipo di contatti alternativo al PERC, denominato TOPCon (Tunnel Oxide Passivated Contact) in cui al fine di limitare la ricombinazione dei portatori e di conseguenza aumentare l'efficienza della cella è depositato uno strato nanometrico di diossido di silicio sul substrato di silicio cristallino n-type Czochralski, seguito da uno strato di silicio policristallino drogato ad alte concentrazioni con Boro, oppure Gallio come drogante alternativo. I campioni sono forniti dal National Renewable Energy Laboratory (USA), mentre la diffusione dei droganti è stata eseguita tramite Pulsed Laser Melting (PLM) presso il Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Padova, una tecnica innovativa che permette di fondere solo la superficie del silicio lasciando intatti gli strati più profondi, permettendo sia un maggiore controllo della diffusione che l'ottenimento di concentrazioni di drogaggio estremamente elevate. Obiettivo della tesi è studiare la stabilità termica delle regioni drogate con questa tecnica. Dopo aver processato i campioni a diverse densità di energia, essi sono stati sottoposti a processi termici RTP (Rapid Thermal Processing) in un forno per 10s a temperature crescenti (fino a 1000°C). Il risultato di ogni processo è stato studiato tramite misure elettriche Van der Pauw-Hall e misure di profilometria chimica mediante Spettrometria di Massa di Ioni Secondari.

Introduzione

La produzione energetica globale dipende fortemente dai combustibili fossili, ma il cambiamento climatico imminente rende necessaria la decarbonizzazione e la transizione in energia più pulita. L'Unione Europea, ad esempio, ha fissato tra gli obiettivi climatici la riduzione delle emissioni del 55% rispetto all'era pre-industriale entro il 2030 e la decarbonizzazione completa entro il 2050. Questi obiettivi non potranno essere raggiunti senza l'implementazione dei pannelli fotovoltaici per sostenere le esigenze energetiche della società moderna. Per questo motivo è fondamentale sviluppare una tecnologia di celle fotovoltaiche più efficienti ma anche facilmente implementabili nella catena di produzione già esistente.

Le celle fotovoltaiche in silicio sono tra le più diffuse nel mercato, circa il 90% delle celle fabbricate globalmente. Infatti il silicio è un materiale molto studiato in elettronica e presenta delle caratteristiche ottimali per la costruzione di celle fotovoltaiche: ha un ottimo band gap per l'assorbimento di radiazione solare, è non tossico ed è abbondante nella crosta terrestre.

Le celle fotovoltaiche TOPCon (Tunnel Oxide Passivated Contact), oggetto di questa tesi, sono delle celle con substrato in silicio monocristallino ad alta efficienza e strutturalmente simili alle celle PERC (Passivated Emitter Rear Contact) attualmente dominanti nel mercato. Nel 2017 Fraunhofer ISE riportò per la prima volta un'efficienza di 25.7% per celle TOPCon, mentre l'efficienza delle celle PERC non supera il 23.3%. La loro similitudine strutturale però rende possibile la fabbricazione delle celle TOPCon con l'aggiunta di pochi step alle infrastrutture industriali già esistenti.

I campioni studiati sono composti da un substrato in silicio cristallino Czochralski, su cui è depositato uno strato nanometrico di diossido di silicio seguito da uno strato di p-type poly-Si pesantemente drogato con Boro o Gallio come drogante alternativo.

La diffusione del drogante è avvenuta con Pulsed Laser Melting (PLM), una tecnica innovativa di annealing che permette di processare zone limitate in tempi molto brevi (~ 22 ns) riscaldando unicamente la superficie senza danneggiare il substrato e permette di implementare concentrazioni di drogante superiori rispetto all'annealing termico in fornaci tradizionale.

Recentemente il Dipartimento di Fisica e Astronomia (DFA) dell'Università di Padova in collaborazione con il National Renewable Energy Laboratory (NREL) hanno dimostrato che è possibile realizzare profili di concentrazione uniformi oltre il limite di solubilità solida nello strato di poly-Si. Obiettivo di questa tesi è studiare la stabilità termica dei campioni, proprietà che è necessario conoscere nel dettaglio poiché uno degli step nella linea di produzione richiede la deposizione di contatti metallici a 800°C. Sono inoltre stati studiati i parametri ottimali con cui eseguire il laser annealing di due tipi di campione drogati con Boro per realizzare un prototipo dimostrativo di cella fotovoltaica.

Questa tesi si inserisce nella collaborazione tra il Dipartimento di Fisica e Astronomia (DFA) dell'Università di Padova (UNIPD) e il National Renewable Energy Laboratory (NREL), US, in particolare con il gruppo di lavoro del prof. Pauls Stradins. È stata svolta nell'ambito del progetto per Infrastrutture Strategiche di Ricerca SENSITISE finanziato dall'Università di Padova, Bando UNIPD-ISR 2017. I campioni sono fabbricati a NREL e vengono processati con Pulsed Laser Melting (PLM) e Rapid Thermal Processing (RTP) presso i laboratori di Padova.

Capitolo 1

Stato dell'arte sulle celle fotovoltaiche c-Si

1.1 Funzionamento Cella Fotovoltaica

Le celle fotovoltaiche (o PV da *Photovoltaics*) sfruttano l'omonimo fenomeno fisico, il cosiddetto effetto fotovoltaico, per convertire l'energia solare in energia elettrica. Questo fenomeno avviene quando un fotone di energia E_γ incide su un materiale semiconduttore con energia di gap E_G . Se $E_\gamma \geq E_G$ il fotone può essere assorbito dal materiale ed eccitare un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione, creando una coppia elettrone-lacuna. In questo modo l'elettrone è libero di muoversi all'interno del cristallo, ma in assenza di un campo elettrico tende a diseccitarsi emettendo un fotone o cedendo energia ai portatori circostanti.

Per generare una corrente elettrica è necessario raccogliere le cariche libere, quindi evitare la ricombinazione dei portatori. A questo scopo viene introdotta una differenza di potenziale tramite una giunzione p-n.

La realizzazione della giunzione necessita di materiali con eccesso di lacune (p-type) ed elettroni (n-type). Si tratta di cristalli in cui vengono introdotti elementi che dispongono di più o meno elettroni di valenza rispetto ad essi, con un processo chiamato drogaggio. Ad esempio nel silicio, che dispone di 4 elettroni di valenza, vengono introdotti materiali del V gruppo della tavola periodica (es. fosforo) per ottenere un drogaggio n-type, oppure del III gruppo (es. boro, gallio) per ottenere un drogaggio p-type.

Ponendo a contatto i cristalli drogati n e p si crea un gradiente di concentrazione di portatori che genera una corrente di diffusione. L'accumulo di elettroni nella regione p e di lacune nella regione n genera a sua volta una differenza di potenziale e quindi una corrente di drift opposta alla corrente di diffusione. All'equilibrio si ottiene bilanciamento delle correnti di diffusione e di drift.

La regione nella quale è avvenuta la diffusione è detta regione di svuotamento (Depletion Zone) ed in essa è presente il campo elettrico desiderato. Se una coppia elettrone-lacuna viene creata per effetto fotovoltaico nella regione di svuotamento, gli elettroni si muovono verso il lato n e le lacune verso il lato p, dove vengono raccolti dai contatti metallici, generando corrente per un circuito esterno. [2]

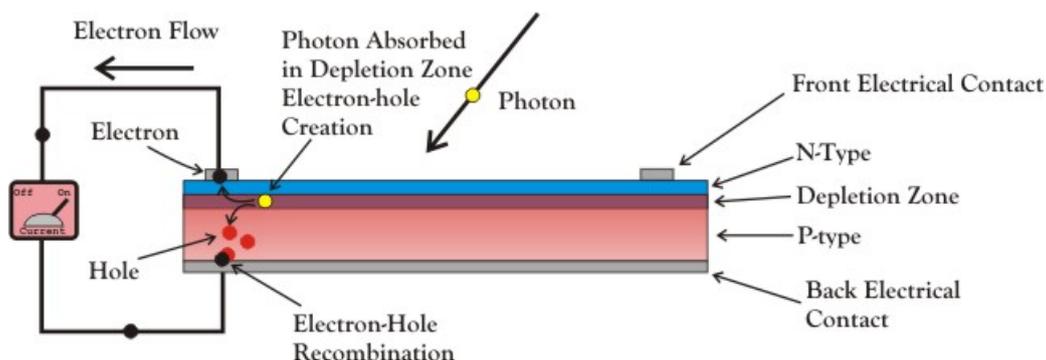


Figura 1.1: Schema esemplificativo del funzionamento di una cella fotovoltaica [1]

Le celle fotovoltaiche sono descritte da tre parametri principali:

- **Corrente di corto circuito** I_{sc} , è la corrente che scorre nella cella solare quando si ha differenza di potenziale nulla. Idealmente coincide con la corrente dovuta alle foto-cariche I_{ph} . Dipende principalmente dalla lunghezza di diffusione e la passivazione della superficie (vedi 1.3). In una cella con passivazione ideale e generazione di cariche uniforme, detta A l'area della superficie, L_n e L_p la lunghezza di diffusione degli elettroni e delle lacune rispettivamente e detto G il tasso di generazione, si può approssimare

$$I_{sc} = eAG(L_n + L_p) \quad (1.1)$$

- **Tensione di Circuito Aperto** V_{oc} , è la tensione massima realizzabile nella cella e avviene quando la corrente è nulla. Corrisponde alla quantità di polarizzazione diretta sulla cella solare dovuta alla polarizzazione della giunzione della cella con la corrente generata dalla luce. Si può calcolare dalla seguente equazione:

$$V_{oc} = \frac{nk_B T}{e} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1\right) \sim \frac{nk_B T}{e} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1\right) \quad (1.2)$$

con I_0 la corrente di saturazione. Quest'ultima è il parametro più significativo, poiché varia di vari ordini di grandezza a seconda dei fenomeni di ricombinazione dei portatori. La tensione a circuito aperto quantifica dunque la ricombinazione nella cella.

- **Fill Factor** FF , determina la massima potenza possibile in funzione di V_{oc} e I_{sc} , definita come

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (1.3)$$

dove V_{mp} , I_{mp} sono la tensione e la corrente quando la potenza è massima. [2]

Il silicio è il semiconduttore prevalentemente usato per la costruzione delle celle fotovoltaiche. Infatti è un materiale abbondante, stabile, non tossico, facilmente processabile ed estensivamente studiato. La sua caratteristica più importante però è il suo bandgap indiretto di $1.1eV$, valore molto prossimo al bandgap ottimale per l'assorbimento dello spettro solare di $1.34eV$ [3]

1.2 Meccanismi di perdita di efficienza

L'efficienza massima intrinseca teorizzata per celle in c-Si è 29.4%. [3] Occorre però considerare anche i fattori dovuti alla costruzione che limitano la conversione dell'energia solare in elettrica, i quali vengono affrontati individualmente per minimizzare il loro effetto.

- **Riflessione Ottica: influisce su I_{sc}** Non tutti i raggi che hanno la possibilità di compiere l'effetto fotoelettrico vengono assorbiti. Tra i metodi implementati per massimizzare l'assorbimento dei fotoni vi sono l'applicazione di uno strato di materiale antiriflettente e la texturizzazione della superficie. Quest'ultima consiste nella formazione di irregolarità controllate (es. a forma piramidale a livello microscopico) in modo che i raggi riflessi possano incidere nuovamente su un altro punto del wafer. [2]
- **Ricombinazione: influisce su V_{OC}** Gli effetti di ricombinazione dovuti a difetti del materiale o a ricombinazione Auger si verificano principalmente sulla superficie. Infatti i difetti introducono un ulteriore stato energetico all'interno dell'energy gap che intrappola il portatore di carica, mentre la ricombinazione Auger consiste nell'annichilazione tra elettrone e lacuna con energia ceduta a un portatore circostante anziché con l'emissione di un fotone. La passivazione interfacciale punta a minimizzare la ricombinazione superficiale ed è realizzata depositando sottili strati di dielettrico (es. SiO_x , $SiN:H$, Al_2O_3) che saturano i "dangling bonds" all'interfaccia del c-Si. [4].

- **Resistenza dei contatti: influisce su FF** Si verificano perdite di portatori nell'interfaccia tra il wafer in silicio e il contatto metallico. Per minimizzarle occorre drogare pesantemente lo strato superiore N^+ sottostante al contatto, il che a sua volta provoca problemi come la deposizione di uno strato inattivo di drogante sulla superficie. Inoltre la corrente arriva lateralmente ai contatti in maniera non uniforme per via della differenza in conducibilità tra il semiconduttore e il metallo. Si ha dunque concentrazione di corrente maggiore ai bordi piuttosto che al centro del contatto, fenomeno detto "current crowding". [2]

Un importante fattore intrinseco dei semiconduttori è la loro dipendenza dalla temperatura: generalmente le celle in c-Si perdono $\sim 0.38\%$ della propria efficienza per ogni grado Celsius sopra i 25°C a cui sono testate.

1.3 Passivazione dei contatti

La passivazione non solo satura i legami liberi all'interfaccia, ma i materiali passivanti spesso presentano una densità di cariche fisse (positive o negative) che generano un campo elettrico. Il risultato è uno strato che, a seconda del segno della carica del portatore, lo attrae o lo respinge.

Questo meccanismo è molto interessante poiché permette di creare strutture materiali che agiscono sia come soppressori di ricombinazione interfacciale che come contatti-estrattori di cariche. Data la loro efficienza possono essere applicati come contatti che passivizzano la superficie completa della cella, in un processo che dal punto di vista industriale semplifica la produzione evitando la deposizione separata di strati passivanti e contatti metallici.

In particolare, una struttura molto studiata è composta da uno strato intermedio che assicuri la passivazione del c-Si seguito da uno strato intensamente drogato per la selettività.

Un primo esempio di contatto passivato, comunemente usato nelle celle SHJ (Silicon Heterojunction SCs) consiste di uno strato sottile di silicio amorfo ricco di idrogeno (a-Si:H(i)) per la passivazione e uno strato drogato (n- o p-type) a-Si:H per la selettività dei portatori. Questo tipo di contatti, seppur implementati nelle celle ad efficienza massima attuale di 26.7% per celle c-Si, non sono stabili a temperature superiori a 250°C e non sono compatibili con i processi ad alte temperature attualmente utilizzati nella produzione industriale. [4]

I contatti passivati di nuova generazione oggetto di questa tesi sono formati da un sottile strato di ossido di silicio detto "ossido di tunnel" (SiO_x) per la passivazione dell'interfaccia $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ e da uno strato di silicio policristallino p-type molto drogato (poly-Si). L'ossido di tunnel, detto così poiché permette la penetrazione delle lacune per effetto tunnel, è promettente poiché presenta una maggiore resistenza ad alte temperature.

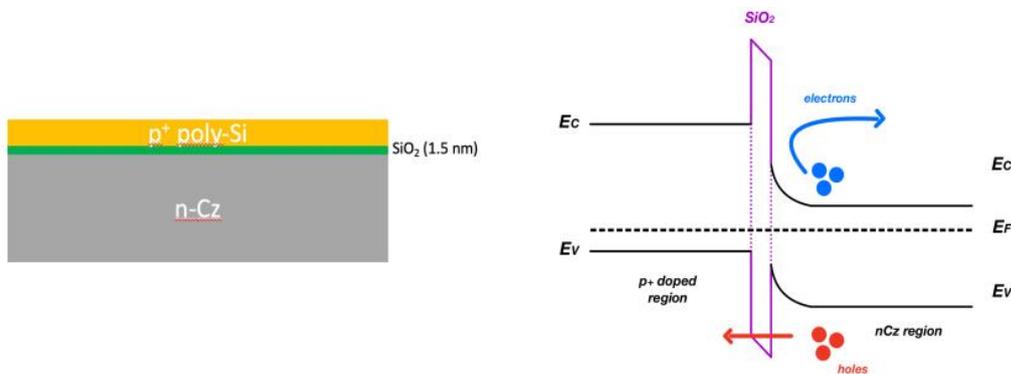


Figura 1.2: Schema semplificato della struttura di un contatto poly-Si(p^+)/ SiO_2 /c-Si(n) e corrispondente diagramma a bande all'equilibrio

Questa struttura, utilizzata nelle celle TOPCon (Tunnel Oxide Passivated Contact) e inizialmente

idealizzata per i transistor BJT, satura efficientemente i c-Si dangling bonds con il SiO_2 , mentre lo strato drogato p crea un campo elettrico ed una variazione delle bande nel c-Si vicino all'interfaccia. Il risultato è un accumulo di portatori maggioritari (lacune) sulla superficie del c-Si e la repulsione dei portatori minoritari (elettroni), che riduce efficacemente la ricombinazione superficiale. Il meccanismo di funzionamento esatto di queste strutture è ancora oggetto di dibattito ma lo schema illustrato nella figura 1.2 è comunemente accettato come spiegazione del fenomeno. [4]

1.4 Problematiche delle celle fotovoltaiche più diffuse e celle di nuova generazione.

Le celle fotovoltaiche c-Si tradizionali, dette **Al-BSF** (Aluminum Back Surface Field), sono composte da silicio n-type Cz drogato con fosforo. Siccome il silicio n-type presenta una superficie di qualità migliore rispetto al silicio p-type, esso viene tradizionalmente usato sulla superficie esposta per l'assorbimento della radiazione, seguito da un substrato p-type. I contatti si trovano su entrambi i lati: sulla superficie anteriore è presente una griglia metallica che poggia su uno strato di ossido e su quella posteriore il contatto ricopre la superficie e poggia su uno strato di alluminio. Tuttavia nel 2013 la loro efficienza saturò a 20%. [2] [5].

Questo permise alle celle **PERC** (Passivated Emitter Rear Cell) di affermarsi sul mercato e ad oggi il 60% delle celle fotovoltaiche industriali sono di questa tipologia [7]. Infatti per la loro costruzione vanno aggiunti solo pochi step al processo industriale rispetto alle celle Al-BSF, introducendo uno strato di passivazione e di dielettrico come illustrato nella Fig. 1.3(b) che ne aumentano l'efficienza al 23.3%. Questa tecnologia riduce come già spiegato la ricombinazione, diminuisce la riflettività e mantiene più stabile la temperatura della cella. [7].

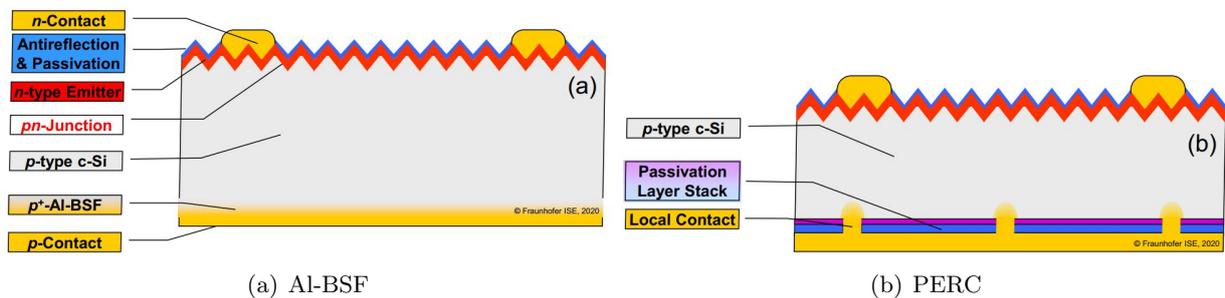


Figura 1.3: Confronto tra celle solari Al-BSF (a) e PERC (b) [5]

Le celle fotovoltaiche **SHJ** (Silicon Heterojunction) sono composte da uno strato di silicio cristallino posto tra due strati sottili di silicio amorfo "thin film" (vedi Fig. 1.4(a)). L'utilizzo del silicio amorfo riduce significativamente il costo di produzione. Come prima spiegato, questo tipo di celle implementano uno strato sottile di aSi:H posto sotto gli strati di contatti selettivi di elettroni o lacune, ottenendo ottima passivazione e superfici sostanzialmente prive di ricombinazione. L'efficienza massima ottenuta di queste celle è 24.7% da Panasonic. [9]

Le celle **IBC** (Interdigitated Back Contact) presentano i contatti passivizzati esclusivamente sul retro. Il grande vantaggio di questa struttura è l'utilizzo di tutta la superficie frontale delle celle e l'eliminazione delle ombre create dai contatti, aumentando la densità di corrente di corto circuito J_{SC} . La collezione sia di elettroni che di lacune avviene sulla superficie posteriore, permettendo elevata libertà di costruzione della parte frontale della cella. Commercializzate inizialmente da SunPower, recentemente hanno raggiunto un'efficienza di 25.2% in laboratorio mentre nel 2018 TrinaSolar annunciò il raggiungimento di 25.04% per celle IBC industriali [8]. Tuttavia la loro costruzione richiede una complessa e costosa metallizzazione e sono ancora poco diffuse per via del loro costo di produzione. Ad oggi il record di efficienza ottenuto in laboratorio, ossia 26.7% [4], è stato realizzato combinando la costruzione delle celle IBC e i contatti delle celle SHJ (**HJ-IBC**), come mostrato in Fig.1.4(b).

Nonostante la loro efficienza, il costo di produzione è ancora troppo alto per poterne fabbricare a livello industriale.

Le celle **TOPCon** (Tunnel Oxide Passivated Contact), già trattate nella sezione precedente e oggetto di questa tesi, sono una valida alternativa e più facili da implementare nella linea di produzione già esistente poiché possono essere fabbricate aggiungendo da due a quattro step rispetto alle celle PERC. [5] Nel 2017 il Fraunhofer ISE riportò un'efficienza di 25.7% [10]. Costituiscono una nuova tecnologia ancora in fase di sviluppo ma molto promettente.

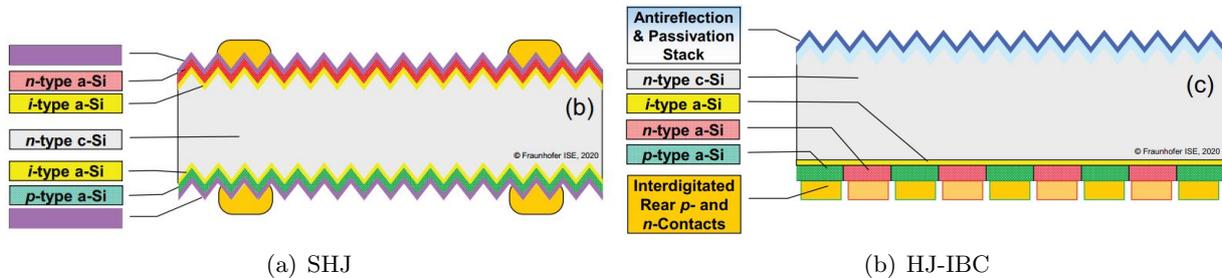


Figura 1.4: Confronto tra celle solari SHJ (a) e HJ-IBC (b) [5]

1.5 Problematiche affrontate nella tesi: drogaggio, Pulsed Laser Melting e stabilità termica

1.5.1 Drogaggio e PLM

Per ottenere una selettività di portatori adeguata e resistenza di strato esigua nel poly-Si è necessaria una concentrazione di drogante molto elevata distribuita uniformemente in tutto lo strato di silicio senza che penetri nell'ossido e nei restanti strati.

Inizialmente il drogante (es. B, Ga) viene depositato sulla superficie del silicio tramite impianto ionico, chemical vapor deposition (CVD) o plasma enhanced chemical vapor deposition (PEVCD) (vedi 2.1). Il materiale risultante è generalmente amorfo o fortemente ricco di difetti. Successivamente il materiale viene sottoposto a trattamenti termici (thermal annealing) per consentire la cristallizzazione o la rimozione del danno, e la diffusione e attivazione elettrica del drogante. Il risultato è quindi un fenomeno detto ricristallizzazione, dovuto al fatto che l'energia libera del silicio cristallino è minore dell'energia libera del silicio amorfo: gli atomi si ridispongono a formare silicio cristallino con la stessa orientazione di un eventuale template (seed) e il drogante penetra in esso. [15]

A livello industriale consiste nel riscaldare i wafer a temperature che arrivano a 1000°C in apposite fornaci. Questo processo è limitante poiché non permette di controllare sufficientemente la diffusione del drogante e riscalda non solo la zona interessata ma anche il substrato. Gli esperimenti di Walter et al. [14] mostrano che effettuare un drogaggio a base di Boro utilizzando 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. Inoltre il thermal annealing non è efficiente per la creazione di giunzioni poco profonde (e quindi dispositivi a scala ridotta) poiché è difficile limitare la diffusione del drogante nella zona interessata.

Il Pulsed Laser Melting (PLM) è sviluppato presso DFA-UNIPD ed è una tecnica di annealing avanzata che implementa un laser come fonte di energia termica, ottenendo un elevato grado di controllo spaziale e temporale. Permette di scaldare unicamente la superficie desiderata del cristallo a profondità controllabile e in tempi dell'ordine dei $\sim 22ns$. Inoltre è possibile ottenere una concentrazione di drogante sufficientemente elevata per superare la solubilità del Silicio solido. Infatti il cristallo di Silicio può incorporare più impurità, sotto forma di atomi di drogante, una volta raggiunto il limite di equilibrio metastabile, il che non è possibile con le tecniche tradizionali di annealing. [15]

Lo studio del laser annealing per la diffusione del Boro in Silicio compare per la prima volta in lette-

ratura alla fine degli anni '70, quando è stata dimostrata per la prima volta l'elevata attività elettrica ottenuta con il laser annealing di uno strato di Silicio impiantato con Boro. Negli anni '90 si cominciò a pre-amorizzare impianti ionici combinati a impianti di Boro per ridurre la dimensioni delle giunzioni e controllare la diffusione. Il silicio amorfo ha un limite di fusione diverso dal silicio cristallino e questo è stato considerato per ottimizzare i processi, osservando la sua fusione locale. Misure di Spettrometria di Massa di Ioni Secondari (SIMS) mostrarono l'accumulazione di Boro nell'impianto nonché la perdita di drogante attivo. [18]

Infine negli anni 2000 si arrivò all'utilizzo di impulsi ripetuti per il laser annealing di Silicio impiantato con Boro. Poon et al. esplorarono nella loro ricerca il laser annealing a più impulsi di Silicio preamorizzato per giunzioni poco profonde con un laser KrF excimer di lunghezza d'onda 248 nm, frequenza degli impulsi si 1 Hz e durata 23 ns. In un altro studio, Sharp et al. studiarono l'attivazione e conseguente disattivazione del Boro in funzione di impulsi laser a temperature sotto il limite di solubilità, e osservarono la disattivazione del drogante per processi a 700°-1000°C. Aumentando però il numero di impulsi, la disattivazione si sopprime. [19]

La documentazione sul Gallio è molto più limitata. Una pubblicazione degna di nota fu di White et al. [20], in cui studiarono droganti sovrasaturi del III gruppo della tavola periodica, mostrando che è possibili raggiungere la loro attivazione e solubilità oltre il limite all'equilibrio. [15]

1.5.2 Stabilità Termica

Come già menzionato, le celle TOPCon sono introdotte come alternativa alle celle SHJ poiché si presume siano più resistenti a temperature elevate. Questi processi ad alte temperature fanno parte del processo di produzione industriale e servono alla metallizzazione, cioè a ridurre la resistenza di contatto tra metallo e c-Si. Questi processi durano meno di 10s e avvengono a temperature $\sim 800^\circ\text{C}$. In Fig. 1.5 viene mostrato un tipico profilo di temperatura durante processi industriali di deposizione di SiN_x ; si osserva che la temperatura può salire in un arco temporale minore di 10s fino a $\sim 800^\circ\text{C}$. Con il laser annealing si ottengono concentrazioni di drogante attivo molto superiori al limite di solubilità solida, e queste concentrazioni di drogante super-sature si trovano in uno stato metastabile e tendono a disattivarsi dopo ulteriori processi termici. [11] Per questo motivo in questa tesi è stato studiato il comportamento dei campioni in un range di temperatura di 400-1000°C.

Chart 1-Typical Firing Profile

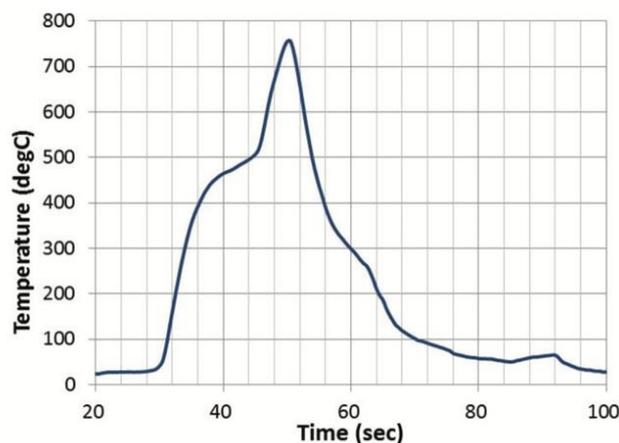


Figura 1.5: Tipico profilo di temperatura durante la deposizione industriale di SiN_x . In un arco temporale di $\sim 10\text{s}$ la temperatura mostra un picco a $\sim 800^\circ\text{C}$. (fonte: NREL)

Capitolo 2

Tecniche di Processing e Caratterizzazione

2.1 Tecniche di deposizione del drogante

2.1.1 Chemical Vapor Deposition

Il chemical vapor deposition (CVD) è un processo con il quale viene depositato uno strato molto sottile di materiale su una superficie sfruttando la reazione chimica che avviene tra gli atomi di un precursore molecolare in forma gassosa e gli atomi della superficie sulla quale è indirizzato. Il substrato su cui avviene il CVD è scaldato per permettere il processo di annealing. La temperatura del substrato è un parametro fondamentale, poiché la sua variazione genera reazioni diverse. Il CVD è un metodo versatile per creare uno strato sottile su una superficie poiché è controllato da una reazione chimica, è altamente riproducibile e deposita materiale di alta qualità, ossia ad elevata purezza. Il processo varia a seconda delle condizioni operative, le caratteristiche fisiche del vapore e il riscaldamento del substrato. Alcuni esempi sono il Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) e il Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). [12]

2.1.2 Impianto Ionico

L'impianto ionico è un processo con il quale si modifica un materiale solido introducendo ioni di un altro materiale in esso con alta precisione, causando una variazione delle sue proprietà chimiche e fisiche. È realizzato con una sorgente di ioni (dove gli ioni dell'elemento desiderato sono prodotti), un acceleratore (dove gli ioni sono accelerati elettrostaticamente) e un bersaglio. Gli ioni incidono sulla superficie del materiale con sufficiente energia da danneggiarla; aumentando progressivamente la dose di ioni impiantati è possibile raggiungere la completa amorfizzazione delle regioni superficiali di un cristallo. Tramite processi di annealing successivi all'impianto ionico è possibile ricostruire la struttura cristallina e portare gli atomi di drogante in posizioni sostituzionali. [13]

2.2 Trattamenti termici: PLM e trattamenti post-PLM

2.2.1 Descrizione dei campioni

Tutti i campioni vengono fabbricati dai laboratori NREL e spediti a Padova per eseguire i processi PLM e la loro caratterizzazione. Sono stati studiati quattro tipi di campioni diversi: i primi due, drogati con Boro e Gallio rispettivamente, sono stati processati per studiare il PLM e la loro stabilità termica. Il terzo e il quarto, entrambi drogati con Boro, sono stati processati con PLM in linea con gli studi eseguiti nel 2021 e rispediti a NREL per ulteriori processi.

Tutti i campioni hanno un regione bulk n/p-Cz di silicio monocristallino e uno strato molto sottile (~ 1.5 nm) di ossido di tunnel SiO_2 , e sono di dimensione 30×50 mm².

Primo batch: campioni SSP 250nm poly-Si B,Ga n-Cz in silicio (Si215 B, Ga)

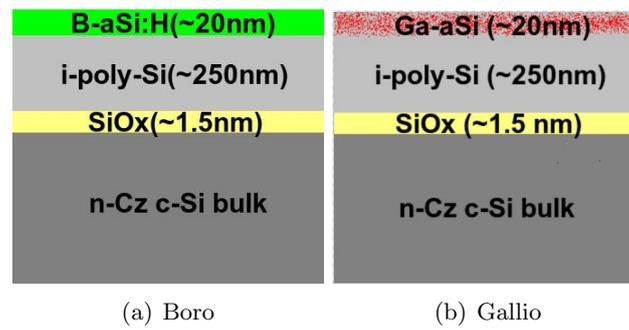


Figura 2.1: Schema dei campioni Si215: esempio di campione drogato con Boro (a) e con Gallio (b).

I campioni in Fig. 2.1 sono wafer single side polished (SSP), con resistività $3-5\Omega \cdot cm$, di cristallo Czochralski (Cz) in Si (Woongjin), sui quali è stato depositato uno sottile strato ($\sim 1.5nm$) di SiO_x a bassa temperatura su entrambi i lati del wafer, seguito dalla crescita di $\sim 250nm$ di poly-Si intrinseco tramite low-pressure chemical vapor deposition (LPCVD).

Successivamente i wafer sono stati divisi in due gruppi. Sul primo gruppo è stato depositato uno strato di $\sim 20nm$ di silicio amorfo idrogenato drogato con Boro (B-aSi:H) usando plasma a radiofrequenza (rf) $SiH_4/H_2/B_2H_6$ accoppiato capacitivamente, a frequenza 13.56 MHz e pressione 1 Torr. La potenza del plasma era 8 W e il tasso di flusso del gas era impostato a 2 e 100 standard cm^3/min (sccm) per SiH_4 e H_2 rispettivamente, con 1 sccm di B_2H_6 . Sul secondo gruppo sono stati introdotti atomi di ^{69}Ga tramite impianto ionico con una dose nominale di $6 \cdot 10^{15} cm^{-2}$. L'impianto ionico del Gallio porta all'amorfizzazione di circa i primi 20 nm superficiali dello strato di poly-Si.

Prima dei pulsed laser melting, circa 15 nm di Al_2O_3 sono stati depositati usando deposizione di strato atomico (ALD) da trimetilalluminio e acqua. In seguito è stato eseguito annealing di forming gas (1:9 $H_2:N_2$) a $400^\circ C$ per 60min, uno step che assiste alla passivazione del Si/ SiO_x . Dopo l'annealing, lo strato di Al_2O_3 è stato rimosso in una soluzione acquosa 1% HF e i campioni sono stati spediti a Padova per i processi PLM.

Secondo batch: campioni SSP/DSP 250nm poly-Si B n/p-Cz in silicio (Si249 Tempress)

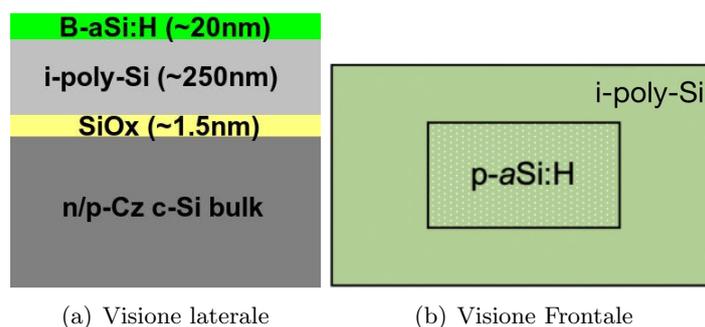


Figura 2.2: Schema dei campioni Si249 Tempress drogati con Boro

I campioni in Fig. 2.2 sono simili ai precedenti (vedi Fig.2.1(a)), con wafer di silicio monocristallino (Tempress) n/p-Cz, e gli strati successivi depositati allo stesso modo dei campioni precedenti, con la differenza che lo strato superiore di B-aSi:H non è stato depositato su tutta la superficie ma solo sulla parte centrale, come mostrato in Fig.2.2(b). I campioni con bulk n-Cz sono SSP (Single Side Polished), mentre i campioni con bulk p-Cz sono DSP (Double Side Polished).

Questi campioni verranno rispediti a NREL per la realizzazione di prototipi di celle fotovoltaiche. Ho partecipato alle fasi di processing, ma le caratterizzazioni dei dispositivi da parte di NREL verranno

completate nei prossimi mesi quindi ben oltre la durata di questo lavoro di tesi .

Terzo batch: campioni SDE 30nm i-aSi n/p-Cz in silicio (Si249 Woongjin)

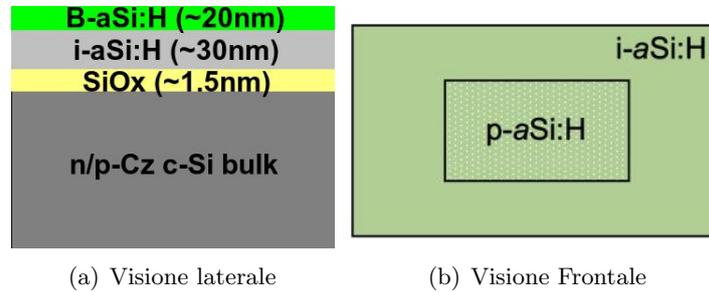


Figura 2.3: Schema dei campioni Si249 Woongjin drogati con Boro

I campioni in Fig.2.3 sono saw damage etching (SDE) con wafer in silicio monocristallino (Woongjin) n/p-Cz, seguito dallo strato di SiO_x depositato allo stesso modo dei campioni precedenti e uno strato di silicio amorfo intrinseco idrogenato (i-aSi:H) spesso $\sim 30\text{nm}$ depositato tramite PECVD. Similmente ai campioni precedenti, lo strato B-aSi:H è stato depositato solo su una regione centrale. Anche questi campioni sono destinati alla realizzazione di dispositivi e verranno caratterizzati da NREL dopo la fine di questo lavoro di tesi.

2.2.2 Pulsed Laser Melting

Il PLM induce il riscaldamento e raffreddamento rapido di una data superficie al variare della durata dell'impulso τ e la lunghezza di assorbimento α^{-1} , il reciproco del coefficiente di assorbimento α , che dipende dal materiale e la lunghezza d'onda.

In questo lavoro è stato utilizzato un laser excimer (KrF, $\lambda = 248\text{nm}$) con impulsi di durata $\tau = 22\text{ns}$ e radiazione con densità di energia che varia da 40 a 1100 mJ/cm^2 .

La radiazione UV è particolarmente efficace per il Si poiché permette l'eccitazione degli elettroni in regioni molto energetiche della banda di conduzione. Quando il materiale assorbe energia sufficiente da raggiungere la temperatura di fusione, lo strato superficiale si fonde, creando un'interfaccia solido/liquido. Questa interfaccia si muove nel bulk in tempi che dipendono dalla durata dell'impulso finché non arriva ad una profondità massima di fusione.

Detta $L = \sqrt{D\tau}$ la lunghezza di diffusione del calore, sotto l'assunzione che $\alpha^{-1} \ll L$ il profilo della temperatura varia come schematizzato in Fig. 2.4:

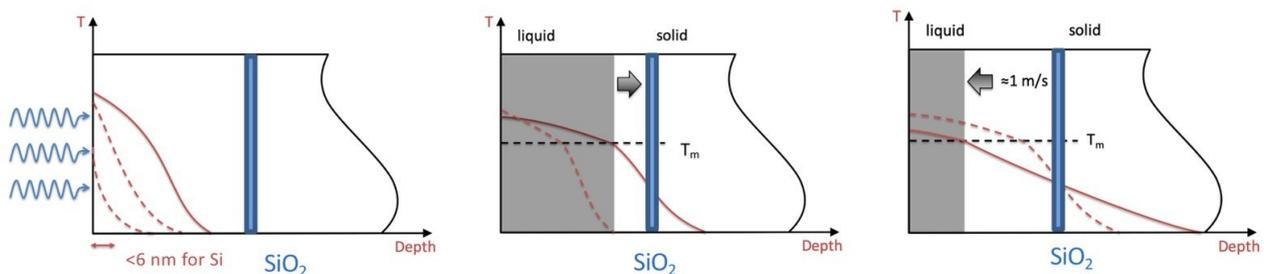


Figura 2.4: Processo di fusione PLM. Nello stadio iniziale (sinistra) l'energia viene assorbita nei primi nanometri. Successivamente avviene la fusione (centro) e la ricristallizzazione molto rapida (destra). Le linee tratteggiate nere rappresentano la temperatura di fusione, mentre le linee rosse i profili di temperatura

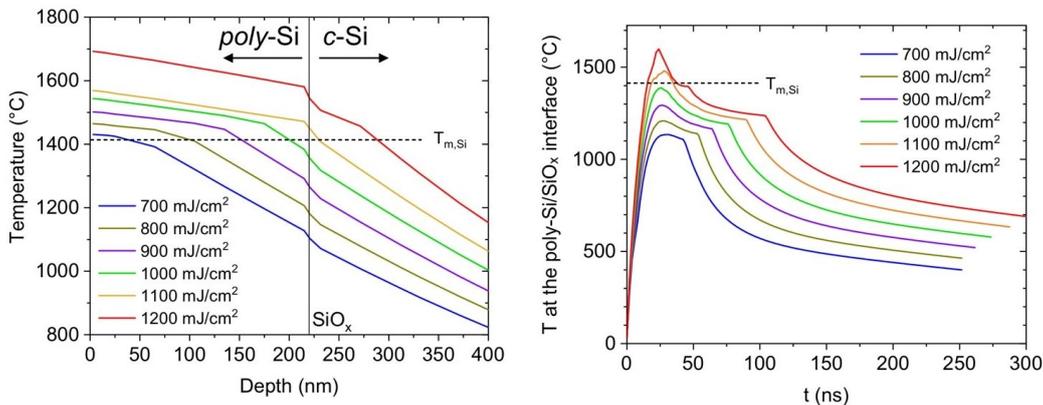
2.2.3 Simulazioni LIMP

Per poter scegliere il range di energia da utilizzare nei campioni e poter interpretare correttamente i risultati è stato utilizzato un software di simulazione LIMP (Laser Induced Melting Predictions). L'interazione del wafer con il laser è descritto utilizzando il coefficiente di assorbimento e la riflettività superficiale trovati in letteratura, definendo il campione tramite una sequenza di strati considerati uniformi. Per calcolare la diffusione del calore viene utilizzata la soluzione numerica dell'equazione di diffusione del calore 1-D, sotto l'assunzione che il campione è uniforme lungo ogni piano parallelo alla superficie:

$$C \frac{dT}{dt} = \frac{d}{dx} \left(k \frac{dT}{dx} \right) + cost \quad (2.4)$$

dove T la temperatura, x la profondità nel campione, C il calore specifico, k la conduttività termica e il termine costante dovuto all'energia depositata dall'impulso laser.

Se l'ipotesi di uniformità del campione non è verificata si ha disomogeneità nella distribuzione di energia in modo imprevedibile. Le simulazioni non sono quindi un riferimento preciso ma piuttosto un'indicazione per lo sperimentatore per procedere con l'esperimento.



(a) Profilo di temperatura simulato in funzione della profondità estrapolato nell'istante in cui la massima profondità di fusione è raggiunta. (b) Evoluzione temporale della temperatura all'interfaccia poly-Si/SiO_x al variare della densità di energia laser.

Figura 2.6: Esempio di simulazioni LIMP per laser annealing di poly-Si

2.2.4 Rapid Thermal Processing (RTP)

Per studiare la stabilità termica dei campioni è stato utilizzato un forno RTP (Rapid Thermal Processing) di tipo Jipelec JetFirst150. Il sistema è costituito principalmente da una camera contenente il wafer di silicio che viene riscaldato per irraggiamento da una serie di lampade alogene separate dalla camera da una finestra di quarzo. Alla base della camera è posta una valvola attraverso la quale può essere creato il vuoto o flussato un gas (generalmente azoto od ossigeno). Ciò permette un controllo sull'atmosfera della camera durante le fasi di processo. Esiste inoltre un sistema di regolazione costituito da tre M.F.C. (Mass Flow Controller), i quali permettono un'immissione estremamente accurata del flusso dei gas. La temperatura della fetta può essere rilevata per contatto tramite termocoppie oppure indirettamente dal pirometro, che misura la radiazione emessa dal centro della parte inferiore del wafer ed è separato dalla camera da una lamina di BaF_2 di qualche millimetro di diametro. Tutto il sistema è infine controllato da un computer dotato di apposito software che, oltre a segnalare in tempo reale eventuali guasti o malfunzionamenti alle apparecchiature, permette una continua regolazione della potenza delle lampade tramite un circuito di feedback sulla temperatura misurata chiamato P.I.D. (Proportional, Integral Derivative Controller), un sistema elettronico che permette di ottimizzare le prestazioni del forno per ogni singolo processo.

Prima di eseguire i processi è possibile calibrare lo strumento e osservare il profilo di temperatura nella camera al variare dei parametri di input, al fine di ottenere il profilo desiderato. Si è ricercata la combinazione di parametri che diano una temperatura il più possibile costante nell'intervallo temporale desiderato senza overshooting o oscillazioni significative di temperatura.

In questo studio i wafer sono stati esposti per 10s a temperature da 400°C a 1000°C.

2.3 Caratterizzazione elettrica: misure VdP-Hall

La tecnica Van der Pauw (VdP)-Hall è una tecnica che permette di caratterizzare le proprietà elettriche di un materiale. In questa tesi è stata utilizzata per studiare l'attivazione del drogante dopo ogni processo (PLM e RTP), confrontando la resistenza di strato R_S , la dose attiva n_S e la mobilità dei portatori μ .

L'apparato consiste di una sonda con quattro punte d'oro (contatti ohmici) disposte lungo i vertici di un quadrato, nel nostro caso di lato 4 mm, fissate con delle molle e posate sulla superficie desiderata per eseguire le misure. Per le misure Hall l'apparato viene inserito in un magnete permanente con campo magnetico $B=0.625T$. La forma quadrata è preferita poiché anche il laser agisce su superfici quadrate, di lato 5.1 mm.

Resistenza di strato Supponendo che i contatti siano sufficientemente piccoli e disposti agli estremi del campione e che il campione sia omogeneo, si può applicare il teorema di Van der Pauw per calcolare la resistenza di strato R_S .

Due diversi valori di resistenza R_A e R_B sono definiti come il rapporto tra tensione e corrente di due coppie di contatti adiacenti, come mostrato nella Fig. 2.7. Si può ricavare la resistenza di strato R_S risolvendo numericamente la relazione:

$$e^{-\pi \frac{R_A}{R_S}} + e^{-\pi \frac{R_B}{R_S}} = 1 \quad (2.5)$$

Se è noto lo spessore di strato d si può calcolare la resistività come:

$$\rho = R_S \cdot d \quad (2.6)$$

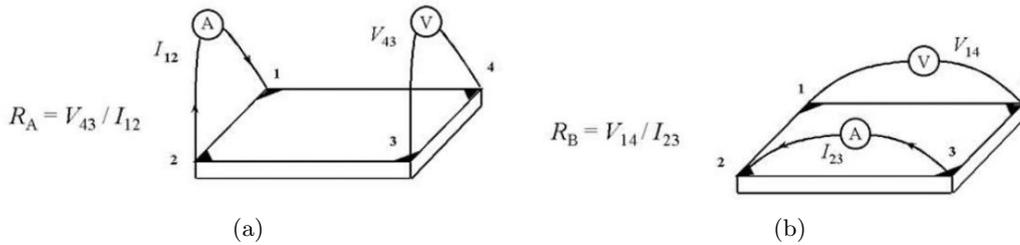


Figura 2.7: Misure di resistenza di strato di un campione quadrato secondo la geometria Van der Pauw

Dose attiva e mobilità da effetto Hall L'effetto Hall è la generazione di differenza di potenziale ai lati di un conduttore in cui scorre corrente, sottoposto a campo magnetico esterno perpendicolare al flusso della corrente. La forza di Lorentz risultante devia il moto delle cariche, le quali si accumulano lungo un lato generando una differenza di potenziale con la seguente espressione:

$$V_H = \frac{IB}{qnd} \quad (2.7)$$

dove q la carica elementare, n la densità dei portatori nel bulk, I l'intensità di corrente e B il campo magnetico. Se lo strato è omogeneamente drogato è opportuno stimare la densità di strato (dose) $n_S = n \cdot d$, calcolabile da valori noti:

$$n_S = \frac{IB}{qV_H} \quad (2.8)$$

Con l'apparato in questione è possibile indurre il passaggio di corrente tra i contatti 1 e 3 in presenza di campo magnetico, e misurare la differenza di potenziale tra i contatti 2 e 4. Per ottenere maggiore precisione si inverte il campo magnetico e si ripete la misura, calcolando il valore assoluto della media dei due valori trovati.

Una volta misurati R_S ed n_S si può calcolare la mobilità dei portatori maggioritari come:

$$\mu = \left| \frac{1}{qn_S R_S} \right| = \frac{RH_s}{R_S} \quad (2.9)$$

dove RH_s il coefficiente di Hall, definito come:

$$RH_s = \frac{1}{qn_s} = \frac{|V_H|}{R_S} \quad (2.10)$$

Durante le misure, l'applicazione del campo magnetico può causare lo scattering dei portatori modificando i risultati delle misure; è quindi necessario considerare un fattore correttivo che converta la mobilità Hall in mobilità di drift e la dose Hall in dose sostituzionale. Questo coefficiente è definito come:

$$r_H = \frac{\mu_H}{\mu_d} = \frac{n_d}{n_H} \quad (2.11)$$

Per questo studio si utilizzata la stima $r_H \sim 0.62$ per le lacune, in linea con lo studio di Romano et al. [26] sull'attivazione del Boro e del Gallio impiantati in silicio cristallino. Trattando in questa tesi silicio policristallino e non cristallino è possibile che questo valore non corrisponda alla realtà ma è la stima migliore disponibile al momento.

Protocollo sperimentale Nei laboratori dell'università di Padova viene utilizzato un software per misurare i valori prima definiti. Un amperometro e un voltmetro sono collegati ai contatti e sono controllabili tramite un'interfaccia informatica.

Inizialmente si verifica la simmetria dei contatti e la loro ohmicità. A questo scopo nei contatti lungo gli stessi lati viene indotta corrente, e viene misurata la tensione. Più i valori di tensione sono simili, migliore è la qualità dei contatti. Spesso è necessario indurre correnti ad alta intensità ("blast") per distruggere l'ossido nativo superficiale che si forma naturalmente esponendo il campione all'aria. Dopodiché si ricerca le regioni di corrente in cui i contatti sono ohmici plottando le quattro curve I-V e verificando la loro linearità.

Per misurare R_S si individua la regione di corrente in cui la resistenza di strato è costante per tutti i contatti, ossia individuando un plateau nei grafici $\log(R_S)$ -I. Se i plateau non si trovano nella stessa regione significa che i contatti non sono buoni poiché avvengono effetti di surriscaldamento diversi e la misura è invalidata.

La misura finale è effettuata scegliendo un valore di corrente all'interno di questo intervallo. È necessario applicare un fattore di correzione geometrica Cr per correggere i valori di R_A e R_B ; per queste misure $Cr = 1.07$.

Conseguentemente viene inserito il campo magnetico per eseguire le misure di Hall. Si identifica nuovamente un plateau adeguato, si sceglie un valore di corrente al suo interno e si eseguono le misure di dose e mobilità. Viene invertito il campo magnetico e si ripetono le misure. Le misure finali sono la media delle due.

È possibile individuare due fonti principali di errore in queste misure:

- Un'asimmetria dei contatti porta ad un'asimmetria nelle misure. Infatti è possibile che le punte non siano perfettamente disposte a formare un quadrato, o che siano inclinate rispetto al campione.
- Errori nella stima dei fattori di correzione portano ad errori nelle misure della dose e della mobilità. Il fattore geometrico valuta il rapporto tra il lato del quadrato formato dal campione e dai contatti, dunque una deviazione dalla geometria ipotizzata risulterà in correzioni per eccesso o per difetto delle misure. [23]

L'errore sperimentale è dell'ordine del 5% ed è considerato sufficiente per il nostro esperimento. Lo scopo infatti è di individuare un trend e studiare a livello qualitativo l'effetto del PLM nell'indurre variazioni ben superiori all'errore sperimentale di cui sopra.

2.4 Caratterizzazione chimica: Spettrometria di Massa di Ioni Secondari (SIMS) e profilometro

La Secondary Ion Mass Spectrometry è una tecnica ad elevata sensibilità che permette la caratterizzazione chimica di materiali solidi, misurando i profili di concentrazione di una o più specie chimiche incorporate nel substrato. Agisce bombardando la superficie del campione con ioni pesanti di ossigeno, argon o cesio, i quali vengono accelerati e focalizzati tramite un sistema di lenti elettrostatiche ed incidono sulla superficie rimuovendo atomi in un processo di sputtering. Questi ultimi sono generalmente neutri, ma alcuni vengono ionizzati ed è possibile estrarli con un campo elettrico e focalizzarli in un fascio secondario diretto allo spettrometro di massa. Lì la loro energia e massa vengono selezionate, identificando gli ioni desiderati, e la loro resa viene misurata con opportuni rivelatori. Questa tecnica ha una risoluzione in massa estremamente elevata, permettendo di distinguere elementi con $\Delta m/m$ fino a 10^4 .

L'erosione progressiva del campione crea un cratere quadrato che per i nostri campioni è stato impostato con dimensioni $250 \times 250 \mu\text{m}^2$. La misura della resa degli ioni secondari avviene quindi in funzione del tempo di scavo; se la rate di sputtering è nota, si può convertire il tempo di misura in profondità dopo un'opportuna calibrazione.

Questa calibrazione avviene misurando la profondità del cratere tramite un profilometro. Si tratta di uno strumento che implementa una punta meccanica a contatto con la superficie desiderata e misura la profondità di una regione della superficie rispetto a un'altra. Visualizzando la superficie del campione con una camera ad alta risoluzione è possibile selezionare la zona desiderata e ottenere un profilo morfologico, dal quale si ottiene proprio la profondità del cratere.

Una volta nota la resa ionica in funzione della profondità, è possibile convertire resa in concentrazione misurando un opportuno standard di riferimento dove la concentrazione o densità areale dell'elemento di interesse è nota, ricavare il relativo fattore di calibrazione ed applicare quest'ultimo alle misure per la conversione resa-concentrazione.

2.5 Photoluminescence imaging

La photoluminescence imaging (PL) è una tecnica sperimentale che permette di caratterizzare un wafer di silicio sfruttando l'emissione di fotoni quando i portatori di carica presenti nel materiale perdono energia. Il vantaggio di questo processo è di non danneggiare i campioni poiché non viene a contatto con essi ma agisce illuminandoli con apposite frequenze.

Nei laboratori NREL si utilizza un diodo laser (30W, 808nm) accoppiato a delle fibre ottiche per illuminare il wafer con raggi ad energia maggiore dell'energia di gap del materiale. Le fibre ottiche sono poi accoppiate a dei collimatori e diffusori ed emettono uniformemente la radiazione in direzioni opposte per eccitare omogeneamente i portatori in ogni regione del campione. L'acquisizione della radiazione emessa è effettuata da una telecamera in Si CCD raffreddata a -75°C , alla quale è interposto un filtro per bloccare i raggi riflessi.

Quando aumentano gli effetti di ricombinazione (es. se viene danneggiato l'ossido) la luminosità diminuisce poiché le cariche eccitate tenderanno a ricombinarsi piuttosto che a diseccitarsi, e si osservano zone scure. Invece quando si ha passivazione adeguata dei materiali si osservano zone più chiare, poiché i portatori hanno tempi di vita più lunghi. [24] [25]

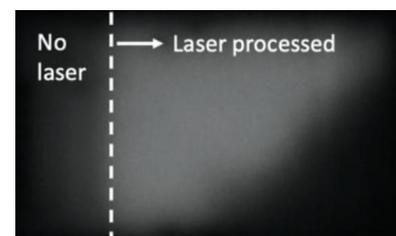


Figura 2.8: Immagine PL di un'area estesa processata con laser. La zona scura a sinistra non è stata processata per confronto.

Capitolo 3

Risultati e Discussione

3.1 Primo Batch: campioni Si215 B, Ga

Questa tesi si inserisce all'interno di un progetto in corso dal 2021, nel quale sono state esplorate differenti condizioni per ottimizzare la diffusione del Boro e del Gallio con PLM. In questo studio si vuole riprodurre i campioni segnati in Fig. 3.1, corrispondenti a diversi valori di densità di energia dei processi PLM, ripetendo gli stessi processi e studiarne successivamente la stabilità termica.

Drogante	Laser ED [mJ/cm ²]	n° impulsi
Boro	600, 900, 1100	4
Gallio	700, 900, 1100	4

Tabella 3.1: Caratteristiche dei processi PLM che si vuole riprodurre in questo studio, corrispondenti ai dati segnati con un cerchio verde in Fig.3.1.

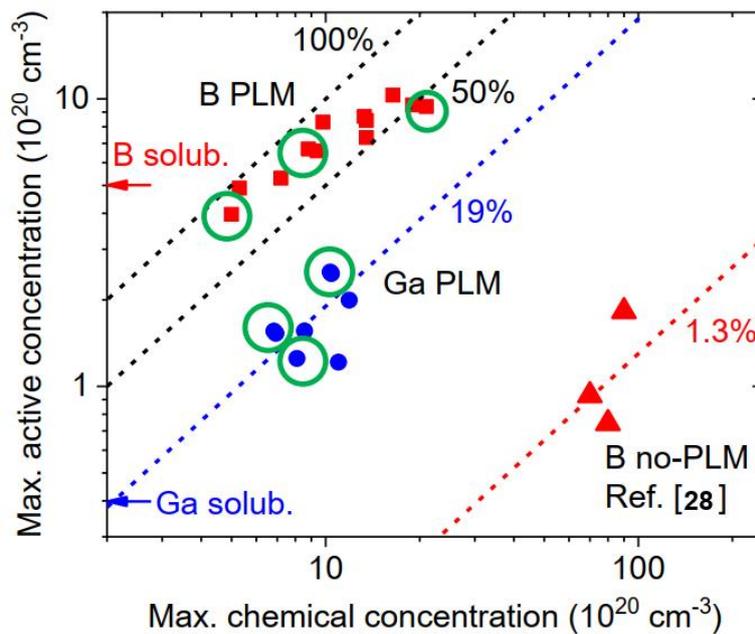


Figura 3.1: Grafico di confronto tra la massima concentrazione attiva e la massima concentrazione chimica dei campioni studiati nel 2021. Cerchiati in verde sono i campioni che si vuole riprodurre in questo studio.

3.1.1 Processi PLM

Boro: Campione Si215-22 B

Nelle Fig. 3.2(b) e 3.2(a) vengono raffigurati i profili di concentrazione del Boro da misure SIMS dei campioni studiati nel 2021 e in questa tesi rispettivamente. In entrambi i grafici viene riportato il profilo di concentrazione depositato (“as deposited”) per poter valutare l’effetto del PLM sulla diffusione del drogante. Viene inoltre mostrata la concentrazione di ossigeno, che permette di individuare la regione precisa dove si trova lo strato di ossido di silicio. Infatti si osserva un picco circa a ~ 270 nm, corrispondente dunque alla sua profondità nominale.

Si osserva che i campioni processati alle densità di energia selezionate seguono i risultati precedenti, con la differenza di una concentrazione maggiore di Boro nei campioni nuovi.

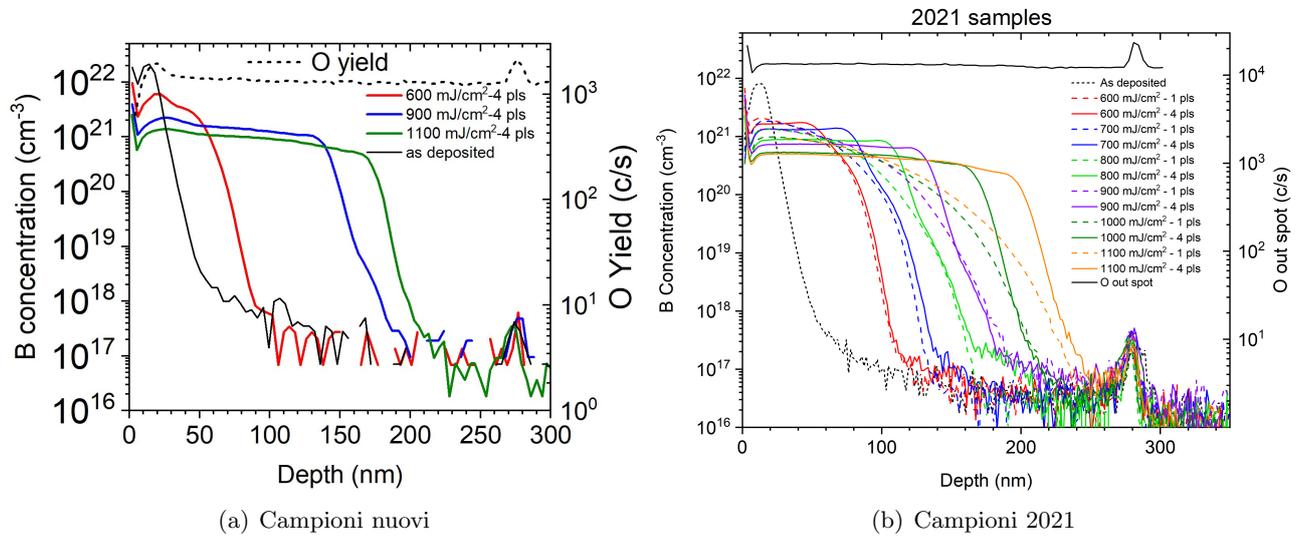


Figura 3.2: Profili di concentrazione del Boro da misure SIMS al variare della densità di energia PLM

I profili mostrano un picco iniziale pronunciato seguito da una rapida discesa e risalita della concentrazione nei primi 10-15 nm, comportamento dovuto ad artefatti dello strumento e non corrispondente al profilo reale. Infatti inizialmente lo strumento rileva una grande quantità di ossigeno dovuta all’ossidazione della superficie esposta all’atmosfera, che diminuisce più in profondità. Si ha quindi un minimo locale di concentrazione che risale finché il tasso di deposizione e di rilevazione di ossigeno non diventa lo stesso. Altri possibili effetti strumentali sono code a bassa concentrazione ($< 5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$) e un segnale di background di $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$. È importante osservare che la diffusione del Boro avviene nello strato di poly-Si intrinseco a concentrazioni molto superiori al limite di solubilità solida, ovvero $\sim 2.4 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ in c-Si a 1200°C [27].

A seconda dell’ED si osserva un calo rapido della concentrazione; per ED=600 mJ/cm² il Boro non diffonde significativamente oltre i 100nm, mentre per ED=900 mJ/cm² e 1100 mJ/cm² la sua concentrazione cala a circa 150-200 nm. All’aumentare dell’ED utilizzata si osserva diffusione sempre più in profondità del drogante.

Si osserva un picco di concentrazione del Boro in prossimità dello strato di SiO₂: questo picco è possibilmente causato da un effetto di matrice dell’ossigeno nel SIMS, o anche da una contaminazione preesistente dell’ossido o della superficie del c-Si. Il fatto che anche la regione non processata segua lo stesso andamento è conferma che questo effetto non sia dovuto al PLM.

Gallio: campione Si215-6 Ga

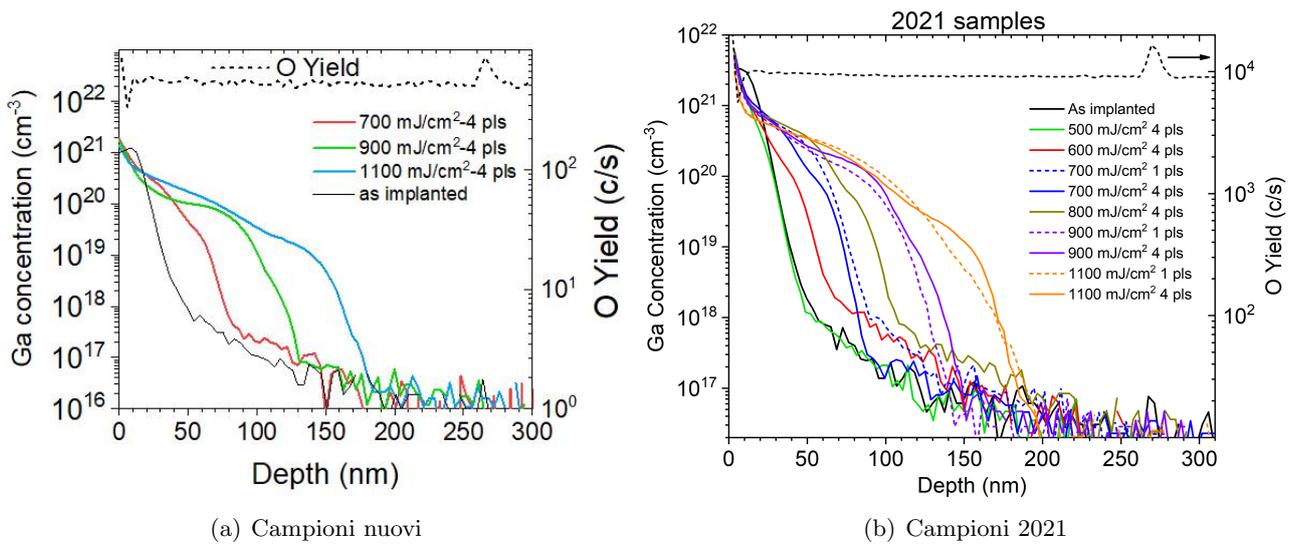


Figura 3.3: Profili di concentrazione del Gallio da misure SIMS al variare della densità di energia PLM

Nelle Fig. 3.3(a) e 3.3(b) vengono raffigurati i profili di concentrazione del Gallio da misure SIMS dei campioni studiati nel 2021 e in questa tesi rispettivamente. I campioni processati alle densità di energia selezionate hanno anch'essi profili simili a quelli ottenuti nello studio precedente, con la differenza che la concentrazione di Gallio nei nuovi campioni è minore.

Si osserva che il profilo di concentrazione del Gallio è molto diverso da quello del Boro; il Gallio diffonde meno in profondità del Boro a parità di ED, e dopo la massima profondità di fusione la concentrazione cala meno bruscamente. Questo comportamento può essere attribuito alla differenza di coefficienti di segregazione del Gallio e del Boro come definiti in Equazione 2.2. Infatti, essendo di due ordini di grandezza minore, il coefficiente di segregazione del Gallio indica che quest'ultimo tende a essere spinto verso la superficie con il fronte di fusione, il che spiega la diminuzione più lenta della sua concentrazione.

La concentrazione del Gallio osservata è comunque superiore al limite di solubilità solida di equilibrio, ossia $\sim 4.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ a 1200°C [27], inferiore rispetto al Boro.

Concentrazione attiva massima

A partire dalle misure SIMS (vedi Fig. 3.2(a), 3.3(a)) dei campioni del primo batch si è ricavata la concentrazione chimica massima e la concentrazione attiva massima di drogante presenti nei campioni, mostrate in Fig. 3.5.

Dopo aver opportunamente corretto gli artefatti dello strumento nei primi 10-15 nm, è stata calcolata la media delle concentrazioni misurate nei primi 10-25 nm per ottenere la concentrazione chimica massima. Per calcolare la concentrazione attiva massima N_{max} si è individuata la concentrazione tale per cui l'integrale SIMS con limite superiore la retta $y = N_{max}$ è pari alla dose drift ottenuta dalle misure Hall, come mostrato in Fig. 3.4. Si suppone che per concentrazioni di drogante inferiori a N_{max} il 100% del drogante è attivo, mentre a concentrazioni superiori, ossia presso la superficie, il drogante è inattivo.

Dalla Fig. 3.5 si deduce che non sono stati riprodotti i risultati dello studio precedente. Con i precedenti risultati era stato osservato che, per quanto riguarda il Boro, minore è la concentrazione chimica, maggiore è la concentrazione attiva. Questo comportamento si

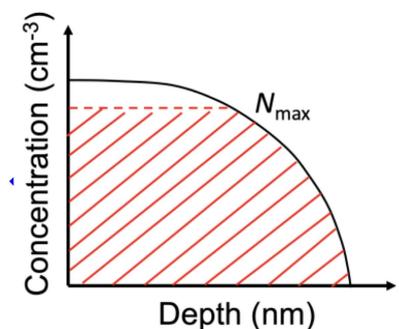


Figura 3.4: Esempio di calcolo di N_{max}

osserva anche con le nuove misure. Si è ottenuta una concentrazione attiva massima più bassa, circa il 50% della concentrazione chimica, mentre si è riusciti ad arrivare ad un valore superiore di concentrazione attiva pari a $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Con tutti i processi PLM si è ottenuta una concentrazione attiva molto superiore al limite di solubilità solida del Boro.

Per il Gallio invece la concentrazione attiva è molto inferiore, intorno al 15% della concentrazione chimica per i campioni nuovi, anziché 19% come per i precedenti. Non c'è una chiara correlazione tra concentrazione attiva e concentrazione chimica come per il Boro, ma le concentrazioni attive raggiunte sono comunque superiori al limite di solubilità solida del Gallio. La differenza in attivazione del drogante può essere attribuita alla sua minore solubilità e alla differenza tra il coefficiente di segregazione del Gallio ($\sim 10^{-2}$) e del Boro (~ 1).

Le differenze tra i campioni trattati nel precedente studio e in questa tesi sono dovute a discrepanze costruttive dei campioni, come ad esempio la quantità di drogante inizialmente depositato e non a variazioni del PLM.

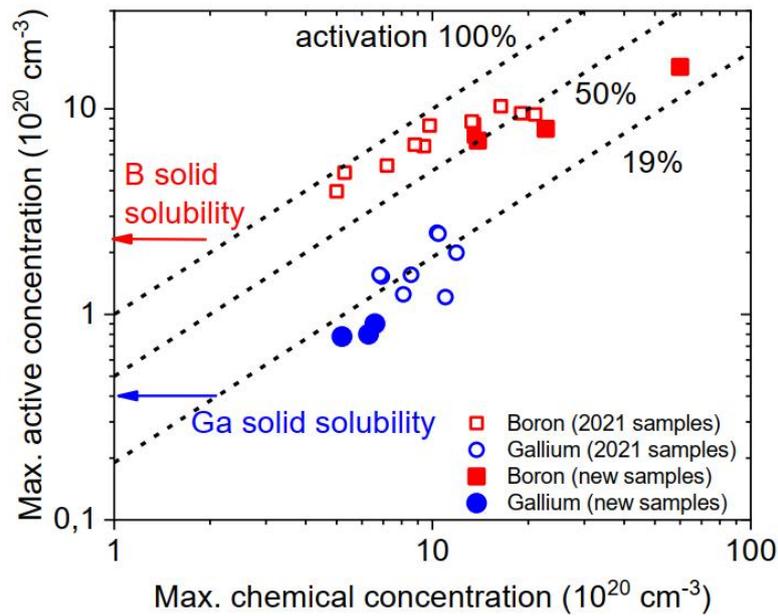


Figura 3.5: Confronto tra concentrazione attiva massima e concentrazione chimica massima

3.1.2 Processi RTP

Boro: Campione Si215-22 B

Per studiare la stabilità termica di questi campioni sono stati eseguiti processi RTP cumulativi a temperature crescenti da 400 a 1000°C per 10s, aumentando ogni volta di 100°C la temperatura e svolgendo misure VdP-Hall dopo ogni processo per studiarne l'andamento, come mostrato in Fig. 3.7.

Si osserva che la dose Hall dello spot processato a $ED=600 \text{ mJ/cm}^2$ comincia a diminuire già a $T=500-600^\circ\text{C}$. Si presume che questo comportamento sia dovuto ad una concentrazione maggiore di drogante inattivo, che agisce come centro di cattura e promuove la clusterizzazione.

Gli spot processati a 900 mJ/cm^2 e a 1100 mJ/cm^2 , invece, sono stabili fino a temperatura $T \sim 800^\circ\text{C}$, dopo la quale la resistenza di strato aumenta bruscamente e la mobilità dei portatori cala. Takamura et al. (JAP 2002, [11]) mostrarono nel loro studio, svolto però in silicio monocristallino, un comportamento simile: eseguirono laser annealing di campioni di silicio drogati con Boro e li processarono in una fornace per 40min a temperature che variano da 200°C a 900°C. Nonostante le differenze significative nel tempo di annealing tra

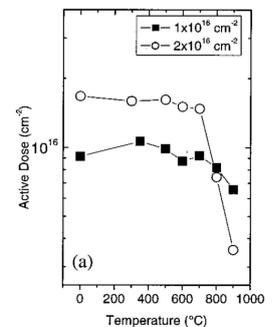


Figura 3.6: Dose attiva del Boro al variare della temperatura dopo 40min di annealing termico in fornace. [11]

questo studio e il presente, anche in quel caso si osserva stabilità fino a 800°C seguita da un calo di dose attiva a temperature più elevate, come mostrato in Fig. 3.6, suggerendo che la disattivazione del Boro dopo il laser annealing non è significativamente influenzata dai bordi di grano presente negli strati policristallini dei nostri campioni.

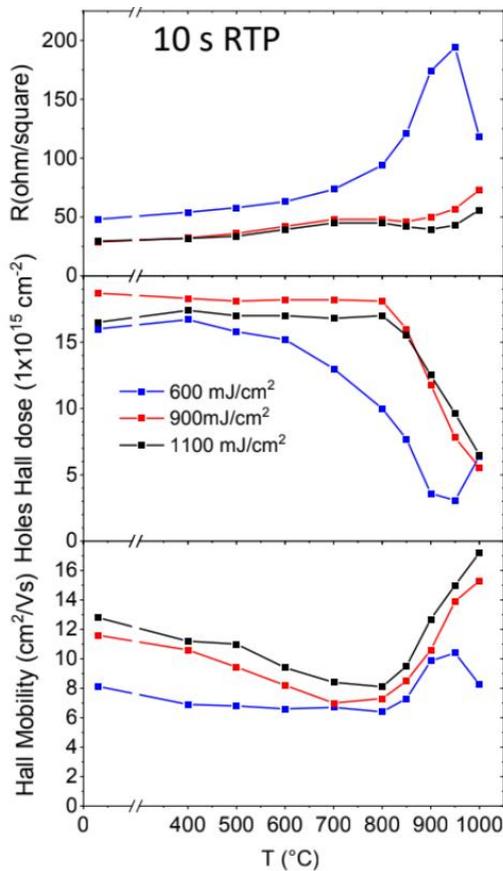


Figura 3.7: Misure VdP-Hall per i campioni drogati con Boro al variare di Laser ED e temperatura RTP.

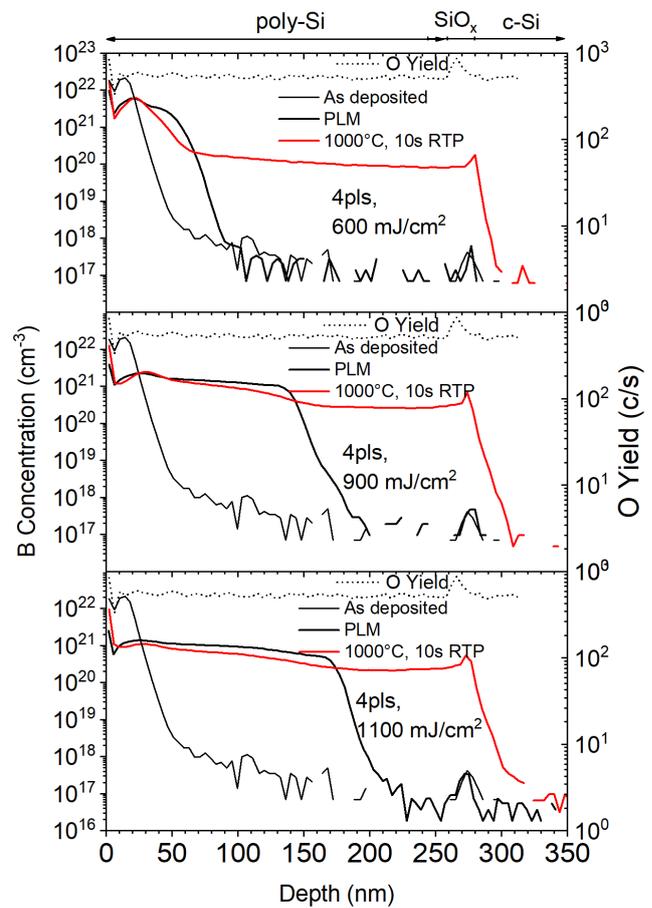


Figura 3.8: Profili di concentrazione di Boro da misure SIMS al variare di Laser ED, prima e dopo i processi RTP per 10s fino a 1000°C.

Successivamente ai processi RTP sono state eseguite misure SIMS come mostrato in Fig. 3.8. Poiché le misure SIMS distruggono a tutti gli effetti il campione, si è potuto ottenere il profilo di concentrazione degli spot solo dopo i processi RTP cumulativi fino a 1000°C.

Dalla Fig. 3.8 si osserva una diffusione significativa nel poly-Si, a concentrazioni ancora superiori al limite di solubilità solida ($\sim 2.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) e pressoché costanti. Inoltre il picco di concentrazione in corrispondenza dell'ossido indica che il Boro ha diffuso attraverso tutto lo strato poly-Si e si è parzialmente accumulato nel sottile strato di ossido.

Per studiare adeguatamente la diffusione del Boro a temperature di maggior interesse, sono stati eseguiti processi termici RTP in altri tre spot già processati a ED=1100 mJ/cm². I processi termici, sempre di durata 10s, sono stati eseguiti a temperature di 700, 800 e 900°C. I risultati delle misure SIMS su tali sono riportati in Fig. 3.9. Le linee tratteggiate indicano i profili di concentrazioni del Boro in regioni non processate con laser annealing. Eventuali discrepanze tra gli spot potrebbero essere dovute ad una deposizione iniziale del drogante differente piuttosto che ad una differenza di laser ED data l'elevata riproducibilità del PLM.

Dal grafico è evidente che per temperature superiori a 800°C il drogante diffonde nell'ossido, il che spiega il calo della dose Hall a tali temperature riportato nella Fig. 3.7. Per temperature pari a 700°C e 800°C il drogaggio del Boro appare stabile, diffondendo 10-15 nm oltre la profondità raggiunta con solo PLM. Inoltre la diffusione dovuta al solo annealing termico non è significativa, diffondendo solo

nei primi ~ 70 nm.

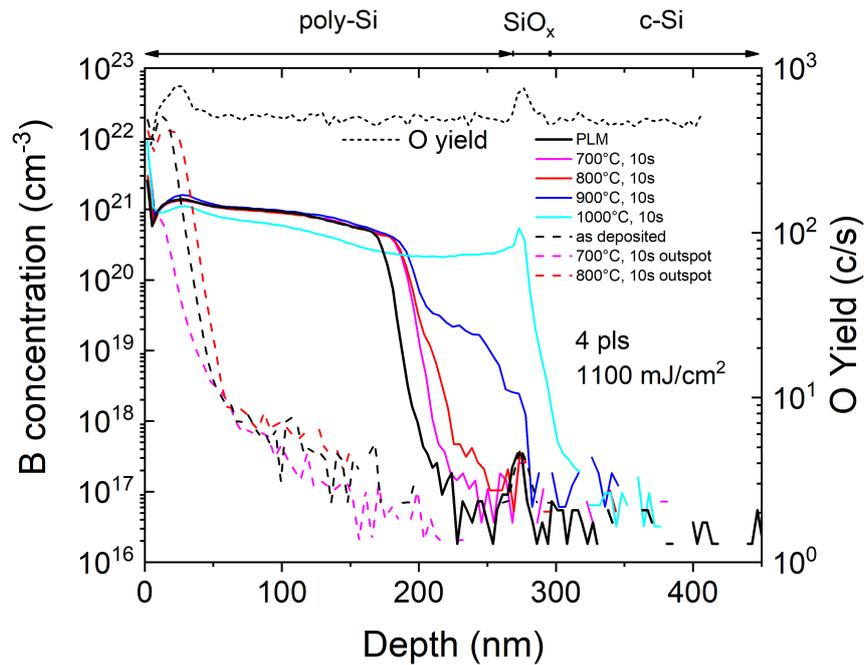


Figura 3.9: Profili di concentrazione del Boro da misure SIMS al variare della temperatura di processo RTP per 10s, Laser ED=1100 mJ/cm^2 .

In Fig. 3.10 si confronta la dose di portatori ottenuta dalle misure VdP-Hall e dalle misure SIMS. La dose SIMS è stata ottenuta integrando il profilo di concentrazione dopo aver opportunamente corretto gli artefatti strumentali nei primi 10-15 nm.

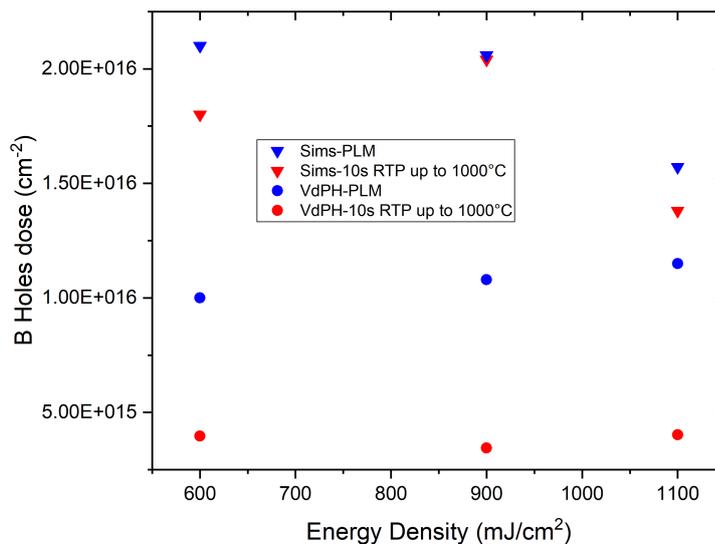


Figura 3.10: Confronto tra la dose SIMS e VdP-Hall prima e dopo i processi RTP fino a 1000°C.

Si osserva che la dose SIMS è sistematicamente maggiore della dose VdP-Hall. Questo comportamento è atteso poiché con le misure SIMS viene misurato anche il drogante non attivo. Inoltre da questo

grafico si può stabilire che la dose complessiva dopo i processi RTP si conserva; infatti si osservano minime differenze tra le misure prima e dopo i processi RTP.

Gallio: campione Si215-6 Ga

Sono stati eseguiti processi RTP a temperature da 400°C a 800°C cumulativamente per 10s, eseguendo misure VdP-Hall dopo ogni processo termico come mostrato in Fig. 3.11.

Gli spot processati a $ED=1100 \text{ mJ/cm}^2$ mostrano la resistività minima e la mobilità massima tra i tre campioni, nonché la maggiore stabilità. Infatti non si osservano variazioni significative delle misure elettriche fino a 700°C. Per $ED=700, 900 \text{ mJ/cm}^2$ invece si osserva disattivazione del drogante già a 500°C, ed a 700°C la dose attiva si è ridotta di circa un fattore 2 e 4 rispettivamente per le due ED analizzate.

Per temperature maggiori di 700°C la dose Hall risulta negativa, il che è anomalo poiché trattiamo silicio drogato p. Questo potrebbe essere dovuto ad un danneggiamento dello strato di ossido durante i processi termici, portando in contatto il poly-Si con il substrato n-type, il che spiegherebbe il segno negativo dei portatori. Sono necessarie ulteriori misure presso i laboratori NREL per confermare questa ipotesi.

Dopo i processi RTP sono state eseguite misure SIMS per valutare la diffusione del Gallio, come mostrato in Fig. 3.12. Si osserva una diffusione significativa, che interessa prevalentemente regioni a concentrazioni inferiori a $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, ovvero inferiori alla solubilità solida. Il profilo di concentrazione nella regione non processata PLM ma solo RTP (linea tratteggiata rossa, outspot) rivela che il Gallio diffonde fino al SiO_x e si accumula debolmente in esso a concentrazioni leggermente superiori alle concentrazioni processate PLM a tale profondità.

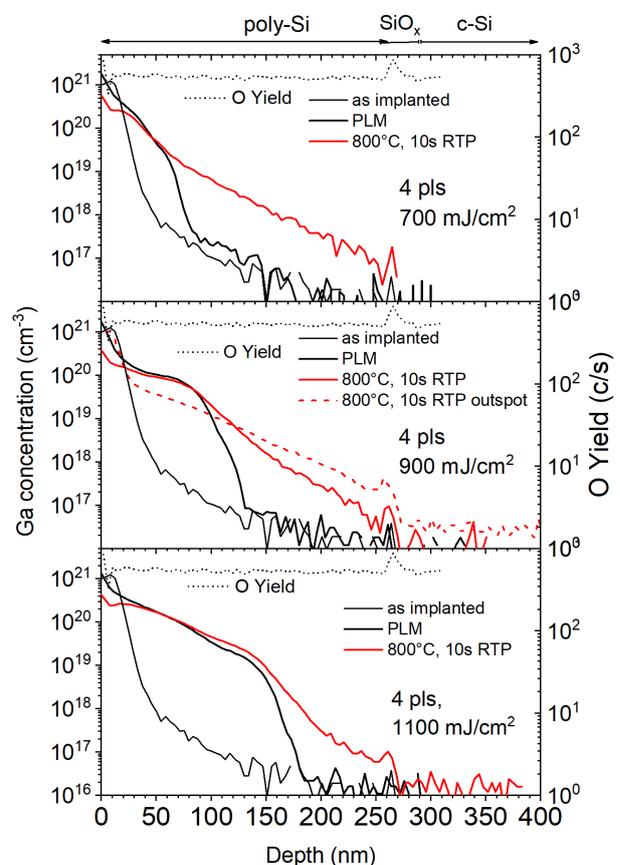
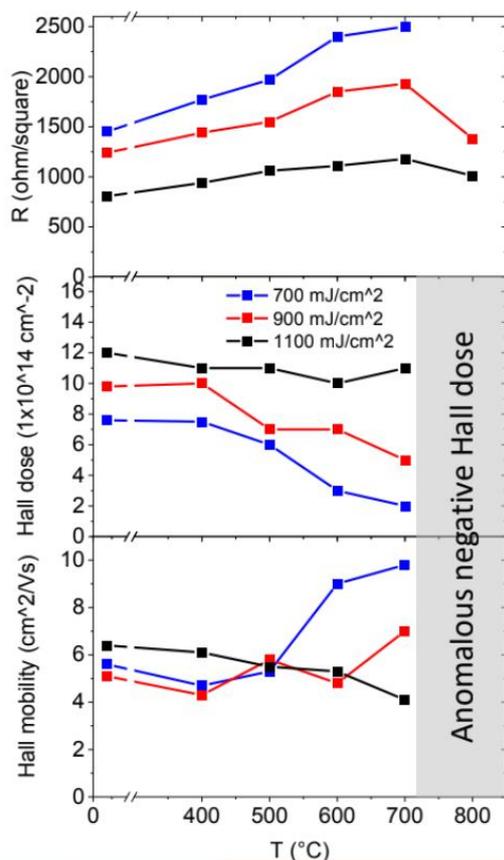


Figura 3.11: Misure VdP-Hall per i campioni drogati con Gallio al variare di Laser ED e temperatura RTP. Figura 3.12: Profili di concentrazione del Gallio da misure SIMS al variare di Laser ED, prima e dopo i processi RTP per 10s cumulativi fino a 800°C.

Sono stati selezionati tre spot precedentemente processati a $ED=1100 \text{ mJ/cm}^2$, ovvero la densità di energia con cui si ottiene maggiore stabilità, per studiare il profilo di concentrazione dopo processi RTP a temperature di interesse, ossia per $T=700^\circ\text{C}$, 800°C e 900°C . Come precedentemente, anche questi processi RTP hanno avuto durata di 10s. Nella Fig. 3.13 vengono raffigurati i profili di concentrazione SIMS ottenuti, con le linee tratteggiate a indicare le regioni non processate con PLM (outspot).

A 900°C si ha chiaramente diffusione verso l'ossido di Silicio e segregazione, come indica il picco di concentrazione in sua prossimità. A 800°C non si hanno chiare evidenze di diffusione nel substrato, mentre a 700°C il profilo non differisce significativamente dal profilo PLM.

Infine si osserva che a 800°C il drogante non processato PLM diffonde lungo tutto il poly-Si, seppur a concentrazioni di un ordine di grandezza inferiore rispetto alle regioni processate PLM.

Si può quindi confermare la stabilità termica dei campioni drogati con Gallio fino a 700°C . Non si può escludere la stabilità a temperature $700\text{-}800^\circ\text{C}$, ma non avendo potuto eseguire misure VdP-Hall non lo si può affermare con certezza.

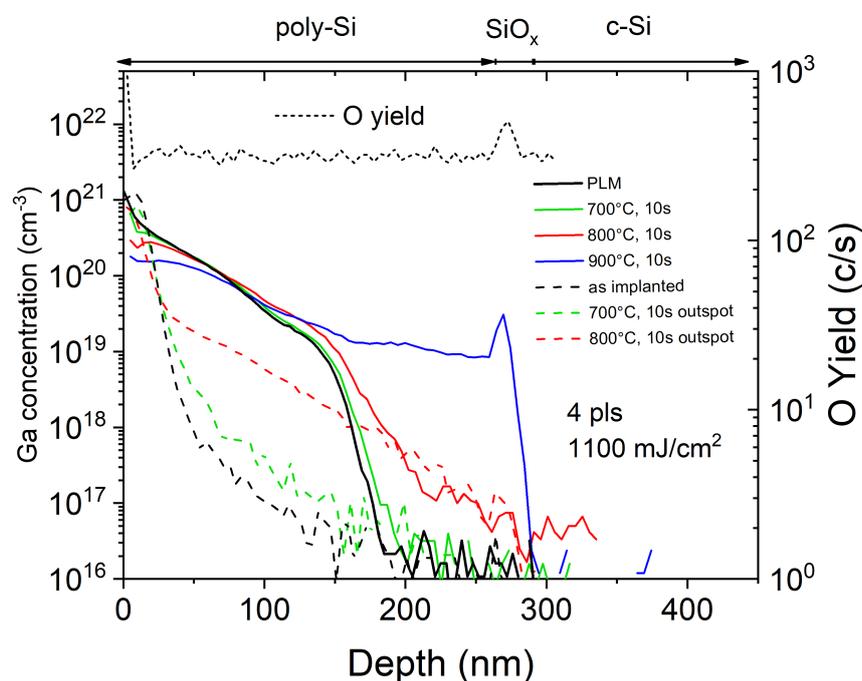


Figura 3.13: Profili di concentrazione del Gallio da misure SIMS al variare della temperatura di processo RTP per 10s, Laser $ED=1100 \text{ mJ/cm}^2$

3.2 Secondo Batch: campioni Si249 Tempress

Questi campioni, drogati con Boro, sono stati processati ad una densità di energia pari a 900 mJ/cm^2 con due impulsi, ossia l'ED più promettente come rivelato dallo studio del 2021. La precisione dell'allineamento degli spot laser con le dimensioni del campione non permettono di eseguire l'annealing coprendo esattamente tutta la zona drogata; per questo motivo metà dei campioni sono stati processati coprendo una zona leggermente maggiore di quella drogata (includendo parte del poly-Si) e i restanti coprendo una zona minore (cioè lasciano una regione ricoperta di B-aSi:H senza processarla), deviando di 0.5 mm dalla zona drogata come mostrato in Fig. 3.14.

I campioni sono poi stati spediti a NREL per ulteriori processi di passivazione e metallizzazione dopo i quali sono state eseguite misure di fotoluminescenza, come mostrate in Fig. 3.15. Tutti i campioni con unica eccezione il campione n°1 sono scuri, indicando alti livelli di ricombinazione. Non avendo eseguito misure VdP-Hall e SIMS su questi campioni non è possibile spiegare la bassa qualità dei contatti, dato che il processo eseguito allo stesso modo sui campioni del 2021 presentava zone molto luminose nella regione processata. È però promettente che rimanga una regione luminosa nella zona

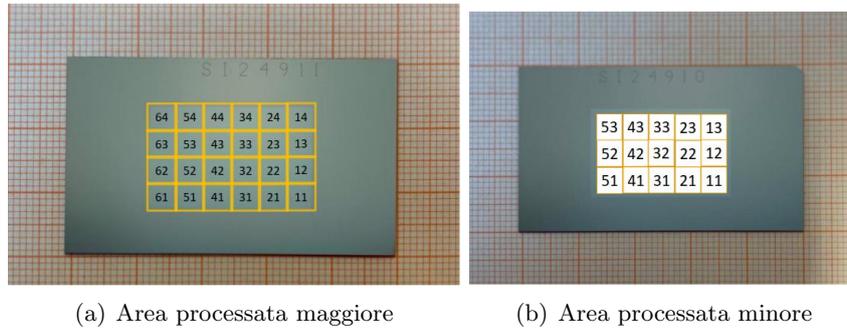


Figura 3.14: Schema dell'area processata con Laser annealing rispetto all'area drogata.

drogata centrale del campione n°1. La sua forma asimmetrica era già presente prima dei processi PLM e occorrono ulteriori misure per verificarne l'origine.

Numero Campione	Tipo Substrato	Area processata
Si249-02	nCz	maggiore
Si249-11	pCz	maggiore
Si249-01	nCz	minore
Si249-10	pCz	minore

Tabella 3.2: Descrizione dei campioni Si249 Tempress e dell'area processata con PLM rispetto all'area drogata centrale

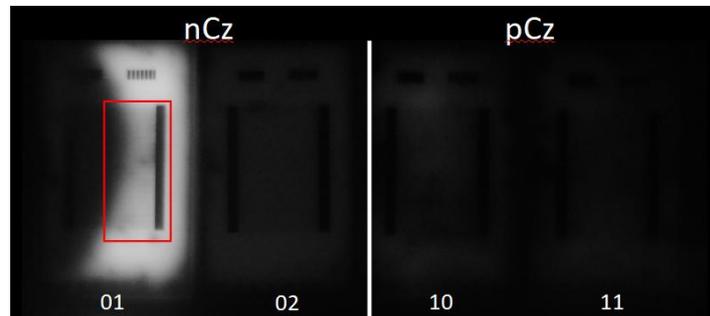
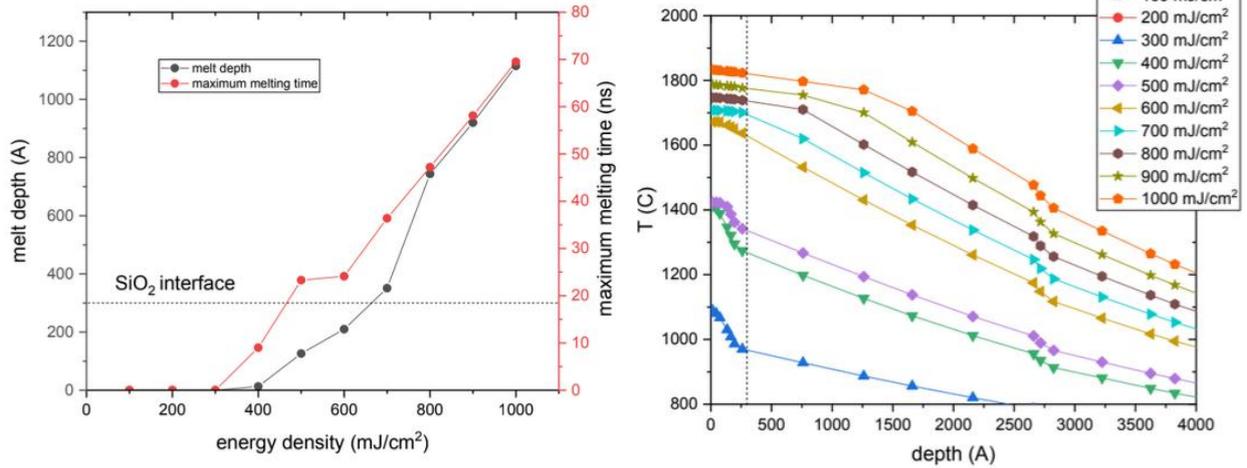


Figura 3.15: Immagini di fotoluminescenza dei campioni Si249 Tempress a seguito di processi di passivazione e metallizzazione. Tempo di esposizione: 1/4s

3.3 Terzo Batch: campioni Si249 Woongjin

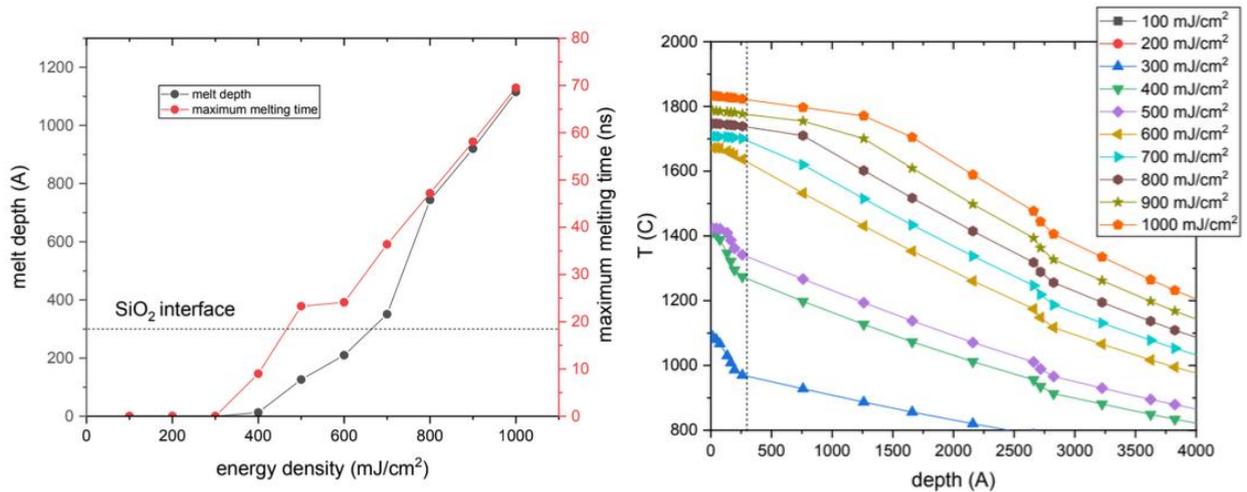
Questi campioni sono molto diversi da quelli trattati precedentemente. Come prima cosa, il saw damage etching crea un'anisotropia della superficie non presente nei campioni precedenti, come mostrato in Fig. 3.18. Inoltre lo strato che deve essere drogato è molto più sottile (30nm anziché 250nm) ed è costituito unicamente da cristallo amorfo, dunque non è presente un seme di c-Si che ne determini la ricristallizzazione.

Le simulazioni LIMP mostrate in Fig. 3.16 e 3.17 indicano che la densità di energia necessaria per ottenere fusione dell'a-Si senza penetrare nell'ossido è tra 400 a 600 mJ/cm².



(a) Profondità di fusione e massimo tempo di fusione al variare di laser ED (b) Temperatura al variare della profondità a al variare di laser ED.

Figura 3.16: Simulazioni LIMP PLM per 30nm a-Si, riferite alle zone non drogate



(a) Profondità di fusione e massimo tempo di fusione al variare di laser ED. (b) Temperatura al variare della profondità a al variare di laser ED.

Figura 3.17: Simulazioni LIMP PLM per 50nm a-Si, riferite alle zone drogate

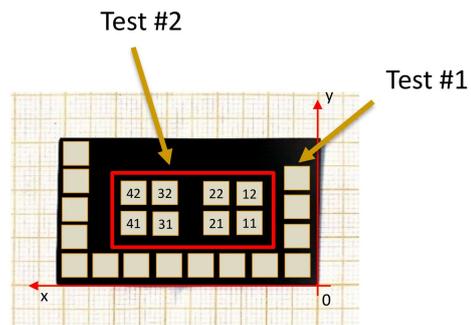
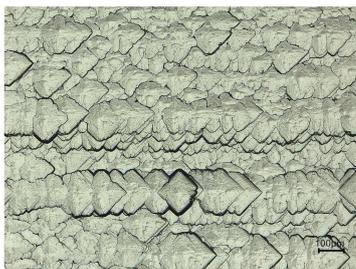


Figura 3.18: Immagine della superficie dei campioni Si249 Woongjin, nella quale si osservano le disomogeneità presenti.

Figura 3.19: Schema dei test eseguiti per determinare la ED adatta.

Inizialmente sono state eseguite delle misure sul campione Si249-24 (SDE n-Cz) sulla parte di a-Si non ricoperta di B-aSi:H per determinare la densità di energia necessaria a fondere e ricristallizzare il silicio amorfo, processando spot a ED crescenti da 100 a 700 mJ/cm² (Test #1, vedi Fig.3.19). La verifica consiste nell'osservare la differenza di riflettività del campione dopo il processo. Nessuno di questi spot però mostrò un cambiamento, risultato probabilmente dovuto alla rugosità della superficie e allo spessore molto sottile dello strato di a-Si, quindi alla mancanza di contrasto sufficiente tra a-Si e c-Si.

Successivamente è stata processata la regione drogata a densità di energie crescenti da 100 a 700 mJ/cm² con un solo impulso.

Spot name	Target ED [mJ/cm ²]	#pulses
11	100	1
12	200	1
21	300	1
22	400	1
31	500	1
32	600	1
41	700	1

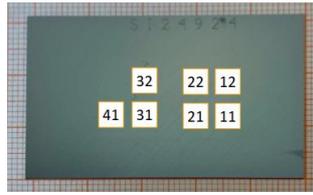


Tabella 3.3: Schema delle ED applicate

Figura 3.20: Schema delle posizioni degli spot

Figura 3.21: Foto del campione Si249-24 dopo il processo PLM

Come si può osservare dalla Fig. 3.21 si ha differenza di contrasto per gli spot che hanno energie da 400 a 700mJ/cm². Si presume che lo strato più spesso di a-Si migliori il contrasto tra a-Si e c-Si.

Si è proceduto quindi a tagliare gli spot in modo da poterli misurare con la sonda VdP-Hall. Durante questo processo il campione a ED=700 mJ/cm² si è rotto e non è stato possibile misurarlo.

Le misure VdP-Hall eseguite sui restanti campioni sono mostrate in Fig. 3.22.

Per ED inferiore a 400 mJ/cm² si osserva resistenza di stato molto elevata, il che indica che non è avvenuta sufficiente ricristallizzazione dello strato drogato a-Si. Per ED tra 400 e 500 mJ/cm² si osserva resistenza di strato moderata, il che suggerisce che il a-Si ricristallizza in poly-Si.

Infine a 600 mJ/cm² si osserva un calo significativo di resistenza di strato. È stata eseguita un'ulteriore misura utilizzando solo due punti per ottenere una stima della resistenza di strato dello spot a ED 700 mJ/cm², e il risultato è di un ordine di grandezza minore rispetto a ED 600 mJ/cm². Si può ragionevolmente supporre che a 700 o già a 600 mJ/cm² si ottiene fusione del substrato c-Si, migliorando la qualità del materiale ricristallizzato poiché si dispone di un seme. Questo spiegherebbe la diminuzione della resistenza di strato e l'aumento della mobilità dei portatori.

Si è quindi selezionata una densità di energia pari a 500 mJ/cm² con cui processare i campioni. La ED effettiva dei processi è stata 470 mJ/cm², in quanto i processi sono stati eseguiti in un periodo in cui l'efficienza del gas del laser si avvicinava all'esaurimento.

Come per i campioni Si249 Tempress (secondo batch) sono stati processati alcuni dei campioni in una regione minore di quella drogata e altri in una regione maggiore (vedi Fig. 3.14).

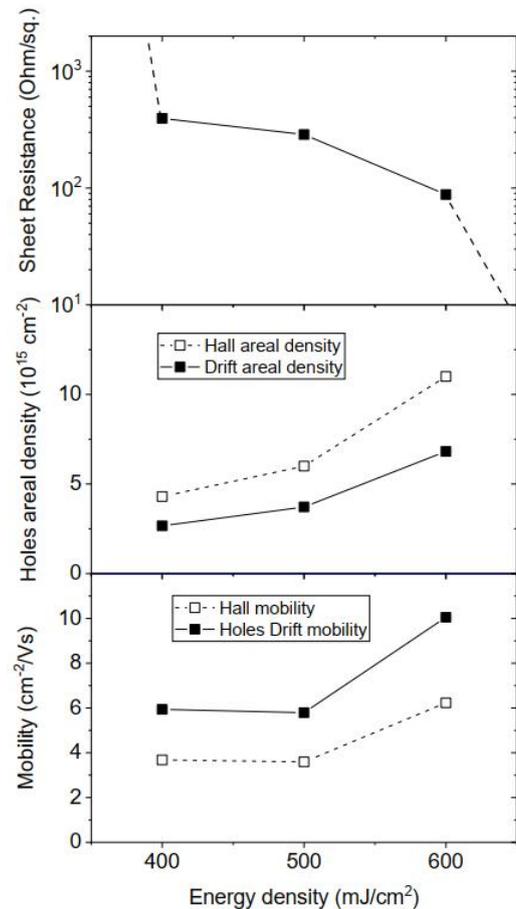


Figura 3.22: Misure VdP-Hall per gli spot con ED 300-600 mJ/cm² del campione Si249-24

Anche questi campioni hanno subito processi di passivazione e metallizzazione presso i laboratori di NREL, e le misure di fotoluminescenza risultanti sono riportate in Fig. 3.23. Anche questi campioni sono scuri nelle zone processate con PLM, indicando elevati livelli di ricombinazione. I processi di questa tipologia di campioni avevano un carattere puramente esplorativo e questi risultati indicano che è necessaria una caratterizzazione chimico-strutturale più approfondita per comprendere i fenomeni che si verificano durante il PLM.

Numero Campione	Tipo Substrato	Area processata
Si249-16	nCz	maggiore
Si249-34	pCz	maggiore
Si249-21	nCz	minore
Si249-35	pCz	minore

Tabella 3.4: Descrizione dei campioni Si249 Woongjin e dell'area processata con PLM rispetto all'area drogata centrale

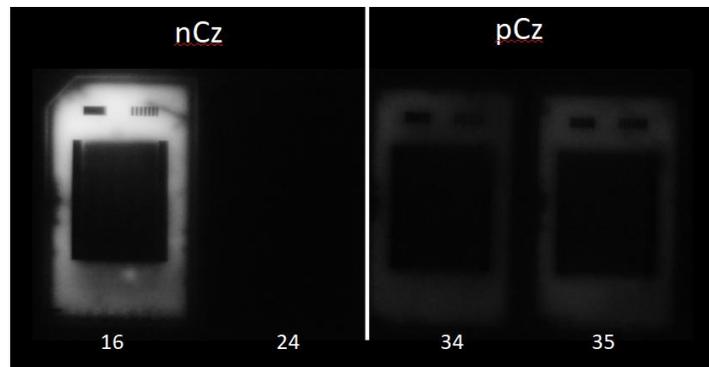


Figura 3.23: Immagini di fotoluminescenza dei campioni Si249 Woongjin a seguito di processi di passivazione e metallizzazione. Tempo di esposizione: 1/4s

Conclusioni

Questo studio ha dimostrato importanti proprietà delle celle fotovoltaiche TOPCon processate con laser annealing:

- Sono stati riprodotti i profili di diffusione del Boro e del Gallio dello studio nel 2021 applicando gli stessi processi PLM. Le differenze individuate si possono attribuire esclusivamente ad una quantità iniziale differente di drogante depositato; viene quindi confermata l'elevata riproducibilità del Pulsed Laser Melting.
- È stata dimostrata la stabilità termica dei campioni drogati con Boro con struttura (250 nm B-poly-Si)-(1.5 nm SiO_x) processati con laser ED=900,1100 mJ/cm² fino a 800°C, risultato fondamentale per garantire la conservazione delle loro proprietà elettriche durante i processi di metallizzazione. Anche per questi campioni il valore di concentrazione diffuso dopo i processi RTP rimane superiore al valore di diffusione all'equilibrio. È stato evidenziato come la quantità di drogante iniziale non attivo elettricamente ha un'influenza significativa sulla stabilità termica; infatti il campione processato a 600 mJ/cm², caratterizzato da un'elevata frazione inattiva, comincia a deattivarsi già a temperature di 500°C.
- Si è raggiunta una concentrazione di Boro attivo mai raggiunta prima, pari a 2·10 cm⁻³.
- È stata individuata la densità di energia di laser annealing ottimale per ottenere la massima profondità di diffusione combinata alla stabilità termica dei campioni drogati con Gallio con struttura 250nm Ga-poly-Si/1.5nm SiO₂ (ED=1100 mJ/cm², 4 impulsi) nonché la massima temperatura sostenuta prima della disattivazione del drogante, ovvero 700°C. La stabilità termica a temperature nell'intervallo 700°C-800°C non è esclusa ma non avendo eseguito misure VdP-Hall non è possibile affermarlo. Si è anche dimostrato che dopo i processi termici le concentrazioni di Gallio nel poly-Si mantengono valori superiori al limite di solubilità solida.
- Il processo dei campioni Si215 Tempres, idealizzati come campioni dimostrativi di cella fotovoltaica, non ha dato i risultati sperati, con l'eccezione di un unico campione. È necessario investigare con ulteriori misure il motivo per il quale le misure di fotoluminescenza appaiono scure.
- Infine è stato esplorato il laser annealing del silicio amorfo Saw Damage Etching. Nonostante la superficie disomogenea, è stato possibile ottenere la fusione e la ricristallizzazione dello strato amorfo. La densità di energia ottimale individuata e applicata (470 mJ/cm²) non ha dato neanche i risultati sperati. Sono necessarie ulteriori misure, ad esempio misure SIMS dei campioni di test, per individuare l'origine del problema.

Bibliografia

- [1] <https://www.imagesco.com/articles/photovoltaic/photovoltaic-pg4.html>
- [2] C.B.Honsberg and S.G.Bowden, www.pveducation.org, 2019 *Photovoltaics Education Website*
- [3] C. Battaglia, A. Cuevas, and S. De Wolf. *Energy and Environmental Science* 9.5 (May 2016), pp. 1552–1576. issn: 1754-5692. doi: 10.1039/c5ee03380b.
- [4] Audrey Morisset. *Integration of poly-Si/SiO_x contacts in silicon solar cells : Optimization and understanding of conduction and passivation properties* . Chemical Physics [physics.chem-ph]. Universite Paris Saclay (COMUE), 2019. English. NNT : 2019SACLS443 . tel-03506213
- [5] G. M. Wilson et al., *The 2020 photovoltaic technologies roadmap*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 53, no. 49. IOP Publishing Ltd, Dec. 02, 2020. doi: 10.1088/1361-6463/ab9c6a.
- [6] <https://www.renewableenergyhub.co.uk/main/solar-panels/types-of-solar-cell/> , *The Renewable Energy Hub (UK)*
- [7] <https://www.solarreviews.com/blog/are-perc-solar-cells-the-best-choice> - <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=16715>
- [8] <https://www.trinasolar.com/us/resources/newsroom/trina-solar-announces-new-efficiency-record-2504-large-area-ibc-mono-crystalline>
- [9] Mikio Taguchi et al. *24.7% Record Efficiency HIT Solar Cell on Thin Silicon Wafer*. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 4.1 (2014), pp. 96–99. doi: 10.1109/JPHOTOV.2013.2282737.
- [10] Hasnain Yousuf et al. *Current Photovoltaic Research, Settembre 2021, A Review on TOPCon Solar Cell Technology*
- [11] Y. Takamura et al., *J. Appl. Phys.* 92, 230 (2002), *Thermal stability of dopants in laser annealed silicon* doi: 10.1063/1.1481975
- [12] J. R. Creighton and P. Ho, ASM International, 2001, Chapter 1, *Chemical Vapor Deposition*
- [13] J. Wood, Gautam Majumdar, *Ion Implantation*, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2016, ISBN 9780128035818, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03724-3>.
- [14] 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*
- [15] Fuccio Cristiano and Antonino La Magna, *Laser Annealing Processes in Semiconductor Technology: Theory, Modeling and Applications in Nanoelectronics*. Woodhead Publishing, 2021
- [16] Sher, M.-J., Winkler, M. T., Mazur, E. (2011). *Pulsed-laser hyperdoping and surface texturing for photovoltaics*. *MRS Bulletin*, 36(06), 439–445. doi:10.1557/mrs.2011.111
- [17] J. M. Poate e J. W. Mayer , Academic Press, 1982 *Laser Annealing of Semiconductors*

- [18] C.H. Poon, B.J. Cho, Y.F. Lu, M. Bhat, A. See, *Multiple-pulse laser annealing of preamorphized silicon for ultrashallow boron junction formation*, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. 21 (2003) 706, <https://doi.org/10.1116/1.1547747>.
- [19] J.A. Sharp, N.E.B. Cowern, R.P. Webb, K.J. Kirkby, D. Giubertoni, S. Gennaro, M. Bersani, M.A. Foad, F. Cristiano, P.F. Fazzini, *Deactivation of ultrashallow boron implants in preamorphized silicon after nonmelt laser annealing with multiple scans*, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 192105, <https://doi.org/10.1063/1.2385215>.
- [20] C.W. White, S.R. Wilson, B.R. Appleton, F.W. Young, *Supersaturated substitutional alloys formed by ion implantation and pulsed laser annealing of group-III and group-V dopants in silicon*, J. Appl. Phys. 51 (1980) 738–749, <https://doi.org/10.1063/1.327334>.
- [21] A. S. Grove, O. L. Jr., and C. T. Sah, *Redistribution of Acceptor and Donor Impurities during Thermal Oxidation of Silicon*, Journal of Applied Physics, vol. 35, no. 9, pp. 2695-2701, 1964, doi: 10.1063/1.1713825.
- [22] S. Kim, J.-S. Park, and K. J. Chang, *Stability and Segregation of B and P Dopants in Si/SiO₂ Core-Shell Nanowires*, Nano Letters, vol. 12, no. 10, pp. 5068-5073, 2012/10/10 2012, doi: 10.1021/nl3013924.
- [23] J.D. Weiss / Solid-State Electronics 62 (2011) 123–127, *Generalization of the van der Pauw relationship derived from electrostatics*
- [24] T. Trupke et al. *Photoluminescence imaging of silicon wafers*. In: Applied Physics Letters 89.4 (2006), p. 044107. doi: 10.1063/1.2234747.
- [25] Steve Johnston et al. *Evaluation of Four Imaging Techniques for the Electrical Characterization of Solar Cells (Presentation)*. In: MRS Proceedings 1123 (Jan. 2011). doi: 10.1557/PROC-1123-1123-P03-08.
- [26] Lucia Romano et al. *Electrical activation and lattice location of B and Ga impurities implanted in Si*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 219-220 (2004). Proceedings of the Sixteenth International Conference on Ion Beam Analysis, pp. 727–731. issn: 0168-583X. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.01.151>.
- [27] F. A. Trumbore. *Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon*. In: The Bell System Technical Journal 39.1 (1960), pp. 205–233. doi: 10.1002/j. 1538-7305.1960.tb03928.x.
- [28] B. Nemeth et al., *Polycrystalline silicon passivated tunneling contacts for high efficiency silicon solar cells*, Journal of Materials Research, vol. 31, no. 6, pp. 671-681, 2016, doi: 10.1557/jmr.2016.77.