



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101995900430267</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>24/03/1995</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>24/09/1996</b>

<b>Priorità</b>	07/217.799
<b>Nazione Priorità</b>	US
<b>Data Deposito Priorità</b>	

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
H	01	L		

Titolo

PROCEDIMENTO PER MIGLIORARE LE PRESTAZIONI DI DISPOSITIVI A BASE DI SILICIO AMORFO QUALI CELLE SOLARI, OTTENUTI PER DEPOSIZIONE DA PLASMA A TEMPERATURA INFERIORE, ALTAMENTE DILUITO CON IDROGENO.

DESCRIZIONE

a corredo di una domanda di Brevetto d'Invenzione, avente per titolo:

"Procedimento per migliorare le prestazioni di dispositivi a base di silicio amorfo quali celle solari, ottenuti per deposizione da plasma a temperatura inferiore, altamente diluito con idrogeno".

a nome: AMOCO/ENRON SOLAR

---

La presente invenzione si riferisce ai dispositivi fotovoltaici ed elettronici fabbricati con silicio amorfo e relative leghe e, in modo più particolare, ad un procedimento di deposizione dal plasma per migliorare le proprietà ottiche ed elettriche dei dispositivi fotovoltaici ed elettronici.

Le celle solari ed altri dispositivi fotovoltaici convertono la radiazione solare ed altra radiazione luminosa in energia elettrica utilizzabile. La conversione di energia si verifica come risultato dell'effetto fotovoltaico. La radiazione solare (luce solare) che incide su un dispositivo fotovoltaico viene assorbita da una regione attiva di materiale semiconduttore, per esempio uno strato i intrinseco di silicio amorfo, genera delle coppie elettrone-lacuna nella regione attiva. Gli elettroni e le lacune sono separati da un campo elettrico di

RM 95 A 000184

*Ing. Giovanni Zanardi*  
*Roma 1984*

una giunzione nel dispositivo fotovoltaico. La separazione degli elettroni e delle lacune attraverso la giunzione si traduce nella generazione di una corrente elettrica e di una tensione. Gli elettroni fluiscono verso la regione del materiale semiconduttore che presenta una conduttività di tipo n. Le lacune fluiscono verso la regione del materiale semiconduttore avente una conduttività di tipo p. La corrente fluirà attraverso un circuito esterno che collega la regione di tipo n alla regione di tipo p fintanto che la luce continua a generare coppie elettrone-lacuna nel dispositivo fotovoltaico.

Una cella solare di silicio amorfo è costituita da un corpo di materiale a base di silicio amorfo idrogenato (a-Si:H), il quale può essere formato in una scarica a bagliore di silano. Tali celle possono essere del tipo descritto nel brevetto statunitense No. 4.064.521, intitolato "Dispositivo a semiconduttore avente un corpo di silicio amorfo", rilasciato a nome di David E. Carlson il 20 Dicembre 1977. All'interno del corpo della cella vi è un campo elettrico che deriva dai diversi tipi di conduttività delle regioni semiconduttrici che formano il corpo.

Le celle solari di silicio amorfo sono spes

*Ing. Barriano & Barriano*  
*Roma s.p.a.*

so fabbricate per mezzo della scarica a bagliore di silano ( $\text{SiH}_4$ ). Il procedimento di scarica a bagliore implica la scarica di energia attraverso un gas a pressione relativamente bassa ed a temperatura relativamente elevata in una camera parzialmente evacuata. Un tipico procedimento per la fabbricazione di una cella solare di silicio amorfo consiste nel collocare un substrato su un elemento riscaldato all'interno di una camera a vuoto. Un elettrodo di schermo o griglia viene collegato ad un terminale di un alimentatore di energia elettrica ed un secondo elettrodo viene collegato all'altro terminale dell'alimentatore di energia elettrica, in modo tale che il substrato si trovi fra il secondo elettrodo e l'elettrodo di schermo. Mentre il silano a bassa pressione viene introdotto nella camera a vuoto, una scarica a bagliore viene stabilita fra i due elettrodi ed una pellicola di silicio amorfo si deposita sul substrato.

Il silicio amorfo può essere drogato mediante aggiunta di impurezze al silano. Per esempio, un primo agente di drogaggio può essere il diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) il quale viene aggiunto al silano per formare uno strato di silicio amorfo di tipo p. Dopo che lo strato di tipo p è stato formato fino ad uno

*Eng. Romano's Amaldi*  
*Romano's Amaldi*

spessore dell'ordine di 100 Angstrom ( $\text{\AA}$ ) , il flusso del diborano viene fatto cessare per formare una regione intrinseca avente uno spessore dell'ordine di alcune migliaia di Angstrom. Successivamente, un agente di drogaggio di tipo n, per esempio fosfina ( $\text{PH}_3$ ) viene aggiunto al flusso del silano allo scopo di formare uno strato di silicio amorfo di tipo n, avente uno spessore di alcune centinaia di Angstrom. Sullo strato di tipo n, viene formato uno strato conduttore trasparente. usualmente ossido di zinco ( $\text{ZnO}$ ) viene usato per formare lo strato conduttore trasparente.

Celle solari di silicio amorfo a giunzione singola possono essere formate con una struttura p-i-n oppure con una struttura n-i-p. Il substrato della cella solare pu $\grave{o}$  essere fatto di vetro oppure di un metallo, come alluminio, niobio, titanio, cromo, ferro, bismuto, antimonio o acciaio. Se viene usato un substrato di vetro, un rivestimento trasparente conduttore, per esempio di ossido di stagno ( $\text{SnO}_2$ ), pu $\grave{o}$  essere applicato al substrato di vetro prima di formare il silicio amorfo. Un contatto metallico pu $\grave{o}$  essere formato sul dorso del substrato.

L'uscita di corrente di un dispositivo foto-

*Ing. Baranò & Ranardo*  
*Roma s.p.a.*

voltaico viene aumentata al massimo incrementando il numero totale dei fotoni di diverse energie e lunghezze d'onda che sono assorbiti dal materiale semiconduttore. Lo spettro solare approssimativamente copre la regione di lunghezza d'onda da circa 300 nanometri a circa 2200 nanometri, che corrisponde a valori compresi fra circa 4,2 eV e circa 0,59 eV, rispettivamente. La porzione dello spettro solare che viene assorbita dal dispositivo fotovoltaico è determinata dalla grandezza dell'energia dell'intervallo di banda del materiale semiconduttore. Il silicio cristallino (c-Si) presenta una energia dell'intervallo di banda di circa 1,1 eV. La radiazione solare (luce del sole) avente una energia inferiore all'energia dell'intervallo di banda non viene assorbita dal materiale semiconduttore e pertanto non contribuisce alla generazione di elettricità (corrente e tensione) del dispositivo fotovoltaico.

Le celle solari di silicio amorfo sono state costruite per la prima volta due decenni fa. La prima generazione dei dispositivi delle celle solari soffrivano di basso rendimento, oltre che di fotodegradazione, un fenomeno ora noto come effetto di Stabler-Wronski. Nel corso degli anni, vi sono

*Ing. Giovanni Amadio*  
*Roma 1968*

stati molti perfezionamenti sia sotto l'aspetto delle prestazioni iniziali sia sotto l'aspetto della stabilità, per cui attualmente i moduli multi-giunzione convenzionali ad area estesa costituiti da molte celle monoliticamente collegate presentano prestazioni stabilizzate al disotto del 9%.

Le prime celle erano costituite da dispositivi a barriera Schottky ed avevano una tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) di circa 0,55 V. Una serie di perfezionamenti nella struttura delle celle solari, comprendenti in primo luogo l'impiego di omogiunzioni p-i-n e successivamente di eterogiunzioni p-SiC/i,n-Si hanno comportato sostanziali miglioramenti nella tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ). Ulteriori perfezionamenti risultavano dall'inserimento di un sottile strato di i-SiC fra lo strato di p-SiC e lo strato i. Un incremento della tensione  $V_{oc}$  può essere realizzato mediante un perfezionamento del conduttore trasparente mediante l'impiego di perfezionati strati p attraverso il perfezionamento dello strato di interfaccia p-i oppure incorporando nella cella degli strati i con più elevato intervallo di banda. Le ultime due tecniche, che migliorano l'interfaccia p-i e che allargano l'intervallo dello strato intrinseco mediante l'impiego di leghe

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

SiC oppure mediante variazione delle condizioni di deposizione dello strato intrinseco, possono comportare, comunque, un materiale che presenta una minore resistenza alla fotodegradazione. I dettagli esatti del procedimento di deposizione e della struttura del dispositivo sono molto importanti.

Le prestazioni delle celle solari basate su silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) si degradano a seguito di esposizione alla luce. Il deterioramento delle proprietà elettroniche dello strato di a-Si:H intrinseco nella cella solare con struttura p-i-n è ritenuto responsabile della maggior parte della degradazione delle prestazioni del dispositivo. Lo strato i di a-Si:H è stato tradizionalmente deposto da una scarica a bagliore in silano puro con una temperatura del substrato di circa 250°C. Per i dispositivi prodotti in tali condizioni, l'efficienza della cella solare si degrada con andamento lineare con il logaritmo del tempo di esposizione alla luce, fino ad approssimativamente 10.000 ore di esposizione solare con una intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup> e quindi si satura al di là di questo quadro di tempo.

Una caratteristica delle celle di silicio a singola giunzione prodotte con procedure convenzio-

*Ing. Giovanni S. Zanardi*  
*Roma spa*

nali (senza diluizione con idrogeno) è costituita dalla loro perdita (degradazione) nel corso del tempo della efficienza di conversione, vale a dire la efficienza con la quale la cella solare converte la luce del sole in elettricità. L'efficienza diagrammata in funzione del logaritmo del tempo fornisce una linea retta che ha dimostrato in certi casi di estendersi fino ad almeno 10.000 ore. Con alcune eccezioni, è stato osservato che l'efficienza continua a decadere con il tempo senza alcuna deviazione dalla dipendenza rettilinea. La pendenza della linea retta era principalmente una funzione dello spessore dello strato intrinseco. Una buona regola pratica è che la perdita di efficienza per un decennio di tempo è data dallo spessore dello strato intrinseco in angstrom diviso per 300. Come esempio, una cella avente uno spessore di 4000 Å perderebbe  $4000/300 = 13\%$  per ogni decennio. È stato constatato che l'appropriata progettazione dello strato di interfaccia p-i potrebbe migliorare l'efficienza iniziale senza influenzare la pendenza o coefficiente angolare di questa linea. Tuttavia, se la progettazione dello strato di interfacciamento non è corretta, il coefficiente angolare della curva di efficienza e logaritmo del tempo aumenterebbe. Passando

*Ing. Baranovič & Ranando*  
*Roma s.p.a.*

a più basse temperature di deposizione senza diluizione dell'idrogeno si incrementerebbe sostanzialmente il coefficiente angolare della linea. Per basse velocità di deposizione, per esempio da 4-10 Å/secondo, la velocità di degradazione non viene influenzata dalla velocità di deposizione. Tuttavia, per elevata velocità di deposizione, aumenta la velocità di degradazione.

La velocità di degradazione di una cella multi-giunzione è approssimativamente la media delle velocità di degradazione delle celle componenti che la formano. A titolo di esempio, una cella di silicio amorfo con singola giunzione, con uno strato intrinseco dello spessore di 4000 Å, formata ad elevate temperature e senza diluizione di idrogeno, potrebbe perdere il 40% della sua efficienza iniziale in 1000 ore di esposizione solare. Un accoppiamento Si/Si avente lo stesso spessore totale dello strato intrinseco (strato intrinseco frontale 700 Å, strato intrinseco posteriore 3300 Å) perderebbe soltanto circa il 20% (perdita dello strato intrinseco frontale circa 7%, perdita dello strato intrinseco posteriore circa 33%).

La stabilità è una caratteristica che esprime il modo in cui l'efficienza (prestazioni) di una

*Ing. Baranov & Bernardi*  
*Roma spa*

cella solare varierà o si degraderà sotto una illuminazione solare continua o pulsata. Una delle sfide di massima importanza nella tecnologia fotovoltaica (PV) di a-Si:H è stata costituita dal problema della instabilità. Le convenzionali celle solari di silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) della tecnica precedente possono notevolmente degradarsi con l'assorbimento della luce, particolarmente parcella con spessi strati intrinseci. E' ben noto nell'industria fotovoltaica che l'aggiunta anche di una piccola quantità di carbonio al silicio amorfo (a-Si:H) renderà la cella solare molto instabile, anche per celle sottili con uno spessore dello strato intrinseco inferiore a 1000 Å. Le celle solari al carbonio di silicio amorfo (a-SiC:H) precedentemente realizzate per deposizione con l'uso delle convenzionali tecniche precedenti spesso hanno provocato una degradazione superiore al 70% della efficienza dopo alcune centinaia di ore di irradiazione solare simulata.

Nel passato, il silicio amorfo e le sue leghe sono stati depositi mediante scarica a bagliore con una piccola concentrazione di diluizione di idrogeno ad una temperatura di almeno 250°C e con una pressione inferiore a 0,5 Torr. Per riportare tipicamente questo convenzionale procedimento di

*Ing. Barzani & Barzani*  
*Roma s.p.a.*

scarica a bagliore ed altri procedimenti si possono citare le descrizioni dei brevetti statunitensi 4.064.521, 4.109.271, 4.142.195, 4.217.148, 4.317.844, 4.339.470, 4.450.787, 4.481.230, 4.451.538, 4.776.894 e 4.816.082. Questi convenzionali procedimenti della tecnica precedente hanno avuto un successo di misura variabile. Precedentemente, coloro che erano esperti nel settore fotovoltaico e nel settore della deposizione del silicio amorfo generalmente ritenevano che una deposizione a bassa temperatura potesse produrre soltanto prodotti di qualità inferiore con scarsa stabilità e bassa qualità.

Pertanto, è desiderabile fornire un perfezionato procedimento per produrre dispositivi di silicio amorfo dotati di perfezionate proprietà.

#### Sommario dell'Invenzione

Viene fornito un procedimento perfezionato per la fabbricazione di dispositivi elettronici e particolarmente celle solari da impiegare in moduli solari. Vantaggiosamente, il procedimento originale, inaspettatamente e sorprendentemente, migliora notevolmente la stabilità, l'efficienza di conversione, il fattore di riempimento (FF) e la tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) delle celle solari basate sul si

*Ing. Romano & Amadeo  
Rome spa*

licio amorfo. Potenti celle solari basate su silicio amorfo con singola giunzione ed a giunzioni multiple possono essere prodotte con un fattore di riempimento superiore 0,7, una tensione a circuito aperto superiore a 0,9 V, preferibilmente superiore a 1,0 V, e con più ampi intervalli di banda ottici. Significativamente, alcune porzioni dello strato intrinseco attivo delle celle solari prodotte con questo univoco procedimento si saturano completamente dalla esposizione alla luce, per esempio in 100-1500 ore di illuminazione solare diretta, sostanzialmente in modo da impedire la ulteriore fotodegradazione (degradazione per effetto della luce) della cella solare. Desiderabilmente, il procedimento è economico, efficiente ed efficace.

Nel procedimento originale, uno strato intrinseco attivo o regione, una interfaccia p-i ovvero una interfaccia i-n di silicio amorfo o sue leghe viene deposto con basse temperature di deposizione e con elevate temperature di deposizione mediante deposizione da vapore chimico intensificata con plasma (CVD) di silano oppure altro gas di deposizione (materiale grezzo di alimentazione) altamente diluito con un gas diluente, per esempio idrogeno ( $H_2$ ) e/o deuterio ( $D_2$ ). Convenientemente, la tem

*Ing. Barzani & Ramardo*  
*Roma s.p.a.*

peratura di deposizione ( $T_s$ ) del substrato è sostanzialmente inferiore a  $250^\circ\text{C}$  e preferibilmente inferiore a  $220^\circ\text{C}$  e sostanzialmente superiore a  $80^\circ\text{C}$ , per ottenere i migliori risultati. La pressione di deposizione può essere sostanzialmente superiore all'intervallo fra 0,5 e 1,0 Torr ed inferiore a 50 Torr ed è preferibilmente superiore a 2 Torr ed inferiore a 20 Torr, per ottenere i migliori risultati.

La deposizione dal plasma può essere effettuata mediante una scarica a bagliore in corrente continua catodica (CC), mediante scarica a bagliore in corrente continua anodica, scarica a bagliore a radio frequenza (RF), scarica a bagliore a frequenza molto alta (VHF), deposizione a microonde (scarica a bagliore in microonde) oppure scarica a bagliore in corrente alternata (CA), in generale. La regione basata sul silicio amorfo può comprendere il silicio amorfo idrogenato, carbonio silicio amorfo idrogenato oppure germanio silicio amorfo idrogenato. Preferibilmente, almeno una giunzione viene operativamente collegata allo strato di silicio amorfo del dispositivo semiconduttore o della cella solare. La giunzione può essere: una giunzione a semiconduttore, una giunzione tripla, una giunzione

*Ingeg. Romano & Leonardo*  
*Roma s.p.a.*

doppia oppure altra multi-giunzione, come anche una giunzione di accoppiamento, eterogiunzione, giunzione raddrizzatrice, giunzione tunnel oppure giunzione a barriera, comprendente una barriera Schottky. Le celle solari con una giunzione p-i-n oppure n-i-p possono essere prodotte con questo originale procedimento.

Convenientemente, le portate del flusso del gas diluente ed i rapporti di diluizione sono elevati per ottenere i migliori risultati. Il rapporto di diluizione fra la concentrazione del diluente (idrogeno e/o deuterio) ed il silano ( $\text{SiH}_4$ ) oppure qualche altro gas di deposizione (materiale grezzo di deposizione), è preferibilmente almeno 10:1, può essere sostanzialmente superiore a 100:1, anche fino a 10.000:1, preferibilmente inferiore a 1000:1 e con la massima preferenza inferiore a 300:1 per la deposizione a radio frequenza ed inferiore a 200:1 per la deposizione in corrente continua. Il silano ( $\text{SiH}_4$ ) rappresenta il preferito gas di deposizione per le celle solari di silicio amorfo e per i semiconduttori. In certe circostanze, può essere desiderabile impiegare altri gas di deposizione (materiali grezzi di alimentazione) invece del silano oppure in combinazione con esso, per esempio: ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ),

tetrametilsilano  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiHF}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$   
ed altri gas di deposizione aventi la formula generale  
 $\text{Si}_N\text{H}_{2N+2-M}Y_M$ , in cui:

Si = silicio

H = idrogeno o deuterio

Y = alogeno [fluoro(F), cloro (Cl), bromo  
(Br), iodio(I), etc.]

N = numero intero positivo (numero intero)  
maggiore o uguale a 1

M = numero intero positivo; e

$$2N+2-M \geq 0.$$

Il silano ( $\text{SiH}_4$ ) ed il metano ( $\text{CH}_4$ ) rappre-  
sentano i preferiti gas di deposizione per i semi-  
conduttori e le celle solari di carbonio silicio  
amorfo. Altri gas di deposizione (materiali grezzi  
di alimentazione) possono essere usati al posto del  
silano e/o del metano oppure in combinazione con es-  
si, per esempio metilsilano o sililmetano ( $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ ),  
trisililmetano  $[\text{CH}(\text{SiH}_3)_3]$  ed altri gas di deposi-  
zione rispondenti alla formula generale  $\text{CH}_N(\text{SiH}_3)_{4-N}$ ,  
in cui N rappresenta un numero intero nell'intervallo  
fra 0 e 4, come anche altri gas idrocarburici di  
deposizione, per esempio acetilene ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), etilene/  
etene ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), butano  
( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) e/o gas alogenocarbonici (alogeno-carbonio),

*Ing. Giovanni Amadio*  
*Roma spa*

per esempio  $CF_4$ ,  $CDCl_3$ . Significativamente, il procedimento secondo l'invenzione migliora la stabilità dei dispositivi comprendenti silicio amorfo. Come precedentemente descritto, il procedimento secondo l'invenzione comprende la fabbricazione almeno di una porzione del materiale basato sul silicio amorfo mediante una procedura di deposizione da vapore chimico a bassa temperatura e ad alta pressione (CVD) in presenza di idrogeno. Tale procedura di deposizione CVD può comprendere: CC, CA, RF e deposizione a microonde.

Vantaggiosamente, il procedimento secondo la invenzione è particolarmente utile per apparecchiature fotovoltaiche per diminuire la degradazione provocata dalla luce nelle celle solari, nei moduli solari, nei pannelli solari, nei tetti solari, nelle finestre architettoniche e nelle lastre di vetro aventi un rivestimento riflettente di silicio amorfo. Il procedimento secondo l'invenzione è anche utile per diminuire la degradazione indotta dalla corrente (iniettata) nei dispositivi elettronici, per esempio transistori ad effetto di campo (TFT) a pellicola sottile, semiconduttori, diodi, televisioni, visualizzatori per calcolatori, mosaici con indirizzamento a matrice, mosaici di sensori generato

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

ri di immagini, visualizzatori a cristalli liquidi a matrici attive (LCD), dispositivi per uso medico formatori di immagini a raggi x, fotorecettori, fotocopiatori, esploratori ottici, macchine di facsimile, stampanti laser, sensori ottici e fotorivelatori.

Convenientemente, nel procedimento secondo l'invenzione, la degradazione indotta dalla luce in una cella solare viene sostanzialmente prevenuta dopo il raggiungimento di un livello di saturazione, per esempio dopo da 100 a 1.000-1.500 ore, preferibilmente dopo 100-500 ore, di esposizione alla luce solare naturale o simulata (esposizione solare) della cella solare. Questo risultato viene raggiunto mediante deposizione di una regione di silicio amorfo, per esempio uno strato intrinseco oppure una interfaccia p-i, nella cella solare, mediante scarica a bagliore ad una temperatura e ad una pressione sufficienti per provocare la saturazione della degradazione indotta dalla luce della cella dopo un tempo di esposizione di saturazione alla luce solare naturale o simulata, per esempio 100-1.500 ore, preferibilmente dopo 100-500 ore. Convenientemente, le celle solari a giunzione singola con regioni di silicio amorfo si degradano sostanzialmente per me

*Ing. Baranovi & Tomaridi*  
*Roma spa*

no del 15%, preferibilmente meno del 10%, con la massima preferenza circa il 7,5% o meno, per 1.000 angstrom di spessore, prima del tempo di saturazione. Le celle solari con giunzione singola con regioni di carbonio silicio amorfo si degradano sostanzialmente per meno del 55%, preferibilmente dal 5% al 30%, per uno spessore di 1.500 angstrom, prima del tempo di saturazione.

La scarica a bagliore in corrente continua può essere effettuata ad una temperatura compresa fra 80 e 210°C, ad una pressione compresa fra 0,1 e 10 Torr, con un rapporto di diluizione fra il diluente ed il materiale grezzo di alimentazione (gas di deposizione) compreso fra 10:1 e 200:1. La scarica a bagliore a radio frequenza può essere effettuata ad una temperatura compresa fra 80 e 220°C, con una pressione compresa fra 1 e 50 Torr, preferibilmente da 2 a 20 Torr e con un rapporto di diluizione inferiore a 1.000:1, preferibilmente nell'intervallo fra 10:1 e 400:1 e con la massima preferenza fra 20:1 e 200:1.

Il procedimento secondo la presente invenzione è particolarmente utile per produrre una cella solare con una tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) superiore a 0,9 volt e con un fattore di riempimento

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

(FF) superiore a 0,7. Le celle solari aventi una re  
gione attiva comprendente silicio amorfo oppure car  
bonio silicio amorfo sono state prodotte con una  
tensione a circuito aperto superiore ad un volt per  
una cella a giunzione singola e con una efficienza  
di conversione notevolmente superiore a 11 per cel  
le a giunzioni multiple con il procedimento secondo  
l'invenzione sulla base di una scarica a bagliore a  
radio frequenza ed in corrente continua.

E' stato inaspettatamente e sorprendentemen  
te constatato che la stabilità è una funzione della  
diluizione con idrogeno e della temperatura di depo  
sizione. Aumentando significativamente il rapporto  
di diluizione del gas diluente (per esempio idroge  
no) rispetto al gas di deposizione (per esempio il  
silano) fino ad un valore di soglia ad una data tem  
peratura di deposizione si migliora sensibilmente  
la stabilità delle celle solari riducendo sostan  
zialmente al minimo ed impedendo la degradazione in  
dotta dalla luce della cella solare dopo un periodo  
di saturazione di esposizione alla luce, preferibil  
mente inferiore a 1.000-1.500 ore e con la massima  
preferenza fra 100 e 200 ore. Il valore di soglia  
del rapporto di diluizione è di circa 10:1 ad una  
temperatura di diluizione di circa 210°C. Il valore

*Ing. Romano & Romano*  
*Roma 1974*

di soglia del rapporto di diluizione è di circa 30:1 ad una temperatura di deposizione di circa 150°C. La stabilità delle celle solari può essere ulteriormente migliorata mantenendo la pressione di deposizione e la potenza della deposizione dal plasma ad un livello relativamente basso, come anche diminuendo la velocità di accrescimento dello strato attivo.

La presente invenzione inoltre comprende celle solari prodotte con una qualsiasi delle tecniche di cui sopra e delle operazioni di trattamento. La cella solare preferita presenta una regione contenente silicio amorfo rapidamente saturabile alla luce, la quale sostanzialmente impedisce la degradazione della cella solare indotta dalla luce dopo che la cella solare è stata esposta a luce solare naturale o simulata (esposizione alla luce) per il periodo di tempo precedentemente discusso, vale a dire inferiore a 1.000-1.500 ore, preferibilmente 100-500 ore. La cella solare può comprendere una regione saturata esposta alla luce. Nella forma preferita, la cella solare presenta una regione di alta tensione con una tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) superiore a 0,9 volt, con maggiore preferenza superiore ad un volt, e con un fattore di riempimento

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

(FF) superiore a 0,7. La regione di alta tensione preferibilmente presenta una efficienza di conversione superiore al 9%, con la massima preferenza superiore all'11%. La regione può essere uno strato intrinseco i attivo, una interfaccia i-n oppure una interfaccia p-i. La regione contenente silicio preferibilmente comprende silicio amorfo idrogenato oppure carbonio silicio amorfo idrogenato, anche se, in certe circostanze, può essere desiderabile impiegare germanio silicio amorfo idrogenato.

Una spiegazione più dettagliata dell'invenzione sarà fornita nella seguente descrizione e nelle rivendicazioni allegate, da prendere con riferimento ai disegni annessi.

#### Breve descrizione dei Disegni

La Figura 1 rappresenta un grafico dell'uscita di una cella solare;

la Figura 2 rappresenta un grafico che illustra il fattore di riempimento;

la Figura 3 rappresenta un grafico dell'intervallo di banda ottico come funzione della temperatura di deposizione per una serie particolare di parametri di deposizione,

la Figura 4 rappresenta un grafico degli spettri infrarossi delle pellicole ottenute a bassa

*Eng. Giovanni S. Zanardi  
Roma 1978*

temperatura,

la Figura 5 rappresenta un grafico che mostra la dipendenza della tensione  $V_{oc}$  e di  $E_g/2$  dalla temperatura di deposizione,

la Figura 6 rappresenta un grafico dell'efficienza quantica come funzione della lunghezza d'onda,

la Figura 7 rappresenta un grafico dell'efficienza normalizzata nel corso del tempo di esposizione alla luce,

la Figura 8 rappresenta un grafico che mostra gli effetti dell'incremento della diluizione con idrogeno sulla efficienza normalizzata nel corso del tempo di esposizione alla luce,

la Figura 9 rappresenta un grafico che mostra la variazione della lunghezza o distanza di diffusione ambipolare (lacuna) per varie pellicole di carbonio silicio amorfo,

la Figura 10 rappresenta un grafico della energia di Urbach per pellicole di carbonio silicio amorfo,

la Figura 11 rappresenta un grafico del fotoelettrone  $N\tau$  per vari intervalli di banda,

la Figura 12 rappresenta un grafico della diffusione ambipolare (lacuna) per vari intervalli

*Ing. Barrano & Romano*  
*Roma s.p.a.*

di banda,

la Figura 13 rappresenta un grafico della tensione a circuito aperto ( $V_{OV}$ ) e del fattore di riempimento (FF) come funzione del rapporto fra metano e silano gassosi per celle solari di carbonio silicio amorfo idrogenato,

la Figura 14 rappresenta un grafico della densità di corrente e della tensione per una cella solare di carbonio silicio amorfo a giunzione singola,

la Figura 15 rappresenta un grafico della degradazione dell'efficienza normalizzata e della tensione a circuito aperto ( $V_{OC}$ ),

la Figura 16 rappresenta un grafico della densità di corrente e della tensione prima e dopo l'esposizione alla luce,

la Figura 17 rappresenta un grafico della degradazione dell'efficienza e del fattore di riempimento iniziale,

la Figura 18 rappresenta un grafico della degradazione dell'efficienza normalizzata per varie diluizioni con idrogeno,

la Figura 19 rappresenta un grafico della degradazione dell'efficienza normalizzata a diverse temperature di deposizione, e

*Ing. Giovanni Sarnardo*  
*Roma 1974*

la Figura 20 rappresenta un grafico che mostra la relazione fra la tensione a circuito aperto e la temperatura del substrato per un intervallo di banda ottico fisso dello strato intrinseco.

Descrizione dettagliata della preferita forma di realizzazione

Fisica del dispositivo

I dispositivi a giunzione singola comprendono tre strati. Essi sono gli strati di tipo p e di tipo n che sono estrinseci o drogati e lo strato intrinseco o strato i che è intrinseco o non drogato (almeno non contenente un drogaggio intenzionale). Lo strato intrinseco è molto più spesso degli strati drogati. Ciò si verifica perchè la luce principalmente assorbita nello strato intrinseco viene convertita in energia elettrica che può essere usata in un circuito esterno. Lo spessore dello strato intrinseco (qualche volta denominato strato assorbitore) determina la quantità di luce che viene assorbita. Quando un fotone di luce viene assorbito nello strato intrinseco, esso dà origine ad una unità di corrente elettrica (una coppia elettrone-lacuna). Tuttavia, questa corrente elettrica per sue proprie caratteristiche non si sposta verso alcuna posizione. Quindi, essa permane negli strati di tipo p e

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

n. Questi strati, che contengono ioni carichi dello agente di drogaggio, stabiliscono un forte campo e lettrico attraverso lo strato intrinseco. E' proprio questo campo elettrico che attira la carica e lettrica fuori dello strato intrinseco e la trasmette attraverso un circuito esterno dove essa può svolgere lavoro (vale a dire alimentare una lampadi na).

Una tipica cella solare a giunzione singola con struttura p-i-n è rappresentata nella Tabella 1.

(segue Tabella 1)

*Eng. Bramanti & Zanardi*  
*Roma 1968*

Tabella 1 - Cella solare a giunzione singola

Componente	Materiale	Spessore		
		larghissimo	intermedio	preferito
Substrato	Vetro			
Ossido conduttore	Usualmente ZnO oppure SnO <sub>2</sub> . In certe circostanze, può essere desiderabile impiegare un altro conduttore trasparente			< 20000 Å
Strato p	SiC drogato di tipo p		< 150 Å	< 100 Å
Strato di interfaccia p-i	i-SiC, qualche volta graduato a i-Si	2000 Å	< 250 Å	< 100 Å
Strato i	i-Si	< 10000 Å	500-7500 Å	2500-4500 Å
Strato n	n-Si		< 400 Å	< 150 Å
Contatto posteriore	un metallo, usualmente Al oppure Ag. Spesso un ossido trasparente. Ossido di indio stagno oppure ZnO può essere inserito fra lo strato n e lo strato metallico.			< 3000 Å

Lo strato di interfaccia p-i potrebbe essere di a-SiC contenente forse il 5% di carbonio sul bordo dello strato p. La composizione viene quindi linearmente graduata fino a che non contiene carbonio sul bordo dello strato intrinseco. Tuttavia, vi sono molti modi per produrre lo strato di interfaccia p-i, non tutti i quali implicano l'impiego della

*Ing. Bassano & Ranardo*  
*Roma spa*

graduazione oppure anche del carbonio.

Come dimostrato nella Tabella 1, una cella solare a giunzione singola può avere un substrato fatto di metallo e preferibilmente vetro. Un contatto frontale comprendente un ossido di metallo conduttore trasparente (TCO), per esempio ossido di stagno, può essere deposto sul substrato. Una giunzione p-i-n viene inserita fra il contatto frontale ed un contatto retrostante (posteriore), fatto di metallo, per esempio alluminio o argento. La giunzione p-i-n comprende: (1) uno strato di materiale semiconduttore basato su silicio amorfo drogato con un agente di drogaggio di tipo p, per esempio diborano ( $B_2H_6$ ) per formare uno strato p; (2) uno strato non drogato di materiale semiconduttore basato sul silicio amorfo il quale forma uno strato intrinseco i attivo; e (3) uno strato di materiale semiconduttore basato sul silicio amorfo, drogato con un agente di drogaggio di tipo n, per esempio fosfina ( $PH_3$ ) per formare uno strato n. Lo strato con drogaggio di tipo n può formare una giunzione raddrizzatrice con lo strato intrinseco i e può formare un contatto ohmico con il contatto posteriore. La luce che incide sul substrato di vetro passa attraverso il substrato, il contatto frontale e la

*Eng. Giovanni S. Zanardi*  
Roma 1974

giunzione p-i-n. La luce può essere riflessa dal contatto posteriore verso la giunzione p-i-n.

Le celle solari possono essere celle a giunzione singola oppure celle a giunzioni multiple. Una cella a giunzioni multiple o cella in tandem è semplicemente una sovrapposizione di celle p-i-n a giunzione singola. Vi sono due vantaggi nelle celle in tandem; il primo è quello dell'assorbimento di luce. Le diverse leghe amorphe assorbono diverse parti dello spettro solare. Il carbonio silicio amorfo (a-SiC) assorbe efficientemente la luce ultra violetta (UV), mentre lascia passare la maggior parte della luce visibile e tutta la luce infrarossa. Il silicio amorfo (a-Si) assorbe la luce ultravioletta (ma non altrettanto efficientemente in confronto con a-SiC), assorbe la luce visibile efficientemente, ma non assorbe molta luce infrarossa (IR). Il germanio silicio amorfo (a-SiGe) assorbe efficientemente la luce infrarossa e la luce ultravioletta ed assorbe generalmente inefficientemente la luce visibile.

Un vantaggio delle celle solari in tandem è che ciascuno strato (giunzione) può avere un diverso strato assorbente, per cui virtualmente tutte le lunghezze d'onda della luce possono essere assorbi-

*Ing. Barzani & Barzani*  
*Roma s.p.a.*

te efficientemente. Un secondo vantaggio delle celle in tandem consiste nel fatto che, poichè gli strati assorbitori sono adattati allo spettro solare ed assorbono efficientemente la luce, essi possono essere realizzati più sottili. Gli strati più sottili sono più stabili rispetto all'effetto Staebler-Wronski. Pertanto, le celle solari in tandem sono intrinsecamente più stabili dei dispositivi fotovoltaici a giunzione singola con le stesse capacità di assorbimento della luce.

Le celle solari in tandem possono avere strati di silicio amorfo idrogenato separati da una giunzione tunnel e disposti in una configurazione impilata. Lo spessore degli strati può essere regolato in modo da aumentare al massimo l'efficienza ed equalizzare la corrente generata in ciascuno strato. Le celle solari in tandem possono avere lo intervallo di banda degli strati di silicio amorfo variato attraverso la regolazione della concentrazione dell'idrogeno negli strati di silicio amorfo.

Alcune tipiche celle solari a giunzioni multiple sono rappresentate nelle Tabelle 2-4.

(seguono tabelle)

*Ing. Giovanni Romano*  
*Roma 1964*

Tabella 2 - Cella solare a tre giunzioni (Si/Si/SiGe)

Componente	Materiale	Spessore	
		massimo	preferito
Substrato	Vetro		
Ossido trasparente	lo stesso della Tabella 1		
Strato p	lo stesso della Tabella 1		
i <sub>1</sub> -primo strato intrinseco	i-Si	100- 2000 Å	2500- 4500 Å
Prima giunzione di ricombinazione	comprende lo strato n dalla prima giunzione e lo strato p dalla seconda. Tuttavia, gli strati n e/o p possono essere microcristallini. Vi possono anche essere introdotti strati supplementari.	< 500 Å	< 300 Å
i <sub>2</sub> -secondo strato intrinseco	i-Si	900- 10000 Å	2000- 5000 Å
Seconda giunzione di ricombinazione	vedere sopra		
i <sub>3</sub> -terzo strato intrinseco	i-SiGe	500- 5000 Å	1200- 4500 Å
n <sub>3</sub> -strato	n-Si		
Contatto posteriore	lo stesso della Tabella 1		

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

Tabella 3 - Celle solari in tandem Si/Si

Componente	Materiale	Spessori	
		massimo	preferito
Substrato	Vetro		
Ossido tra- sparente	lo stesso della Tabella 1		
Strato $p_1$	lo stesso della Tabella 1		
Strato $i_1$	i-Si	100- 2000 Å	600- 1000 Å°
Giunzione di ricombinazio- ne	lo stesso della Tabella 2		
Strato $i_2$	i-Si	1500- 10000 Å	2500- 4000 Å
Strato $n_2$	n-Si		

Tabella 4 - Celle solari in tandem Si/SiGe

Componente	Materiale	Spessori	
		massimo	preferito
Substrato	Vetro		
Ossido tra- sparente	lo stesso della Tabella 1		
Strato $p_1$	lo stesso della Tabella 1		
Strato $i_1$	i-Si	300- 4000 Å	600- 1750 Å
Giunzione di ricombinazio- ne	lo stesso della Tabella 2		
Strato $i_2$	i-SiGe	750- 5000 Å	1200- 3000 Å
Strato $n_2$	n-Si		

Ing. Giovanni Ranaldi  
 Roma 1974

### Verifica caratteristica delle celle

Vi sono due verifiche classiche delle prestazioni iniziali. Nella prima, misurazione di luce I-V, la cella viene collocata sotto una sorgente di luce che fornisce luce solare simulata e le sue prestazioni elettriche vengono determinate. Si può usare un simulatore commerciale oppure un simulatore commerciale modificato. La seconda verifica classica è denominata misurazione della efficienza quantica e fornisce informazioni sulla capacità della cella di utilizzare luce di diverse lunghezze d'onda. Le proprietà del silicio amorfo e quindi delle celle solari basate su a-Si, si degradano con la esposizione alla luce. Le lampade a vapore di sodio forniscono una sorgente di luce brillante stazionaria. Anche se lo spettro di queste lampade è diverso dallo spettro solare, è stato constatato che, fintanto che l'intensità della luce è identica, la distribuzione spettrale non varia di moltissimo e può essere tenuta in conto. Sulla lampada vengono collocate delle celle che sono calibrate nella stessa maniera del simulatore e le prestazioni elettriche vengono monitorate come funzione del tempo.

La misura più significativa di una cella solare è la sua efficienza di conversione. L'efficienza

*Ing. Barzani & Barzani*  
*Roma s.p.a.*

za di conversione o rendimento di conversione rappresenta la percentuale dell'energia della luce che incide sulla cella convertita in energia elettrica che può essere usata da un carico esterno, per esempio un bulbo luminoso.

L'energia della luce solare (che incide su una superficie piatta al mezzogiorno solare) è di circa  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Per convenienza, i simulatori solari sono tarati in modo tale che l'energia che essi irradiano sia la più vicina possibile a  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Pertanto, la procedura consiste nel misurare quanta energia venga prodotta dalla cella quando viene illuminata.

L'uscita di una cella solare è rappresentata nella Figura 1, in cui:  $V_{oc}$  = tensione a circuito aperto,  $P_{max}$  = potenza massima della cella solare e  $J_{sc}$  = corrente di corto circuito. La cella solare produce potenza nel quadrante inferiore destro della Figura 1 fra  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$ . La cella solare assorbe potenza dalla circuiteria elettronica di verifica nel quadrante superiore destro e nel quadrante inferiore sinistro della Figura 1. La potenza prodotta è il prodotto della corrente e della tensione. Seguendo la curva dalla sinistra alla destra nella Figura 1, il punto nel quale la curva interseca l'as

*Ingeg. Giovanni G. Tomando*  
*Genova 1974*

se della corrente è il punto in cui la potenza non viene nè prodotta nè assorbita (potenza = tensione x corrente =  $0 \times J_{sc}$ ). La corrente in questo punto è la corrente di corto circuito ( $J_{sc}$ ). Continuando lungo la curva della Figura 1, il prodotto della tensione e della corrente aumenta fino a che in definitiva nel punto marcato con  $P_{max}$  il prodotto è massimo. Continuando ulteriormente lungo la curva della Figura 1 si ottengono prodotti corrente-tensione che sono decrescenti. Infine, si raggiunge lo asse della tensione. A questo punto, la potenza generata è zero poichè la corrente è 0. La tensione in questo punto è denominata tensione a circuito aperto. La tensione e la corrente nel punto di potenza massima sono riferite come  $V_{max}$  e  $J_{max}$ , rispettivamente.

L'efficienza della cella è determinata dal valore massimo della potenza che essa può produrre, che è la potenza corrispondente al punto di massima potenza. Sebbene l'efficienza di conversione possa essere definita come il rapporto fra l'energia prodotta e l'energia incidente, essa può anche essere definita in termini di potenza. L'efficienza di conversione di una cella solare può essere determinata nella maniera seguente:

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

$$\begin{aligned}\text{Efficienza (\%)} &= (P_{\max}/P_{\text{incident}}) \times 100 \\ &= (P_{\max}/100) \times 100 \\ &= P_{\max}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Efficienza} &= P_{\max} = V_{\max} \times J_{\max} \\ &= V_{\text{oc}} \times J_{\text{sc}} \times \text{FF}.\end{aligned}$$

$V_{\text{oc}}$  rappresenta la tensione a circuito aperto, vale a dire la tensione sviluppata dalla cella nella situazione in cui non viene assorbita alcuna corrente (la cella è in circuito aperto). Se si misura la tensione attraverso i terminali della batteria dell'automobile con un voltmetro, si può misurare la tensione a circuito aperto (poco più di 12V).

$J_{\text{sc}}$  rappresenta la corrente di corto circuito, vale a dire la corrente che viene fatta passare dalla cella se essa è corto circuitata. Se si introduce una chiave attraverso i terminali della batteria di una automobile, si farà passare la corrente di corto circuito (centinaia di amp) attraverso la chiave. Le correnti di corto circuito sulle celle solari sono molto più piccole e non chiaramente così pericolose.

$$\text{FF} = \text{rapporto fra } P_{\max} \text{ e } V_{\text{oc}} \times J_{\text{sc}}.$$

L'efficienza o rendimento è in realtà fornito da:  $\text{efficienza} = (P_{\max}/P_{\text{incident}}) \times 100$ . Tuttavia, in pratica,  $P_{\text{incident}}$  (potenza della luce inci

*Ing. Giovanni Zanardi*  
*Roma 1974*

dente sulla cella) viene impostata a 100, per cui l'efficienza è  $P_{max}$ . Il fattore di riempimento (FF) rappresenta un numero usato per esprimere l'efficienza in termini di tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) e di corrente di corto circuito ( $J_{sc}$ ). Il fattore di riempimento può essere definito come il rapporto fra il rettangolo piccolo ed il rettangolo grande nella Figura 2.

Celle solari basate sul silicio amorfo deposte da  $SiH_4$  diluito con  $H_2$ , a basse temperature

Sono state sviluppate delle celle solari basate su silicio amorfo che presentano sia una perfezionata efficienza di conversione iniziale sia una maggiore resistenza alla degradazione indotta dalla luce. La perfezionata efficienza iniziale si verifica dalla tensione superiore a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) che è il risultato della deposizione dello strato intrinseco a temperature inferiori da silano ( $SiH_4$ ) diluito con idrogeno ( $H_2$ ). Il perfezionamento che si verifica nella tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) è sorprendentemente sostanzialmente maggiore di quello che sarebbe previsto dal piccolo incremento dell'intervallo di banda ottico che si osserva quando la temperatura di deposizione viene diminuita. Inoltre, il trasporto della carica attraverso la

*Ing. Bassano & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

cella può variare con l'abbassamento della temperatura di deposizione. Ottimizzando i parametri di deposizione, si è in grado non soltanto di ridurre vantaggiosamente la degradazione totale indotta dalla luce, ma anche di provocare una variazione qualitativa della natura della dipendenza funzionale dell'efficienza di conversione dal tempo di esposizione alla luce, per cui, dopo alcune centinaia di ore di tempo di esposizione alla luce, l'efficienza si approssima asintoticamente ad un valore di saturazione di limite.

Mentre si analizza l'influenza della temperatura di deposizione sulla stabilità, è stato notato che l'abbassamento di questa temperatura provoca l'incremento dell'atensione a circuito aperto ( $V_{OC}$ ) delle celle solari in maniera più rapida che non l'intervallo ottico e che, a mano a mano che la temperatura di deposizione viene abbassata, si ottengono sostanziali incrementi della tensione. Nel passato, l'esperienza ha dimostrato che il materiale deposto a temperature inferiori soffre di una degradazione maggiore di quello deposto a temperature superiori. Tuttavia, ottimizzando le condizioni di deposizione nelle quali si ottengono le elevate tensioni a circuito aperto ( $V_{OC}$ ), potrebbero essere prodotte delle celle solari che presentino una

*Ing. Romano S. Damato*  
*Roma optica*

stabilità notevolmente migliorata in confronto con le convenzionali celle classiche prodotte a temperature superiori.

Dettagli sperimentali: a-Si:H

Sia le pellicole intrinseche sia le celle solari con struttura p-i-n sono state studiate. Le pellicole sono state deposte sia su substrati di quarzo sia su substrati di silicio monocristallini. Su alcuni dei substrati di quarzo, delle piazzole di nichelio-cromo (NiCr) sono state preliminarmente deposte per consentire una conduttività complanare e le misurazioni della lunghezza di diffusione. Le pellicole avevano uno spessore compreso fra 0,5 e 1 micron ed erano deposte nella stessa maniera degli strati intrinseci nelle celle. Le pellicole erano deposte dal silano ( $\text{SiH}_4$ ) senza alcuna diluizione e da  $\text{SiH}_2$  diluito in idrogeno ( $\text{H}_2$ ) attraverso un intervallo di temperature fino a  $270^\circ\text{C}$ . Il normale procedimento di deposizione implica la deposizione alla temperatura di  $270^\circ\text{C}$  e senza alcuna diluizione. Misurazioni ottiche sono state effettuate sulla pellicola impiegando uno spettro fotometro Perkin Elmer (modello Lambda 9) ed uno spettrometro ad infrarossi basato sulla trasformazione di Fourier PE (FTIR) (modello 1750). Misurazioni ottiche sono an

*Ing. Barrano & Ranardo*  
*Roma s.p.a.*

che state effettuate utilizzando spettroscopia a de  
flessione fotoremica (PDS) e misurazioni in oscuri-  
tà ed in fotoconduttività sono state effettuate im-  
piegando un sistema di sonda a quattro punti. La  
lunghezza di diffusione dei portatori di minoranza  
è stata misurata utilizzando la tecnica del retico-  
lo fotoportante in stato stazionario (SSPG).

Le celle solari sono state deposte su vetro  
rivestito di ossido di stagno (TCO) ed avevano la  
struttura vetro/TCO/p-SiC/i-Si(4000Å)/n-Si/ZnO/Ag.  
In certi casi, vi era uno strato di interfaccia  
i-SiC fra lo strato p e lo strato i. Gli strati in  
trinseci erano deposti senza diluizione oppure da  
silano ( $\text{SiH}_4$ ) diluito in idrogeno ( $\text{H}_2$ ) a varie tem-  
perature e con vari gradi di diluizione. Le celle  
solari deposte da  $\text{SiH}_4$  diluito in  $\text{H}_2$  richiedono pic-  
cole ma importantissime variazioni degli strati  
drogati e degli strati di interfaccia p-i ed una ac  
curata ottimizzazione dei parametri di deposizione.  
Alcune di queste celle erano deposte in un sistema  
a camere multiple (3 camere - una ciascuna per gli  
strati p, i e n), altre in un sistema di deposizio-  
ne a camera singola. Le prestazioni delle celle so  
lari sono state misurate su un simulatore solare  
multi-sorgente. La esposizione alla luce è stata ef

*Eng. Romano & Partners*  
Rome, Italy

fettuata su lampade a vapori di sodio (Na).

La Figura 3 rappresenta l'intervallo di banda ottico che si riscontra su misura che la temperatura di deposizione viene abbassata per le pellicole deposte dal silano ( $\text{SiH}_4$ ) e da  $\text{SiH}_4$  diluito in idrogeno ( $\text{H}_2$ ). L'intervallo varia nella misura di circa 0,25 eV attraverso l'intero intervallo delle temperature di deposizione, sia che il silano  $\text{SiH}_4$  sia diluito in idrogeno sia che non lo sia durante la deposizione. L'effetto della diluizione in idrogeno, tuttavia, può essere più chiaramente osservato negli spettri infrarossi (IR) delle pellicole di bassa temperatura della Figura 4. Con l'aumentare del grado di diluizione, i picchi corrispondenti a  $2090 \text{ cm}^{-1}$  e  $640 \text{ cm}^{-1}$  crescono in misura minore, indicando che il contenuto totale di idrogeno delle pellicole è decrescente. Sebbene la diluizione abbia perfezionato la struttura del materiale, come indicato dagli spettri della Figura 4, la larghezza del picco in corrispondenza di  $2000 \text{ cm}^{-1}$  è ancora maggiore di quella che si otterrebbe in pellicole prodotte ad una temperatura di  $270^\circ\text{C}$  senza diluizione con idrogeno. Sebbene queste pellicole non siano state esposte alla luce, la stabilità delle celle può usualmente essere messa in relazione in maniera

*Ing. Baranò & Ranardo*  
*Roma s.p.a.*

inversamente proporzionale con la grandezza del picco in corrispondenza di  $2090 \text{ cm}^{-1}$  nello spettro infrarosso del materiale che comprende i loro strati intrinseci.

Sono state prodotte delle celle solari incorporanti gli strati intrinseci in dispositivi con strutture p-i-n a giunzione singola. La Figura 5 rappresenta la dipendenza di  $V_{oc}$  e di  $E_g/2$  dalla temperatura di deposizione. La tensione a circuito aperto dipende da qualcosa di più che l'intervallo di banda ottico. Questo risultato è valido per celle prodotte in un sistema di deposizione a camera singola oppure a camere multiple. La Figura 6 rappresenta l'intervallo di banda ottico diviso per due per le pellicole e la tensione a circuito aperto per le corrispondenti celle come funzione della temperatura di deposizione in ambedue i casi. Questi risultati si riferiscono ad una particolare diluizione. Tuttavia, lo stesso risultato è ottenuto attraverso l'intero intervallo di diluizioni. L'intervallo di banda varia nella misura di circa 0,04 eV quando la temperatura di deposizione viene fatta variare da  $200^\circ\text{C}$  a  $300^\circ\text{C}$ , che il silano ( $\text{SiH}_4$ ) sia o non sia diluito in idrogeno ( $\text{H}_2$ ) durante la deposizione. La tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) varia

*Ingeg. Romano & Zanardi*  
*Roma 1970*

di circa tre volte attraverso questo intervallo di temperature di deposizione, ancora indipendentemente dalla diluizione. Si può vedere che il perfezionamento della tensione  $V_{oc}$  non è accompagnato da una qualsiasi riduzione del fattore di riempimento (FF), anche se si riscontra una lieve perdita di corrente dovuta al restringimento dell'intervallo di banda.

La Tabella 5 mette a confronto le caratteristiche delle celle solari relative ad una cella classica convenzionale, che ha il suo strato intrinseco depositato alla temperatura di 270°C da silano ( $SiH_4$ ) con le caratteristiche di una cella avente il suo strato intrinseco depositato ad una temperatura inferiore, come indicato nel procedimento della presente invenzione.

**Tabella 5 - Caratteristiche delle celle solari per diverse di deposizione**

Condizione di deposizione	$V_{oc}$	Fattore di riempimento	$J_{sc}$	Efficienza
Deposizione ottimizzata a bassa temperatura	0,925	0,705	13,9	9,06
Deposizione standard, 270°C	0,864	0,698	14,2	8,56

Come si vede nella Tabella 5, si riscontra un sostanziale guadagno nella tensione  $V_{oc}$  ed una

*Ing. Barzani & Barzani  
Roma s.p.a.*

piccola perdita nella corrente  $J_{sc}$  che comportano un grande guadagno complessivo di efficienza.

La Figura 6 mette a confronto l'efficienza quantica per i due dispositivi della Tabella 5. La Figura 6 indica che la perdita nella corrente è una conseguenza del lieve incremento dell'intervallo di banda dovuto alla bassa temperatura di deposizione. Le differenze rappresentate nella Tabella 5 e nella Figura 6 sono dovute all'abbassamento della temperatura di deposizione. Che venga o che non venga impiegata la diluizione in idrogeno, si verifica scarso o nessun impatto sulla efficienza iniziale della cella, eccetto per temperature molto basse.

Le celle solari prodotte in condizioni classiche senza diluizione con idrogeno ( $H_2$ ) alla temperatura di  $270^\circ C$  presentano una diminuzione lineare di efficienza con il logaritmo del tempo di esposizione. Tuttavia, le celle prodotte a temperature inferiori presentano una dipendenza funzionale qualitativamente diversa dell'efficienza dal tempo di esposizione. Il confronto è riportato nella Figura 7, in cui si può vedere che la cella solare fabbricata a temperature inferiori in condizioni di diluizione con idrogeno presenta un rallentamento della velocità di degradazione e si approssima alla satu-

*Ing. Romano S. Amadio*  
Roma 4/5/68

razione. Le celle solari le cui prestazioni nel corso del tempo sono rappresentate nella Figura 7 non presentano uno strato di interfacciamento p-i nel materiale a-SiC. Se queste celle sono fornite di uno strato di interfaccia p-i nel materiale SiC e quindi una efficienza iniziale considerevolmente superiore, esse non presentano una degradazione indotta dalla luce altrettanto elevata. Le celle realizzate per deposizione a bassa temperatura con diluizione in idrogeno presentano non soltanto una più elevata tensione a circuito aperto iniziale ( $V_{oc}$ ), ma anche una perfezionata stabilità nella loro tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ). Precedentemente, la perdita di  $V_{oc}$  era di circa 5% in 1000 ore. I dispositivi diluiti con idrogeno a bassa temperatura, anche se presentano una più elevata tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ), presentano un decadimento nella misura soltanto circa del 2 o del 3%.

E' anche stato studiato l'effetto della entità della diluizione con idrogeno sulla stabilità. E' stato constatato che l'effetto della diluizione sugli spettri infrarossi (IR) delle pellicole rappresentate nella Figura 4 si riflette nelle curve dell'efficienza in funzione del tempo nella Figura 8. Esattamente come la stabilità apparente delle

*Ing. Barzani & Ranaldo*  
*Roma s.p.a.*

pellicole migliora con l'aumentare della diluizione, allo stesso modo la stabilità delle celle viene migliorata su misura che aumenta la entità della diluizione applicata nell'accrescimento dello strato intrinseco.

Su alcune delle celle sono state effettuate delle misurazioni I-V in condizione di oscurità. Queste misurazioni hanno dimostrato fattori di diodi elevati fino a 1,98, in confronto con circa 1,7, che è il valore che tipicamente viene misurato su celle realizzate per deposizione ad alta temperatura. Inoltre, vi è una minore degradazione della caratteristica del diodo. Precedentemente, il fattore del diodo aumenterebbe da circa 1,7 a circa 2,35 con la esposizione alla luce. Le celle deposte a bassa temperatura presentano un incremento molto minore, tipicamente da 2,0 a circa 2,2.

Le misurazioni dimostrano che la distanza di diffusione ambipolare (mediante SSPG), la fotoconduttività e la conduttività in oscurità (misurazione complanare) e l'energia di Urbach e l'assorbimento di sub-banda (mediante PDS) non dipendono dalla presenza o dall'assenza della diluizione con idrogeno ( $H_2$ ) e sono funzioni molto deboli della temperatura. Le uniche significative differenze osservate,

*Eng. Romano's Ramando*  
*Roma optica*

a parte la leggera variazione dell'intervallo di banda, erano riscontrabili negli spettri infrarossi (IR) che dipendevano dal grado di diluizione alle basse temperature di deposizione. Data la stretta somiglianza fra le pellicole cresciute in assenza di diluizione con  $H_2$  alla temperatura di  $270^\circ C$  e quelle cresciute con diluizione con  $H_2$  a bassa temperatura, la differenza fra le celle prodotte nelle due condizioni è sorprendente. L'incremento della tensione può essere solo parzialmente spiegato dall'incremento dell'intervallo di banda. La parte restante dell'incremento deve essere messa in relazione con le differenze di trasporto, come esemplificate dalla differenza del fattore di qualità del diodo. Ciò può riflettere una differenza nei procedimenti di ricombinazione che si verificano in ogni punto dello strato intrinseco e/o dell'interfaccia p-i. Nelle celle prodotte ad elevate temperature, il fattore diodo è tipicamente fra 1,7 e 1,75 e mai elevato fino a 1,9. Un perfezionamento nel trasporto che può essere responsabile in parte dell'incremento della tensione  $V_{oc}$  nelle celle può verificarsi principalmente nella regione di interfaccia p-i. Il parametro "intervallo di mobilità" può aumentare più rapidamente di  $E_g$  su misura che viene abbassata

*Ing. Barzani & Ramardo*  
*Roma s.p.a.*

la temperatura di deposizione.

Si riscontra una forte dipendenza della tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) dalla temperatura di deposizione. La dipendenza della tensione  $V_{oc}$  dalla temperatura di deposizione è una funzione della struttura della cella.

Il miglioramento della stabilità è il risultato della ottimizzazione dei parametri di deposizione e della struttura della cella. Per basse temperature, la proprietà della pellicola che viene associata alla stabilità, agli spettri infrarossi (IR), ha dimostrato un significativo perfezionamento con l'aumentare della diluizione. Nel passato, è stato sempre considerato l'effetto Stabler-Wronski come un effetto di massa, poichè, a mano a mano che lo spessore dello strato intrinseco giunge a zero, la degradazione giunge a zero con una dipendenza approssimativamente lineare. Sebbene, in certe circostanze, l'interfaccia p-i possa essere dimostrata capace di peggiorare la stabilità, si trattava usualmente di un piccolissimo effetto in confronto con l'effetto dello spessore.

Si può vedere che la deposizione del silicio amorfo idrogenato ( $a\text{-Si:H}$ ) a basse temperature da silano ( $\text{SiH}_4$ ) diluito in idrogeno ( $\text{H}_2$ ) ha comporta-

*Ing. Romano's Ramando*  
Roma 1974

to un miglioramento della efficienza attraverso un incremento della corrente a circuito aperto ( $V_{OC}$ ) che è molto superiore alla piccola diminuzione della corrente di corto circuito ( $J_{SC}$ ) che deriva dal piccolo incremento dell'intervallo di banda. La ottimizzazione dei parametri di deposizione ha condotto ad un miglioramento della stabilità ed alla modificazione del carattere della dipendenza funzionale dell'efficienza dal tempo di esposizione alla luce. La saturazione dell'efficienza dopo alcune centinaia di ore è un comportamento qualitativamente diverso che è stato osservato nel passato. Ciò ha comportato un sostanziale perfezionamento sia nella cella sia nelle prestazioni dei moduli. Significativamente, le efficienze iniziali per celle di piccola area e per moduli di area maggiore superano ora l'11%. La degradazione dell'efficienza soltanto anche del 15% in 1000 ore è stata osservata. Sono anche state prodotte delle celle di piccola area con efficienze stabilizzate superiori al 9% e moduli con efficienze stabilizzate esattamente al disotto del 9%. Oltre ad una riduzione della degradazione totale indotta dalla luce, vi è una variazione qualitativa nella natura della cinetica di degradazione.

*Ing. Baranò & Baranò*  
*Roma s.p.a.*

Nelle prove di cui sopra, sono state prodotte sia delle pellicole sia delle celle. Le pellicole erano deposte da silano ( $\text{SiH}_4$ ) senza alcuna diluizione ad una temperatura nominale di  $270^\circ\text{C}$  e da  $\text{SiH}_4$  diluito in idrogeno ( $\text{H}_2$ ) a temperature comprese fra  $150^\circ\text{C}$  e  $280^\circ\text{C}$ . Il rapporto  $\text{H}_2:\text{SiH}_4$  era elevato sino a 400:1. Le celle erano deposte sul vetro rivestito di ossido di stagno ed avevano la struttura vetro/TCO/p-SiC/i-Si/n-Si/ZnO/Ag. Gli strati intrinseci erano deposti senza diluizione oppure da  $\text{SiH}_4$  diluito con  $\text{H}_2$  a varie temperature e con misure variabili di diluizione nella stessa maniera delle pellicole precedentemente sottolineate.

#### Celle solari di lega di carbonio-silicio amorfo

Recenti progressi per mezzo della presente invenzione nella ottimizzazione delle condizioni di deposizione hanno significativamente perfezionato le proprietà opto-elettroniche delle leghe intrinseche a-SiC:H. Questi perfezionamenti sono stati incorporati in celle solari p-i-n a singola giunzione. La tensione a circuito aperto ( $V_{\text{OC}}$ ) elevata sino a 1,04 V ed un fattore di riempimento (FF) elevato sino a 0,75 sono stati dimostrati con il procedimento della presente invenzione. La stabilità di questi dispositivi ha dovuto anche essere rimarchevolmen-

*Ingeg. Giovanni G. Ramando*  
*Roma 1974*

te e sorprendentemente perfezionata. La cella solare a giunzione singola secondo l'invenzione con uno strato intrinseco di a-SiC:H con uno spessore di circa 1000 Å presenta soltanto il 13% di degradazione e mantiene  $V_{oc} = 0,98$  V e  $FF = 0,68$  dopo 1700 ore di esposizione alla luce sotto una illuminazione equivalente ad A%1.5.

Le prestazioni stabilizzate delle celle solari basate su a-Si:H possono essere incrementate utilizzando una soluzione a giunzioni multiple, quella più conveniente essendo una struttura di dispositivo monolitico in cui tre giunzioni sono impilate una sull'altra in modo tale che lo strato intrinseco di ciascun componente della giunzione tripla sia esposto nell'ordine  $E_{g1} > E_{g2} > E_{g3}$  con la luce che entra dal lato  $E_{g1}$ , in cui  $E_g$  rappresenta l'intervallo di banda del rispettivo strato intrinseco. Nella soluzione a giunzioni triple, l'intervallo di banda e lo spessore di ciascuna cella componente sono ottimizzati in modo da rispondere a diverse parti dello spettro solare che consente di elevate prestazioni e migliore stabilità. E' stato dimostrato in linea teorica che con la combinazione di intervallo di banda di 2,0 eV/1,7 eV/1,45 eV, l'efficienza massima di conversione può essere fino al 24% u

*Ing. Barriano & Barriano*  
*Roma s.p.a.*

tilizzando leghe di a-Si:H con proprietà ottico-elettroniche paragonabili a quelle di a-Si:H. Questo requisito necessita dello sviluppo di un intervallo di banda ampio intrinseco da impiegare nella giunzione frontale di celle a giunzione tripla. Le leghe di silicio-carbonio amorfo idrogenato (a-SiC:H) sono convenienti poichè esse possono essere deposte da materiali grezzi di alimentazione facilmente reperibili, come silano ( $\text{SiH}_4$ ) + metano ( $\text{CH}_4$ ) e l'intervallo di banda può essere adattato da 1,7 eV a 2,0 eV.

E' stato sviluppato uno strato intrinseco di a-SiC:H per questo scopo. E' stato studiato il complesso delle proprietà ottico-elettroniche delle leghe intrinseche di a-SiC:H a scarica in bagliore, preparate mediante decomposizione di un originale materiale grezzo contenente carbone, come il trisililmetano (TSM) e mediante decomposizione del metano diluito con idrogeno.

#### Dettagli sperimentali: a-SiC:H

Le pellicole di carbonio silicio amorfo idrogenato (a-SiC:H) e le celle solari sono state fatte crescere in una camera a scarica a bagliore (RF) a radio frequenza con carico bloccato. Le pellicole erano caratterizzate dall'intervallo di banda otti

*Ing. Romano's Ramada*  
*Roma 1962*

co, dall'energia di Urbach, dallo spettro dell'assorbimento ottico al disotto dell'intervallo di banda (derivato mediante PDS), dalla fotoconduttività in stato stazionario e dal prodotto derivato fra mobilità e durata utile degli elettroni ( $\mu\tau$ ), la conduttività in oscurità ( $\sigma_d$ ) e la sua dipendenza dalla temperatura, lo spettro di trasmissione infrarosso (IR) e la distanza ( $L_D$ ) di diffusione (delle lacune) ambipolari a stato solido. L'intervallo ottico ( $E_g$ ) viene definito empiricamente come l'energia alla quale il coefficiente di assorbimento ottico è uguale a  $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Le celle solari a giunzione singola p-i-n sono state deposte su substrati di vetro testurizzati rivestiti con  $\text{SnO}_2$  con contatti posteriori di  $\text{ZnO/Ag}$ . Lo strato p è uno strato di a-SiC:H drogato con boro e lo strato n è uno strato di a-Si:H, ambedue i quali sono simili a quelli usati in un convenzionale dispositivo a-SiH.

Proprietà delle pellicole di a-SiC:H non drogato

Le proprietà ottico-elettroniche delle leghe di silicio amorfo idrogenato ad ampia larghezza di banda (a-Si:H) sono una forte funzione dell'intervallo di banda ottico e si deteriorano rapidamente con l'aumentare dell'intervallo di banda. E' importante confrontare le pellicole con lo stesso inter

*Ing. Barzani & Barzani*  
*Roma s.p.a.*

vallo di banda.

La Figura 9 rappresenta la variazione della lunghezza di diffusione ( $L_D$ ) ambipolare (lacuna) di un gran numero di pellicole di a-SiC:H deposte da trisililmetano (TSM) oppure da silano ( $\text{SiH}_4$ ) + metano ( $\text{CH}_4$ ) con e senza diluizione con idrogeno. Le lunghezze di diffusione sono misurate con il procedimento SSPG (reticolo di fotoportanti in stato stazionario). Come riferimento, il valore  $L_h$  per il materiale a-Si:H intrinseco ( $E_g \approx 1,76$  eV) è di circa 1400 Å. Le pellicole deposte da TSM oppure da una diluizione con  $\text{H}_2$  di miscele di  $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$  presentano lunghezze di diffusione maggiori di quelle deposte senza diluizione con idrogeno. Risultati simili si osservano nei dati del trasporto elettronico: le pellicole di  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$  e TSM (con diluizione con idrogeno) presentano valori paragonabili di  $\mu\tau$  che sono notevolmente superiori ai dati di riferimento dalle pellicole basate su  $\text{CH}_4$  prodotte senza diluizione con idrogeno in fase gassosa.

La Figura 10 visualizza la variazione con  $E_g$  dell'energia di Urbach ( $E_0$ ) derivata da PDS per pellicole rappresentative di a-SiC:H da TSM e  $\text{CH}_4$  con diluizione con idrogeno. L'energia di Urbach per il normale materiale non legato a-Si:H è di 57-58 eV.

*Ing. Giovanni Zanardi*  
*Roma spa*

Ancora, i dati ricavati dalle leghe a base di  $\text{CH}_4$  prodotte senza diluizione con idrogeno sono inclusi per confronto. Il procedimento basato su  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$  produceva valori di  $E_g$  inferiori a quelli relativi alla pellicola a base di TSM con identico intervallo di banda ( $E_g \simeq 1,90 \text{ eV}$ ). I livelli di assorbimento dei difetti a medio intervallo in prossimità sono paragonabili per le leghe di TSM ed a base di  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ .

La diluizione con idrogeno di silano ( $\text{SiH}_4$ ) + metano ( $\text{CH}_4$ ) ha dimostrato di migliorare significativamente la qualità di una pellicola di a-SiC:H. Le pellicole preparate con questo miscuglio di alimentazione sono state studiate in due regimi di temperatura: (i)  $T_s \geq 300^\circ\text{C}$  e (ii)  $T_s < 250^\circ\text{C}$ . Le pellicole corrispondenti alla temperatura inferiore sono generalmente superiori alle pellicole corrispondenti alla temperatura superiore. E' vantaggioso incorporare maggiore quantità di idrogeno (a bassa temperatura) per agevolare l'allargamento dell'intervallo di banda ottico di un materiale a-SiC:H.

La Figura 11 illustra la variazione del valore  $\mu\tau$  elettronico derivato dalle fotocorrenti di stato stazionario ed il rapporto fra  $\mu\tau$  e la conduttività in oscurità a temperatura ambiente,  $\sigma_{dc}$

*Ing. Bazzano & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

in qualità di funzione dell'intervallo di banda di pellicole di a-SiC:H preparate in due intervalli di  $T_s$ : (1) 170-230°C e (2) 300-320°C.

La Figura 12 rappresenta la variazione della diffusione delle lacune ( $L_b$ ) per le pellicole di carbonio silicio amorfo idrogenato (a-SiC:H) preparate con diluizione con idrogeno negli stessi due intervalli di temperatura della Figura 11. Le lunghezze di diffusione delle lacune sono superiori per le pellicole preparate a temperature inferiori. Nella regione dell'intervallo di banda da 1,90 eV a 1,95 eV, la lunghezza o distanza di diffusione delle lacune di circa 800 Å presenta scarsa variazione. Significativamente, pellicole di a-SiC:H ( $E_g \leq 2,0$  eV), deposte da miscele di  $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$  diluite con idrogeno e con moderate temperature di deposizione presentano un prodotto di mobilità e durata utile degli elettroni significativamente superiore ed una maggiore lunghezza di diffusione ambipolare. Esse inoltre presentano un più netto bordo di assorbimento ottico (Urbach), un minor assorbimento ottico nella sub-banda di isolamento e perfezionata struttura legante atomica in confronto con le pellicole deposte senza diluizione con idrogeno e le pellicole prodotte con diluizione con idrogeno a temperatu

*Ing. Romano & Zanardi*  
Roma spa

ra  $T_s \geq 300^\circ\text{C}$ .

Prestazioni iniziali: Celle solari di a-SiC:H

I parametri fotovoltaici iniziali di cinque diverse celle solari in lega di carbonio silicio amorfo idrogenato sono riportati nel seguito nella Tabella 6.

**Tabella 6 - Parametri fotovoltaici iniziali di celle a-SiC:H**

Dispositivo No.	$V_{oc}$ (volt)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Fattore di riempimento	Efficienza	Spessore dello strato i (Å)
A2351-2	0,97	7,20	0,75	5,24	~ 750
A2337-1	1,00	7,40	0,74	5,48	~ 900
A3007-1	1,03	5,40	0,73	4,06	~ 900
A2357-3	1,04	5,80	0,72	4,51	~ 900
A3008-3	1,04	5,40	0,70	3,93	~ 1000

I perfezionamenti nelle proprietà materiali delle leghe intrinseche di a-SiC:H hanno condotto a celle solari con struttura p-i-n con più elevate tensioni a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) e migliori fattori di riempimento (FF). Strati intrinseci molto sottili sono necessari per i dispositivi usati come giunzione frontale nelle celle solari a tripla giunzione. Allo scopo di generare una corrente superiore a 7 mA/cm<sup>2</sup> dalla giunzione frontale, in dipendenza dall'intervallo di banda dello strato intrinseco,

*Ing. Baranò & Baranò*  
*Roma s.p.a.*

lo spessore dello strato intrinseco, lo spessore dello strato intrinseco può variare da circa 650 a circa 1000 Å quando l'intervallo di banda viene fatto variare da 1,7 eV a quasi 2,0 eV. I dispositivi p-i-n a giunzione singola con una tensione  $V_{oc}$  elevata fino a 1,04 V e con fattori di riempimento (FF) elevati fino a 0,75 sono stati fabbricati con il procedimento della presente invenzione.

La Figura 13 rappresenta le variazioni della tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) e del fattore di riempimento (FF) come funzione del rapporto fra metano e silano allo stato gassoso ( $CH_4/SiH_4$ ) (intervallo di banda dello strato intrinseco) per una serie di celle solari con struttura p-i-n con uno strato intrinseco di carbonio silicio amorfo idrogenato (a-SiC:H) fabbricato in condizioni analoghe. La tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) comincia a saturarsi a circa 1,03-1,04 V. L'incremento dell'intervallo di banda di uno strato intrinseco di a-SiC:H non comporta un valore più elevato di  $V_{oc}$  anche se i fattori di riempimento (FF) rimangono relativamente elevati (vale a dire superiori a 0,6), implicando limitazioni della tensione  $V_{oc}$  dovute allo strato p presente di a-SiC:H e ad uno strato n di a-Si:H, strati drogati, ed il risultante potenziale incorpo

*Eng. Romano's Research*  
*Roma spa*

rato. Una più elevata tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) può anche essere raggiunta con perfezionamenti negli strati drogati, particolarmente lo strato p.

La Figura 20 rappresenta la variazione della tensione  $V_{oc}$  in funzione della temperatura del substrato per celle di a-SiC il cui intervallo di banda è fissato a 1,9 eV. Sorprendentemente ed inaspettatamente, il grafico della Figura 20 dimostra che, contrariamente alla comprensione convenzionale, una tensione  $V_{oc}$  significativamente superiore può essere raggiunta ad una temperatura inferiore per un dato intervallo di banda dello strato intrinseco.

Le caratteristiche di corrente e di tensione (J-V) di una cella solare a carbonio silicio amorfo idrogenato (a-SiC:H) con giunzione singola, con una elevata tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) sono rappresentate nella Figura 14. Questo dispositivo aveva una tensione  $V_{oc}$  di 1,04 V con un fattore di riempimento (FF) di 0,72.

Sono state dimostrate delle efficienze iniziali superiori all'11% per moduli a giunzione tripla di a-Si:H/a-SiH/a-SiGe:H, con il procedimento della presente invenzione. Quando lo strato intrinseco di a-SiC:H di elevata qualità è incorporato

*Ing. Barrano & Ranardo*  
*Roma s.p.a.*

nella giunzione superiore di dispositivi a tripla giunzione, l'efficienza di conversione può essere aumentata del 4-5% per effetto di una più elevata tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ).

Stabilità delle celle solari di a-SiC:H

I dispositivi con strato intrinseco in lega di carbonio-silicio amorfo sono stati precedentemente affetti da scarsa stabilità contro la esposizione continua alla luce. Perfezionamenti apportati nella deposizione di leghe di a-SiC:H intrinseche di migliore qualità, in conformità con la presente invenzione, hanno anche comportato un miglioramento della stabilità dei dispositivi a giunzione singola.

La Figura 15 rappresenta la degradazione dell'efficienza di conversione normalizzata e della tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) di due celle solari a giunzione singola con strato intrinseco di a-SiC:H. Lo spessore dello strato intrinseco è di circa 1000 Å ed il valore di  $E_g$  è di circa 1,90 eV. La cella perfezionata è stata prodotta nelle stesse condizioni ottimali di diluizione con idrogeno delle miscele di silano ( $SiH_4$ ) + metano ( $CH_4$ ) ed aveva una tensione iniziale  $V_{oc}$  di 1,0 V ed un valore FF superiore a 0,72. La cella di riferimento ave

*Ing. Romano & Romano*  
Roma 4/1/82

va una tensione  $V_{oc}$  iniziale di 0,93 V ed un fattore  $FF = 0,61$  ed era fabbricata con diluizione mediante idrogeno a temperatura superiore. Vantaggiosamente, la cella perfezionata presenta la eccellente stabilità richiesta per la sua applicazione nei dispositivi a giunzione tripla. La degradazione dell'efficienza per una perfezionata cella di a-SiC:H è significativamente inferiore a quella osservata nelle celle di a-SiC:H precedentemente deposte, per esempio la cella di riferimento.

La Figura 16 rappresenta le curve corrente-tensione (JV) di una cella solare di carbonio silicio amorfo idrogenato prima e dopo un prolungato periodo di simulata illuminazione solare sotto una lampada a vapori di sodio (Na) ad una temperatura approssimativamente di 50°C. La perfezionata stabilità dei dispositivi di a-SiC:H è rappresentata nella Figura 16, nella quale le caratteristiche corrente-tensione (J-V) di un dispositivo a giunzione singola sono riportate prima e dopo 1700 ore di esposizione solare sotto una illuminazione simulata di AM1,5. Significativamente, il comportamento complessivo si degrada soltanto nella misura del 13% ed il dispositivo mantiene una tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) di 0,98 V ed un fattore di riempimento

*Ing. Barriano & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

(FF) di 0,68. Fino ad oggi, questi sono fra i parametri più elevati, dopo la esposizione alla luce, di un qualsiasi dispositivo con strato intrinseco di a-SiC:H a giunzione singola che è stato fabbricato.

L'indice di degradazione dei dispositivi a strato intrinseco di a-SiC:H può salire rapidamente con l'aumentare della tensione a circuito aperto iniziale ( $V_{oc}$ ) o con il contenuto di carbonio dello strato intrinseco. Per esempio, diverse celle solari di a-SiC:H ( $i \leq 1000 \text{ \AA}$ ) con una tensione iniziale  $V_{oc}$  fra 1,02 e 1,03 V presentavano circa una perdita di 50-70 mV per la tensione  $V_{oc}$  ed una riduzione circa dell'11% del fattore FF dopo 1000 ore di simulata esposizione alla luce di AM1,5 con una lampada a vapori di sodio (Na).

La Figura 17 illustra la relazione che intercorre fra le prestazioni iniziali misurate dal fattore di riempimento (FF) e l'indice o velocità di degradazione indotta dalla luce misurata attraverso la perdita di efficienza dopo 100 ore e di illuminazione AM1,5 per celle solari di carbonio silicio amorfo idrogenato (a-SiC:H) fabbricate in diverse condizioni di deposizione. Gli intervalli di banda dello stato intrinseco sono approssimativamente i-

*Ing. Romano's Romando*  
*Romano's Romando*

dentici ( $E_g \approx 190$  eV) per tutte le celle. Questi dati presentano una tendenza nelle celle solari incorporanti strati intrinseci di a-SiC:H. Quanto migliori sono le prestazioni iniziali, tanto migliore è la stabilità.

Da quel che precede, si può vedere che le proprietà ottico-elettroniche delle leghe di carbonio silicio amorfo idrogenato (a-SiC:H) con scarica a bagliore, deposte da miscele di silano ( $\text{SiH}_4$ ) + metano ( $\text{CH}_4$ ), diluite in idrogeno a temperature inferiori, presentano significativi perfezionamenti. Questi perfezionamenti hanno comportato dispositivi a giunzione singola con più elevate prestazioni iniziali dovute alle più elevate tensioni a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) ed al più elevato fattore di riempimento (FF). Questi dispositivi presentano anche una stabilità considerevolmente maggiore nei confronti di una prolungata esposizione alla luce.

#### Significato del procedimento

Il significato del procedimento di scarica a bagliore secondo l'invenzione per il silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) e sue leghe, particolarmente carbonio silicio amorfo idrogenato non drogato (a-SiC:H) con ampio intervallo di banda, con una concentrazione di carbonio inferiore al 20% e con il

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) con un intervallo di banda ottico inferiore a 1,85 eV, è duplice. In primo luogo, applicando la originale procedura di deposizione, si è riusciti a produrre celle solari basate su a-Si:H aventi una tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) superiore a 1,00 volt ed elevata anche fino a 1,04 volt (una registrazione mondiale per questo tipo di dispositivo). Queste celle solari presentano un elevato fattore di riempimento (FF) di valore superiore a 0,70 impiegando a-SiC:H non drogata e successivamente a-Si:H senza legare il carbonio come strato intrinseco attivo. Il prodotto di  $V_{oc}$  e di FF è una registrazione mondiale. Mentre una tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) di circa 1,0 V è stata osservata, nei precedenti dispositivi, il fattore FF in quei casi era tipicamente scarso (0,4-0,6).

Il procedimento di deposizione secondo la presente invenzione produce a-SiC:H e a-Si:H con ampio intervallo di banda e di elevata qualità, materiale che non era precedentemente realizzabile per applicazioni fotovoltaiche oppure altre applicazioni elettroniche/fotoelettroniche. Le leghe di a-Si:H e di a-SiC:H con ampio intervallo di banda e di elevata qualità possono essere usate come lo strato

*Ing. Romano S. Zanardi*  
Roma 1978

intrinseco stesso oppure come uno strato tampone (strato di interfaccia) sulle interfacce p/i. La tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) e l'efficienza di conversione di celle solari a giunzione tripla possono essere aumentate nella misura circa del 3-10% mediante l'impiego di tali strati intrinseci o strati di interfacciamento di elevata qualità con ampio intervallo di banda, prodotti in conformità con la presente invenzione - almeno per la prima e per la seconda giunzione per i dispositivi a giunzione tripla. I benefici possono anche essere raggiunti nei dispositivi a giunzione singola oppure nei dispositivi a doppia giunzione.

Cosa che è importante per le applicazioni pratiche e per la commercializzazione di celle solari basate su a-Si:H, la stabilità nelle condizioni di esposizione continua alla luce di celle solari di a-SiC:H e di a-Si:H, realizzate per deposizione con l'uso del procedimento originale, ha dimostrato sorprendentemente di essere eccellente. La cella solare di a-SiC:H fabbricata con il procedimento secondo l'invenzione ha mostrato una degradazione approssimativamente del 13% dopo 1700 ore di esposizione alla luce. Questo è un grande perfezionamento nei confronti dei risultati precedenti. Pertanto,

*Ing. Barzani G. Romano*  
Roma s.p.a.

il procedimento secondo l'invenzione rende possibile, per la prima volta, incorporare celle solari basate su a-SiC:H non drogato con ampio intervallo di banda in celle solari basate su a-Si:H, come strato intrinseco di massa nella prima giunzione di celle a giunzioni multiple oppure come strati tampone p/i in a-Si:H e nelle celle solari fatte con questa lega. La stabilità molto perfezionata di celle solari a base di a-SiC:H e di celle solari a base di a-Si:H con ampio intervallo di banda è un attributo della massima importanza del procedimento di deposizione secondo l'invenzione.

E' stato inaspettatamente e sorprendentemente constatato che eccellenti celle di a-Si:H sono realizzate con deposizione mediante scarica a bagliore a radio frequenza (RF) ad alta pressione. Tipicamente, nel convenzionale trattamento di a-Si:H con scarica a bagliore a radio frequenza oppure in corrente continua (CC), la pressione è compresa fra 0,1 e 0,5 Torr. Usualmente, per la scarica a bagliore in corrente continua, la pressione del gas nella camera di deposizione non è superiore a circa 3 Torr, poichè, al disopra di questa pressione, è difficile sostenere un plasma stabile e mantenere una buona uniformità di deposizione della pellicola.

*Ing. Romano & Leonardo  
Roma s.p.a.*

Una pressione di deposizione superiore a 5,0 Torr (preferibilmente circa 10 Torr) per il procedimento secondo l'invenzione è molto superiore a quella precedentemente praticata, ad una qualsiasi temperatura o con un qualsiasi rapporto di diluizione di idrogeno ( $H_2$ ) o potenza. Il procedimento secondo la invenzione inoltre presenta come caratteristica elevatissimi rapporti di diluizione con  $H_2$ , per esempio fino a 500:1, cosa che precedentemente non è stata tentata per la produzione di silicio amorfo e sue leghe. In contrasto con le tecniche precedenti, la produzione di stabili leghe di a-Si:H a basse temperature è chiaramente un risultato sorprendente.

Nella seguenti Tabelle 7 e 8 sono riportati gli intervalli delle condizioni di deposizione RF e CC nelle tecniche originali per la produzione di a-Si:H e sue leghe. Il procedimento originale può essere vantaggiosamente utilizzato per produrre leghe di a-Si:H con ampio intervallo di banda (intervallo di banda maggiore di 1,80 eV), per esempio le leghe a-SiC:H e a-Si:H.

(segue Tabella 7)

*Ing. Baranò & Ranardo*  
*Roma s.p.a.*

Tabella 7 - Condizioni di deposizione RF

Parametro di deposizione	Intervallo generale	Intervallo intermedio	Intervallo preferito
Densità di potenza RF ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )	5-1000	20-150	40-80
Temperatura del substrato ( $^{\circ}\text{C}$ )	20-250	80-180	120-150
Pressione di deposizione (Torr)	0,2-50	0,5-20	~6-12
Rapporto di diluizione di $\text{H}_2$ (idrogeno)	5-1000	20-400	40-200
Portata totale del flusso di gas (sccm)	10-10000	50-4000	1000-2500
Velocità di deposizione ( $\text{Å}/\text{sec}$ )	0,1-20	0,3-4,0	0,5-2,5
Frequenza (MHz) della potenza in corrente alternata	0,1-10000	2-500	10-100
Distanziamento fra gli elettrodi (cm)	0,2-10	0,5-4	1,2-2,5

Il rapporto di diluizione con idrogeno nella Tabella 7 si riferisce al rapporto del flusso gasso di  $\text{H}_2$  rispetto ad altri gas, per esempio silano ( $\text{SiH}_4$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ). Per la deposizione di a-SiC:H, il rapporto di diluizione con  $\text{H}_2$  di 200 significa che, per ogni parte della somma di  $\text{SiH}_4$  e di  $\text{CH}_4$ , vi debbono essere 200 parti di  $\text{H}_2$  che fluiscono nel sistema di deposizione. Questo è anche il rapporto volumetrico dei gas fra  $\text{H}_2$  e  $\text{SiH}_4$  e  $\text{CH}_4$ . La portata

Ing. Romano & Damato  
 Roma s.p.a.

totale del flusso di tutti i gas dipenderà dalla dimensione del sistema di deposizione e dalla velocità di pompaggio del sistema di scarico. I valori di cui sopra sono particolarmente utili per la fabbricazione di moduli solari di 13 pollici x 12 pollici (circa 1.000 cm<sup>2</sup>). La potenza RF selezionata, la densità, la temperatura del substrato, la pressione di deposizione e la frequenza di deposizione dipendono dal rapporto di diluizione con idrogeno. Il procedimento di scarica a bagliore a radio frequenza può comprendere: un rapporto di diluizione con idrogeno elevato

$$\left( \frac{H_2}{CH_4 + SiH_4} \right) > 80,$$

una elevata pressione (circa 9 Torr) e bassa temperatura (circa 150°C).

Sottili pellicole possono essere deposte su substrati collocati in sistemi di reattori in cui un plasma reattivo viene prodotto mediante una scarica a bagliore con eccitazione in corrente continua oppure a radio frequenza. Una scarica viene mantenuta mediante la creazione di sufficienti numeri di ioni e di elettroni per bilanciare quelli che vanno perduti per effetto dei vari procedimenti, la perdita primaria essendo la ricombinazione delle

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma spa*

particelle caricate sugli elettrodi del sistema del reattore. Due meccanismi sono disponibili nelle scariche a bagliore a radio frequenza per la produzione di elettroni sufficientemente energetici per provocare la ionizzazione da impatto di un gas neutro, mentre soltanto uno di questi meccanismi opera nelle scariche a bagliore in corrente continua: (1) gli elettroni possono assorbire energia dal campo a radio frequenza per effetto di collisioni elastiche e (2) elettroni secondari possono essere emessi dalle superfici della camera di reazione, bombardate dalle particelle cariche. Questi elettroni secondari guadagnano energia mediante accelerazione attraverso il così detto potenziale di guaina in prossimità di tali superfici. Soltanto quest'ultimo meccanismo, comunque, opera in un sistema di scarica a bagliore in corrente continua.

I sistemi di scarica a bagliore a radio frequenza forniscono un meccanismo di eccitazione che permette la esecuzione della scarica a bagliore non soltanto attraverso un ampio intervallo di pressioni dei gas reattivi, ma anche con campi elettrici relativamente bassi ed inoltre in volumi relativamente grandi. Una qualsiasi oppure tutte queste condizioni rendono i sistemi di scarica a bagliore a

*Eng. Romano's Research*  
*Roma 4/1948*

radio frequenza utili e convenienti nella preparazione di dispositivi a pellicola sottile di grande area.

Le scariche a bagliore reattive da cui tali pellicole possono essere deposte possono essere eccitate a radio frequenza per mezzo di una bobina avvolta esternamente intorno alla camera di reazione, mediante armature capacitive che sono disposte esternamente al reattore, come anche mediante elettrodi interni. Il plasma generato in tali reattori a radio frequenza con elettrodi interni tende ad essere più disuniforme in confronto con i reattori nei quali gli elettrodi sono collocati esternamente ai reattori. Il plasma in tali reattori con elettrodi esterni tende ad essere confinato sulle pareti prossime agli elementi.

Un problema che esiste nei sistemi di deposizione in plasma mediante scarica a bagliore, che essi siano del tipo con eccitazione in corrente continua o del tipo con eccitazione a radio frequenza, è costituito dal danneggiamento che si verifica sulle pellicole deposte, provocato dal bombardamento delle particelle caricate risultanti dalla scarica a bagliore. Questo problema diventa particolarmente acuto quando la regione della scarica a ba-

*Ing. Barzani & Barzani*  
*Roma s.p.a.*

gliore si estende nella superficie del substrato sul quale vengono deposte le pellicole. Un procedimento per tentare di ridurre gli effetti nocivi della deposizione dalla scarica a bagliore consiste nel posizionare il substrato in una regione sufficientemente lontana dal punto in cui la scarica a bagliore viene sviluppata dalle tensioni in corrente continua, vale a dire nel punto in cui una tensione in corrente continua viene applicata fra la placca ed il catodo del sistema. Questo risultato viene ottenuto disponendo il catodo con un elettrodo a schermo piano, così da far passare le particelle ionizzate sviluppate dalla scarica a bagliore attraverso lo schermo e su un substrato.

Un apparecchio reattore di deposizione dal plasma capace di generare una scarica a bagliore a radio frequenza (RF) può essere fornito con uno schermo perforato elettricamente collegato all'anodo del sistema del reattore e posizionato fra l'anodo ed il suo catodo. Lo schermo confina la scarica a bagliore alla regione che si trova fra il catodo e lo schermo. Il substrato sul quale la pellicola deve essere deposta da un gas di reazione conduttore è posizionato in prossimità dello schermo, ma non nella regione della scarica a bagliore. Il gas

*Eng. Romano's Semando*  
Roma 1954

reattivo può essere introdotto nella porzione centrale del reattore fra lo schermo perforato ed il catodo, in modo tale che l'energia cinetica delle particelle caricate che possono essere deposte sul substrato sia significativamente ridotta, così da ridurre al minimo il danneggiamento della pellicola sul substrato.

Tabella 8 - Condizioni di deposizione in corrente continua

Intervallo	Temperatura di deposizione °C	Pressione di deposizione Torr	Rapporto di diluizione	Densità di corrente A/cm <sup>2</sup>	Flussi sscm		Spessore Å
					SiH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	
			(H <sub>2</sub> :SiH <sub>4</sub> ) 2	(effettivamente densità di corrente)	SiH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	
Generale	da temperatura ambiente a 500	0-20	0,5:1-200:1	0,01-5	<100	<20000	< 10000
Intermedio	80-300	0,1T-10	1:1-50:1	0,03-0,5	<100	< 5000	500-7500
Preferito	120-210	0,5T-2,5	5:1-20:1	0,05-0,1	< 50	< 1000	2500-4500

Un aspetto importante del procedimento di deposizione è costituito dalla combinazione di un elevato valore di pressione, elevatissimo rapporto di diluizione con idrogeno (H<sub>2</sub>), bassa temperatura del substrato e moderata densità di potenza di eccitazione. Presi separatamente, ciascuno dei parametri

Ing. Barriano & Ranardo  
 Roma s.p.a.

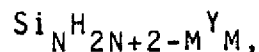
di cui sopra da solo non permette di raggiungere i risultati desiderati. Per esempio, se si usa soltanto una elevata diluizione con  $H_2$ , per esempio con rapporto superiore a 150:1, ed una bassa temperatura, per esempio meno di  $160^\circ C$ , con moderata densità di potenza, per esempio  $100 \text{ mW/cm}^2$ , senza usare elevata pressione, per esempio superiore a 8 Torr, la deposizione condurrebbe ad uno strato intrinseco di silicio microcristallino ( $\mu c\text{-Si}$ ) meno desiderabile, invece del silicio amorfo idrogenato ( $a\text{-Si:H}$ ). Il procedimento di deposizione secondo l'invenzione è la prima dimostrazione dell'impiego con successo di tutti i precedenti parametri estremi simultaneamente.

#### Materiali di alimentazione alternativi

Sebbene il silano e l'idrogeno siano i materiali di alimentazione preferiti per ottenere i migliori risultati, vi sono molti materiali di alimentazione alternativi per realizzare leghe non drogata di  $a\text{-Si:H}$  e di  $a\text{-SiC:H}$  mediante scarica a bagliore per deposizione da vapore chimico (CVD) intensificata con plasma. L'idrogeno diluente può essere sostituito dal deuterio (D), il gas diluente essendo costituito da HD oppure  $D_2$ . I materiali di alimentazione alternativi per il silano ( $SiH_4$ ), in ag

*Ing. Giovanni Zanardo*  
*Roma 1972*

giunta a  $\text{SiH}_4$  oppure invece di  $\text{SiH}_4$ , possono essere espressi dalla seguente formula generale:



in cui Si rappresenta il silicio, H rappresenta idrogeno oppure deuterio, Y rappresenta un alogeno, per esempio fluoro (F), cloro (Cl), etc., N e M rappresentano dei numeri interi positivi, sotto la condizione che  $N \geq 1$  e  $2N+2-M \geq 0$ . Gli esempi della espressione di cui sopra comprendono silano ( $\text{SiH}_4$ ),  $N=1$ ,  $M=0$ , disilano ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ),  $N=2$ ,  $M=0$ ,  $\text{SiF}_4$  ( $N=1$ ,  $M=4$ ,  $Y=\text{fluoro}$ ),  $\text{SiHF}_3$  ( $N=1$ ,  $M=3$ ,  $Y=\text{fluoro}$ ),  $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  ( $N=2$ ,  $M=4$ ,  $Y=\text{cloro}$ ), tetrametil silano [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ], etc. Quando vengono usati alternativi materiali di alimentazione a base di Si, le condizioni di deposizione ottimali o preferite possono dover essere regolate.

Per la deposizione del carbonio silicio amorfo idrogenato ( $\alpha\text{-SiC:H}$ ), i materiali di alimentazione di carbonio alternativi sono effettivamente numerosi. In generale, la maggior parte degli idrocarburi tipici o dei composti idrogeno-alogeno-carbonio possono essere usati, per esempio  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CDCl}_3$ . Possono essere usati anche altri materiali di alimentazione carbonici che contengono legami carbonio-silicio incorporati, i qua

*Ing. Barzani & Ranardo*  
Roma s.p.a.

li possono essere espressi dalla formula  $CH_N(iH_3)_{4-N}$ , in cui N rappresenta un numero intero nell'intervallo fra 0 e 4, per esempio  $CH_3SiH_3$  (metilsilano o sililmetano),  $CH(SiH_3)_3$  (trisililmetano). L'idrogeno nel secondo composto ( $SiH_3$ ) nella formula precedente può essere sostituito da un alogeno, per esempio  $CH(SiF_3)_3$ . Quando un alternativo materiale di alimentazione carbonico viene usato in aggiunta oppure in sostituzione del metano ( $CH_4$ ), i parametri di deposizione, per esempio il rapporto di diluizione con  $H_2$  e la densità di potenza possono essere regolati in conformità. Nel procedimento secondo l'invenzione, le condizioni di deposizione di elevata pressione, bassa temperatura ed elevate concentrazioni dei diluenti sono applicate in modo da realizzare celle solari stabili con tensioni a circuito aperto elevate ( $V_{oc}$ ) ed elevati fattori di riempimento (FF).

(segue Tabella 9)

*Ing. Giovanni S. Zanardo*  
*Roma 1971*

Tabella 9 - Celle solari di carbonio silicio amorfo

Struttura del dispositivo	Condizioni di deposizione
CTO/p/i/n/ZnO/Ag	Temperatura del substrato fra 100 e 180°C
lo strato p è di a-SiC:H oppure di a-SiO:H	Rapporto di diluizione con H <sub>2</sub> maggiore di 100:1 (fino a 500:1)
spessore dello strato intrinseco di a-SiC:H da 900 a 1200 angstrom	Pressione della camera 8-20 Torr
circa 7 mA/cm <sup>2</sup> come cella frontale in celle a giunzioni triple	Densità di potenza RF 40-100 mW/cm <sup>2</sup>

Le celle solari di carbonio silicio amorfo idrogenato con oppure senza gradazione dell'interfaccia p/i possono essere fabbricate nel modo rappresentato nella Tabella 9.

Le celle solari a giunzione singola di silicio amorfo idrogenato aventi una struttura di vetro/testurizzato CTO/p-SiC/i-SiC/n-Si (spesso)/ZnO/metallo (Ag, Al oppure NiCr), con strati drogati amorfi, sono state fabbricate in conformità con le sopra esposte condizioni di deposizione. Le celle a giunzione singola prodotte in questa maniera presentano inaspettatamente risultati sorprendente buoni, come rappresentato nelle Tabelle 10 e 11. La elevata tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) e l'elevato fat

*Ing. Baranovič & Ranardo*  
*Roma s.p.a.*

tore di riempimento (FF) indicano che la qualità dello strato intrinseco (A-SiC:H) è eccellente anche quando l'intervallo di banda è superiore a 1,95 eV.

(segue Tabella 10)

*Eng. P. Bassani & Partners*  
*Roma spa*

Tabella 10 -Celle solari a singola giunzione con strati intrinseci di a-SiC:H

I.D. della cella	spessore $\lambda$	$V_{oc}$ (volt)	FF	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Efficienza ( $V_{oc} \times FF \times J_{sc}$ )	Commenti
A2351-2	~700-800	0.97	0.75	7.20	5.24	basso contenuto di carbonio
A2337-1	~900	1.00	0.74	7.40	5.48	
A3007-3	~1000	1.00	0.74	8.30	6.14	dalla cella co-deposta
A2351-1	900-1000	1.01	0.74	6.90	5.16	intervallo di banda da circa 1,9 eV
A3051-1	<800-900	1.02	0.72	6.20	4.55	
A2357-2	~900	1.03	0.73	5.40	4.06	cella sottile
A2357-3	~1000	1.03/1.04	0.72/0.73	5.80	4.51	elevati $V_{oc}$ e FF
A3008-3	~1000	1.04	0.70	5.40	3.93	intervallo di banda prossimo a 2,0 eV

*Ing. Barzani & Ranardo*  
Roma s.p.a.

**Tabella 11 - Prestazioni e stabilità di celle ad alta  $V_{oc}$  prodotte nelle condizioni di deposizione del procedimento**

I.D. della cella	Tipo dello strato $i$	Spessore dello strato $i$ $\lambda$	Esposizione alla luce (ore)	$V_{oc}$ (volt)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	Efficienza (%)	Commenti
A3007-2	a-Si:H senza tampone	~ 1000	0	0,96	8,7	0,724	6,06	$T_g = 150^\circ C$ , 8,5 torr
			1000	0,954	8,4	0,707 (0,69)	5,66	7% degradazione
A3008-1	a-Si:H senza tampone	800-1000	0	0,983	7,1	0,723	5,05	$T_g = 100^\circ C$ , forma una derivazione
			960	0,971	6,8	0,68	4,49	< 11% degradazione
A3007-3	cella di a-SiC:H	~ 1000	0	0,991	8,3	0,712	5,86	150°C, 8,5 torr
			1000	0,977	8,0	0,68	5,09	13% degradazione
A3008-2	a-Si:H con a-SiC:H tampone	800-1000	0	1,001	6,8	0,743	5,06	$T_g = 110^\circ C$ , forma una derivazione
			960	0,979	6,5	0,691	4,4	13% degradazione
A3011-3	cella spessa di a-Si:H	3300-3600	0	0,97	10,4	0,627	6,3(3)	$T_g = 110^\circ C$
			500	1,005	9,6(5)	0,58	5,6(2)	11-12% degradazione

Alcuni esempi delle condizioni di deposizione hanno condotto a dispositivi notevolmente perfezionati a singola giunzione di silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) e di carbonio silicio amorfo idrogenato (a-SiC:H), con elevate tensioni a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) ed eccellente stabilità sono rappresentati nella Tabella 12. I moduli solari nella Tabella 12 presentano quattro strati intrinseci, due a-Si:H e due a-SiC:H. Le celle solari nella Tabella 12 sono state prodotte mediante deposizione in scarica a bagliore a radio frequenza (RF) a 13,56 MHz, con un distanziamento degli elettrodi di 1,6 cm.

(segue Tabella 12)

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

Tabella 12 - Dispositivi a giunzione singola

Parametro di deposizione	a-Si:H A3007-2	a-Si:H A3112-3	a-SiC:H A3007-3	a-SiC:H A2357-3
Potenza (mW/cm <sup>2</sup> )	40	63	40	45
Temperatura su sidiaria (°C)	150	140	150	145
Pressione (Torr)	8,5	20	8,5	9
Rapporto di di- luizione con H <sub>2</sub>	139:1	250:1	100:1	87:1
Portate dei flus si di gas	1250 H <sub>2</sub> + 9,0 SiH <sub>4</sub>	2000 H <sub>2</sub> + 8,0 SiH <sub>4</sub>	1300 H <sub>2</sub> +9 SiH <sub>4</sub> +4 CH <sub>4</sub>	1300 H <sub>2</sub> + 7,5 SiH <sub>4</sub> + 7,5 CH <sub>4</sub>
Velocità di depo sizione (Å/sec.)	~0,7	~0,45	~0,6	~0,5
Spessore (Å)	~ 1000	~ 1400	~ 1000-1200	~ 900-1000
V <sub>oc</sub> (volt)	0,96	0,97	1,00(0,998)	1,04
FF	0,724	0,74	0,74	0,72
J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	8,7	9,2	8,3	5,9
Commenti	Condizioni standard	Maggiore pressione e maggio- re H <sub>2</sub>	Cella di a-SiC:H di massima stabilità	Massimo valore di V <sub>oc</sub> osser vato

La degradazione per la cella A2357-3 nella Tabella 12 è circa il 25% dopo 1000 ore di esposizione alla luce. In generale, una più bassa temperatura del substrato conduce a più elevate tensioni a

Ing. Giovanni Bernardi  
 Roma 1974

circuito aperto ( $V_{oc}$ ). Fintanto che la diluizione con idrogeno ( $H_2$ ) è sufficientemente elevata, la stabilità delle celle a bassa temperatura sembra essere molto buona.

Si può vedere da quel che precede che celle solari di silicio amorfo di eccellente qualità possono essere prodotte mediante deposizione da vapore chimico (CVD) in plasma da lega di silicio amorfo in condizioni di elevata pressione, elevata diluizione con idrogeno ( $H_2$ ) e basse temperature. Il procedimento secondo l'invenzione produce una deposizione CVD dal plasma (scarica a bagliore) di stabili materiali elettronici di elevata qualità, per esempio a-Si:H e relative leghe, nelle condizioni combinate di pressione da media ad alta (maggiore di 4 Torr, per esempio a 10 Torr), elevata diluizione con idrogeno dei materiali di alimentazione (per esempio superiore a 50:1) e temperatura relativamente bassa (per esempio da temperatura ambiente a  $150^\circ C$  o  $200^\circ C$ ). La speciale combinazione di parametri non è stata in precedenza implementata con successo.

Il procedimento secondo l'invenzione permette la fabbricazione di leghe di Si-C idrogenate amorfe con ampio intervallo di banda (a-SiC:H) di e

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

levata qualità elettronica per applicazioni di dispositivi (celle solari) con più elevate tensioni a circuito aperto ( $V_{oc}$ ), migliore fattore di riempimento (FF), minore degradazione sotto illuminazione e più elevato rendimento a lungo termine. In precedenza, non era stato possibile produrre celle solari a-SiC:H oppure a-SiH con elevate tensioni a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) superiori a 1,0 volt con un buon fattore di riempimento (superiore a 0,70) con il procedimento di scarica a bagliore.

Il procedimento di deposizione secondo l'invenzione può essere applicato alla deposizione di a-Si:H oppure altri materiali utilizzando una procedura di deposizione da vapore chimico intensificata con plasma. La presente invenzione copre la deposizione CVD con plasma diretta e remota di un qualsiasi materiale in condizioni simili a quelle precedentemente descritte. Se desiderato, i parametri di deposizione, come la densità di potenza o la polarizzazione elettrica, possono essere fatti variare. Il procedimento secondo l'invenzione è particolarmente utile per produrre pellicole, celle e moduli solari di a-Si:H e a-SiC:H. Eccellenti proprietà di trasporto sono ottenute con il procedimento secondo l'invenzione. La presenza di significative quantità di

*Ingeg. Romano & Sarnardo*  
*Roma*

radicali carbonici nelle leghe di carbonio silicio amorfo può impedire la formazione di microcristalliti anche nella condizione di elevatissima diluizione con idrogeno, che altrimenti può portare a silicio microcristallino ( $\mu$ c-Si). La aumentata diluizione con idrogeno può migliorare il materiale con ampio intervallo di banda a-SiC:H. Il procedimento inoltre fornisce una migliore copertura superficiale per mezzo dell'idrogeno durante la crescita, così da raggiungere una più elevata mobilità superficiale dei precursori di crescita ed una migliore possibilità di compensazione con l'idrogeno dei difetti. Il procedimento può anche fornire: una migliore microstruttura, una crescita più uniforme ed un minore bombardamento ionico sulla superficie di crescita. La combinazione di elevata diluizione con idrogeno, bassa temperatura ed alta pressione può anche produrre leghe di a-Si maggiormente stabili mediante la saturazione dei radicali di idrogeno sulla superficie di crescita della pellicola, per evitare così o ridurre la riconfigurazione mediante H dopo la deposizione in prossimità della temperatura ambiente. Convenientemente, le pellicole di a-SiC ad alta pressione aderiscono perfettamente ai substrati, diversamente dalle pellicole conven-

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

zionali fabbricate a minori pressioni ed a basse temperature. Ciò suggerisce una minore sollecitazione nella pellicola, una migliore qualità e stabilità della pellicola.

Le condizioni del procedimento possono comprendere una pressione più elevata (per esempio superiore a 10 Torr) ed una più elevata diluizione con  $H_2$  (per esempio superiore a 100:1) a temperature relativamente basse. La pressione può essere limitata dalla capacità di sostenere un plasma stabile. La densità di potenza di scarica (rf) può anche essere diversa da quella che si realizza nelle normali condizioni di deposizione (200-300°C, moderata diluizione con  $H_2$ , a basse pressioni, vale a dire fra 0,2 e 1,5 Torr). Una potenza più elevata può essere necessaria per sostenere il plasma alle pressioni superiori.

Dipendenza della stabilità della cella solare dalla temperatura del substrato e dalla diluizione con idrogeno

E' stato scoperto che la deposizione effettuata con il procedimento secondo l'invenzione a più basse temperature del substrato (inferiori a 250°C) migliora significativamente la tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) della cella solare. Inoltre,

*Ing. Giovanni Amaldi*  
*Roma*

quando la diluizione con idrogeno ( $H_2$ ) viene usata in combinazione con la più bassa temperatura del substrato, anche la stabilità della cella solare viene significativamente perfezionata. Viceversa, quando una più bassa temperatura del substrato viene usata senza la diluizione con idrogeno, la stabilità del dispositivo usualmente si deteriora.

La stabilità sia delle celle di SiC sia delle celle di Si è stata notevolmente perfezionata tramite la nuova deposizione a bassa temperatura diluita con idrogeno. Per celle prodotte alla temperatura di  $260^\circ C$  senza diluizione con idrogeno, l'elemento più importante che determina la velocità di degradazione è lo spessore dello strato intrinseco. Il secondo elemento più importante determinante è la natura dello strato di interfaccia p-i. La temperatura di deposizione dello strato intrinseco e la velocità di deposizione influenzano fortemente, comunque, la velocità di degradazione.

#### Collaudi

Celle solari con struttura p-i-n di a-Si:H a singola giunzione sono state prodotte a diverse temperature con vari livelli di diluizione con idrogeno ( $H_2$ ). La stabilità di questi dispositivi è stata valutata. Lo spessore dello strato intrinseco nei

*Ing. Bassano & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

dispositivi che può anche influenzare la stabilità è stato mantenuto approssimativamente costante (da 1700 Å a 2200 Å) per tutti i dispositivi usati nei collaudi.

La Tabella 13 riporta i parametri fotovoltaici per scelti dispositivi rappresentativi usati in questi collaudi prima e dopo un prolungato periodo di esposizione alla luce (519 ore con intensità di  $100 \text{ mW/cm}^2$ ).

(segue Tabella 13)

*Ing. P. Santoro & S. Santoro*  
*Roma s.p.a.*

Tabella 13 - Prestazioni di scelte celle di Si con elevata diluizione con H<sub>2</sub>, a bassa temperatura

Cella No.	Temperatura del substrato	Diluizione con H <sub>2</sub>	Spessore	ore	V <sub>∞</sub> (V)	J <sub>∞</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FP (%)	Eff. (%)
D-30607-1	210°C	10:1	1900 Å	0	0.886	13.40	70.7	8.39
				519	0.887	13.05	64.7	7.49 (89.3%*)
D30603-4	150°C	10:1	2200 Å	0	0.945	12.58	73.6	8.75
				519	0.938	12.14	65.4	7.45 (85.1%*)
D-30604-3	150°C	20:1	2000 Å	0	0.952	12.15	71.5	8.28
				519	0.973	11.49	66.1	7.39 (89.3%*)
D-30602-2	150°C	30:1	1800 Å	0	0.951	10.70	68.9	7.02
				519	0.983	10.24	64.5	6.49 (92.5%*)
D-30603-2	150°C	50:1	1700 Å	0	0.956	10.33	72.0	7.11
				519	0.986	9.99	66.2	6.52 (91.7%*)

\* Efficienze normalizzate delle celle al termine del periodo di esposizione alla luce.

*Eng. Barrano & Ranardo*  
*Roma s.p.a.*

Un certo numero di tendenze rispetto alla stabilità di dispositivi può essere trovato dalla Tabella 13. La stabilità può essere definita come l'efficienza normalizzata della cella dopo prolungata esposizione alla luce. In primo luogo, la stabilità del dispositivo migliora con l'aumentare della diluizione con idrogeno ( $H_2$ ) nella deposizione di a-Si:H quando il rapporto di diluizione con idrogeno è inferiore ad una certa soglia. Al disopra di questo valore di soglia, la stabilità diventa insensibile ad ulteriore incremento della diluizione con idrogeno. Questo valore di soglia, per esempio, è di circa 10:1 alla temperatura di 210°C e di circa 30:1 alla temperatura di 150°C.

La Figura 18 illustra la precedente tendenza riportando sul grafico le efficienze normalizzate delle celle come funzione del tempo di esposizione alla luce su una scala logaritmica per la serie dei dispositivi prodotti alla temperatura di 150°C con gradi variabili di diluizione con idrogeno ( $H_2$ ). E' anche evidente nella Figura 18 che la degradazione indotta dalla luce si satura molto più rapidamente nei dispositivi prodotti con diluizione con idrogeno (circa 100 ore) che non quelli prodotti senza diluizione con idrogeno (maggiore di 1000 ore).

*Eng. Giovanni S. Zanardi*  
*Roma 1974*

La seconda tendenza che si può trovare da questi collaudi è che, per un dato rapporto di diluizione con idrogeno, la stabilità del dispositivo si deteriora con il diminuire della temperatura del substrato. Ciò si vede chiaramente dalla Figura 19 nelle quale le efficienze normalizzate di due celle che sono state prodotte alla temperatura di 210°C e di 150°C, rispettivamente, ma con lo stesso rapporto di diluizione con idrogeno (10:1) sono rappresentate. Le efficienze normalizzate nella Figura 19 sono riportate sul grafico come funzione del tempo di esposizione logaritmico.

Combinando le due tendenze di cui sopra, si può concludere che, allo scopo di ottimizzare la tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) e la stabilità del dispositivo nello stesso tempo, una temperatura del substrato sufficientemente bassa dovrebbe essere impiegata insieme con un rapporto di diluizione con idrogeno sufficientemente elevato per la deposizione di celle solare basate su a-Si:H. Gli intervalli per la temperatura e per il rapporto di diluizione con idrogeno nel caso in cui le scoperte di cui sopra si applichino dovrebbero prevedere una temperatura compresa fra 80°C e 280°C ed un rapporto di diluizione con idrogeno fra 1:1 e 100:1.

*Ing. Barisani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

### Perfezionamenti

Vi sono molti importanti perfezionamenti nelle celle a giunzione singola ed a giunzioni multiple che sono risultati dall'impiego delle deposizioni di silicio, diluite con idrogeno, a bassa temperatura. Come rappresentato nella Figura 19, la degradazione delle celle prodotte con il procedimento secondo l'invenzione presenta una diversa dipendenza funzionale dal tempo. Dopo lunghi periodi di esposizione alla luce, l'efficienza varia in maniera sublineare quando riportata in un grafico in funzione del logaritmo del tempo. Inoltre, la dipendenza della velocità di degradazione dallo spessore dello strato intrinseco è molto ridotta, per cui, per spessori superiori a circa 3000 Å, la velocità di degradazione presenta una dipendenza molto ridotta dallo spessore dello strato intrinseco. L'incremento della diluizione migliora la stabilità, anche se in modo non lineare. Una più bassa velocità di crescita può comportare una migliore stabilità. Su misura che la temperatura di deposizione viene ridotta, la stabilità peggiora, mantenendo costante tutto il resto. Tuttavia, se, con il diminuire della temperatura, il grado di diluizione aumenta, allora sembra che la stabilità possa essere mantenuta.

*Ingeg. Giovanni Amadio*  
*Roma 1964*

Un confronto della velocità di degradazione delle celle a giunzione singola ed a giunzioni multiple prodotte mediante deposizione CVD dal plasma, con e senza diluizione con idrogeno, è valutato nella Tabella 14.

**Tabella 14 - Velocità di degradazione di celle a giunzione singola ed a giunzioni multiple**

Tipo	spessori $i_1/(i_2)$	Perdita in 1000 ore		
		$i_1$	$i_2$	complessivo
Si singolo (4000 Å), elevata temperatura, nessuna diluizione con H <sub>2</sub>	4000 Å	40%	-	40%
Si singolo (6000 Å), alta temperatura, nessuna diluizione con H <sub>2</sub>	6000 Å	60%	-	60%
Si singolo (4000 Å), bassa temperatura, diluizione con H <sub>2</sub>	4000°	27%	-	27%
Si singolo (6000 Å), bassa temperatura, diluizione con H <sub>2</sub>	6000 Å	35%	-	35%
Tandem Si/Si (700 Å/3300 Å), alta temperatura, nessuna diluizione con H <sub>2</sub>	700 Å/3300 Å	7%	33%	20%
Tandem Si/Si (800 Å/5200 Å), alta temperatura, nessuna diluizione con H <sub>2</sub>	800 Å/5200 Å	8%	52%	30%
Tandem Si/Si (700 Å/330 Å), bassa temperatura, diluizione con H <sub>2</sub>	700 Å/3300 Å	7%	23%	15%
Tandem Si/Si (800 Å/5200 Å), bassa temperatura, diluizione con H <sub>2</sub>	800 Å/5200 Å	8%	33%	20%

*Ing. Barzani & Zanardo*  
Roma s.p.a.

Germanio silicio amorfo

perfezionamenti nei dispositivi con il procedimento di deposizione secondo l'invenzione comprendono la ottimizzazione dei rapporti silano/idrogeno nella deposizione in scarica a bagliore, la incorporazione di germanio negli strati intrinseci intermedi e di fondo e più sottili strati intrinseci per la stabilità. Il procedimento di deposizione secondo l'invenzione produce un modulo di 900 cm<sup>2</sup> con una efficienza iniziale di conversione dell'11,35%. Dopo 1000 ore di esposizione alla luce, il modulo solare si stabilizzava con una efficienza approssimativamente del 9%.

Anche se sono state rappresentate e descritte forme di realizzazione della presente invenzione, deve essere sott'inteso che varie modificazioni e sostituzioni, come anche una ridisposizione delle parti, dei componenti e delle operazioni del procedimento possono essere apportate da coloro che sono esperti nel ramo senza con ciò allontanarsi dallo spirito originale e dall'ambito della presente invenzione.

UN MANDATARIO  
per se e per gli altri  
Antonio Talierno  
(N° d'iscr. 171)

*Talierno*



*Ing. Romano & Zanardi*  
*Roma spa*

RIVENDICAZIONI

RM95 A 000184

1. Procedimento comprendente le seguenti operazioni:

migliorare la stabilità di dispositivi comprendenti silicio amorfo mediante fabbricazione di almeno una porzione di detto silicio amorfo con una deposizione da vapore chimico intensificata con plasma ad alta pressione, a bassa temperatura;

detta temperatura essendo sostanzialmente inferiore a 250°C e sostanzialmente superiore a 80°C; e

detta pressione essendo di almeno 0,5 Torr.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui:

detto perfezionamento di detta stabilità consiste nel diminuire la degradazione indotta dalla luce; e

detti dispositivi sono scelti dal gruppo che comprende apparecchiature fotovoltaiche, celle solari, moduli solari, pannelli solari, tetti solari, finestre architettoniche e lastre di vetro aventi un rivestimento riflettente comprendente silicio amorfo.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui:

detti dispositivi comprendono dispositivi e-

*Ing. Barrano & Ranardo*  
*Roma s.p.a.*

lettronici scelti dal gruppo comprendente transisto  
ri ad effetto di campo a pellicola sottile, semicon  
duttori, diodi, televisioni, vesori per calcolatori,  
complessi ordinati con indirizzamento matriciale,  
complessi ordinati di sensori generatori di immagi  
ni, dispositivi di visualizzazione a cristalli li  
quidi a matrici attive, dispositivi formatori di im  
magini a raggi x per uso medicale, fotorecettori,  
fotocopiatori, esploratori ottici, macchine di fac  
simile, stampanti laser, sensori ottici e fotorive  
latori; e

detta operazione di perfezionamento di detta  
stabilità di detti dispositivi consiste nel diminui  
re la degradazione indotta dalla corrente.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1,  
in cui detta deposizione da vapore chimico intensi  
ficata con plasma comprende scarica a bagliore a ra  
dio frequenza, detta pressione essendo compresa fra  
circa 2 Torr e circa 50 Torr e detta temperatura è  
sostanzialmente inferiore a 220°C.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1,  
in cui detta deposizione da vapore chimico intensi  
ficata con plasma comprende una scarica a bagliore  
in corrente continua e detta pressione è inferiore  
a circa 20 Torr.

*Ing. Romano & Romano*  
*Roma*

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detta deposizione da vapore chimico intensificata con plasma comprende la deposizione di un materiale di alimentazione altamente diluito con un gas diluente scelto dal gruppo comprendente idrogeno, deuterio e loro combinazioni.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui il rapporto di diluizione fra detto gas diluente e detto materiale di alimentazione è compreso fra circa 10:1 e circa 10.000:1.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui detto materiale di alimentazione comprende almeno un membro del gruppo che consiste di: silano, disilano, tetrametil silano,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiHF}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_4$  e gas di deposizione rispondenti alla formula generale  $\text{Si}_N\text{H}_{2N+2-M}\text{Y}_M$ , in cui:

Si = silicio

H = idrogeno o deuterio

Y = un alogeno

N = numero intero positivo maggiore o uguale a 1

M = numero intero positivo; e

$2N+2-M \geq 0$ .

9. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui detti dispositivi comprendono carbonio sili-

*Ing. Barzani & Barzani*  
*Roma s.p.a.*

cio amorfo e detto materiale di alimentazione comprende uno o più membri scelti dal gruppo che consiste di: silano, metano, metilsilano, sililmetano, trisililmetano, acetilene, etilene, propano, butano, gas idrocarburici, gas alogenocarbonici e gas di deposizione rispondenti alla formula generale  $CH_N(SiH_3)_{4-N}$ , in cui N rappresenta un numero intero nell'intervallo fra 0 e 4.

10. Dispositivo prodotto in conformità con il procedimento della rivendicazione 1.

11. Procedimento consistente sostanzialmente nell'impedire la degradazione indotta dalla luce di una cella solare dopo l'esposizione alla luce di detta cella solare mediante deposizione di una regione attiva di silicio amorfo scelta dal gruppo che comprende uno strato intrinseco, una interfaccia p-i ed una interfaccia i-n, in detta cella solare, mediante scarica a bagliore, ad una temperatura e ad una pressione sufficienti per provocare la saturazione della degradazione di detta regione indotta dalla luce dopo un prestabilito tempo di saturazione di esposizione alla luce.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, consistente sostanzialmente nel prevenire la degradazione di detta cella solare indotta dalla luce

*Ingr. Barbanò & Zanardi*  
*Roma s.p.a.*

dopo 100-200 ore di esposizione alla luce, facendo in modo che la saturazione indotta dalla luce si verifichi dopo un tempo di saturazione di circa 100-200 ore di esposizione alla luce solare naturale o simulata.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui detta cella solare comprende una cella solare a giunzione singola e detta regione di silicio amorfo si degrada sostanzialmente nella misura inferiore al 15% per 1.000 angstrom di spessore prima di detto tempo di saturazione.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 13, in cui detta regione di silicio amorfo si degrada per meno di circa 10% per 1.000 angstrom di spessore prima di detto tempo di saturazione.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui detta cella solare comprende una cella solare a singola giunzione;

detta regione comprende carbonio silicio amorfo; e

detta regione si degrada sostanzialmente per meno del 55% per 1.500 angstrom di spessore prima di detto tempo di saturazione.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 15, in cui detta regione di carbonio silicio amorfo

*Ing. Bazzano & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

si degrada da circa 5% a circa 30% per 1.500 angstrom di spessore prima di detto tempo di saturazione.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui detta scarica a bagliore comprende una scarica a bagliore in corrente continua ad una temperatura compresa fra circa 80°C e circa 220°C ad una pressione compresa fra circa 0,1 Torr e circa 10 Torr.

18. Procedimento secondo la rivendicazione 17, in cui detta scarica a bagliore consiste nel diluire un materiale di alimentazione con un diluente scelto dal gruppo che comprende idrogeno, deuterio e loro combinazioni, detto materiale di alimentazione essendo diluito con un rapporto fra il diluente ed il materiale di alimentazione compreso fra circa 10:1 e circa 200:1 e detto materiale di alimentazione comprende almeno un membro del gruppo che consiste di silano, disilano, tetrametil silano,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiHF}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_4$  e gas di deposizione rispondenti alla formula generale  $\text{Si}_N\text{H}_{2N+2-M}\text{Y}_M$ , in cui:

Si = silicio

H = idrogeno o deuterio

Y = un alogeno

N = numero intero positivo maggiore o uguale a 1

*Ing. Bramanti & Bramanti*  
*Genova*

M = numero intero positivo; e

$$2N+2-M \geq 0.$$

19. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui detta scarica a bagliore comprende una scarica a bagliore a radio frequenza ad una temperatura compresa fra circa 80°C e circa 220°C e con una pressione compresa fra circa 1 Torr e circa 50 Torr.

20. Procedimento secondo la rivendicazione 19, in cui:

detti dispositivi comprendono carbonio silicio amorfo;

detta scarica a bagliore a radio frequenza prevede la diluizione di un materiale di alimentazione con un diluente scelto dal gruppo che comprende idrogeno, deuterio e loro combinazioni, detto materiale di alimentazione essendo diluito con un rapporto fra il diluente ed il materiale di alimentazione compreso fra circa 20:1 e circa 10.000:1; e

detto materiale di alimentazione comprende uno o più membri scelti dal gruppo che comprende silano, metano, metilsilano, sililmetano, trisililmetano, acetilene, etilene, propano, butano, gas idrocarbureici, gas alogenocarbonici, gas di deposizione rispondenti alla formula generale  $CH_N(SiH_3)_{4-N}$ , in

*Ing. Barrano & Ranaldo*  
*Roma s.p.a.*

cui N rappresenta un numero intero nell'intervallo fra 0 e 4.

21. Procedimento consistente nel produrre una cella solare avente una tensione a circuito aperto superiore a 0,9 volt ed un fattore di riempimento superiore a 0,7.

22. Procedimento secondo la rivendicazione 21, consistente nel produrre una cella solare avente una tensione a circuito aperto superiore a 1,0 volt mediante deposizione da una scarica a bagliore di una regione attiva comprendente silicio amorfo oppure carbonio silicio amorfo.

23. Procedimento secondo la rivendicazione 22, in cui detta deposizione mediante scarica a bagliore comprende una scarica a bagliore a radio frequenza ad una temperatura compresa fra più di circa 80°C e circa 220°C, ad una pressione compresa fra circa 2 Torr e circa 20 Torr.

24. Procedimento secondo la rivendicazione 21, consistente nel produrre una cella solare avente una efficienza di conversione superiore al 9% mediante scarica a bagliore in corrente continua di una regione attiva che comprende un composto idrogenato scelto dal gruppo consistente di silicio amorfo, carbonio silicio amorfo e germanio silicio amorfo.

*Ing. Romano's Leonardo*  
*Roma optica*

fo.

25. Procedimento secondo la rivendicazione 24, in cui detta scarica a bagliore in corrente continua si verifica ad una temperatura compresa fra più di circa 80°C e circa 220°C e ad una pressione compresa fra circa 0,1 Torr e circa 10 Torr.

26. Procedimento secondo la rivendicazione 21, consistente nel produrre una cella solare avente una efficienza di conversione superiore all'11%.

27. Procedimento comprendente le seguenti operazioni:

fabbricare una cella solare mediante deposizione di uno strato attivo attraverso deposizione dal plasma di un gas di deposizione diluito con un gas diluente ad una temperatura, ad una pressione e con un rapporto di diluizione per la deposizione sufficienti per produrre una cella solare con singola giunzione avente una tensione a circuito aperto superiore a 0,9 volt ed un fattore di riempimento superiore a 0,7;

detta temperatura essendo sostanzialmente inferiore a 250°C e sostanzialmente superiore a 80°C; e

detta pressione essendo di almeno 0,5 Torr.

28. Procedimento secondo la rivendicazione 27, in cui:

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

detta cella solare presenta un intervallo di banda ottico largo superiore a 1,8 eV; e

detta deposizione dal plasma comprende una scarica a bagliore scelta dal gruppo che consiste di una scarica a bagliore in corrente continua catodica, una scarica a bagliore in corrente continua anodica, una scarica a bagliore a radio frequenza, una scarica a bagliore a frequenza molto elevata (VHF), una scarica a bagliore in corrente alternata e deposizione mediante microonde.

29. Procedimento secondo la rivendicazione 27, in cui:

detta temperatura di deposizione è compresa fra circa 80°C e circa 220°C;

detta pressione è compresa fra circa 0,1 Torr e circa 10 Torr; e

detto rapporto di diluizione è compreso fra circa 10:1 e circa 200:1.

30. Procedimento secondo la rivendicazione 27, in cui:

detta temperatura di deposizione dal plasma è compresa fra circa 120°C e circa 180°C;

detta pressione è compresa fra circa 2 Torr e circa 50 Torr; e

detto rapporto di diluizione è compreso fra

*Ing. Barboni & Zanardi*  
*Roma 4/1968*

circa 20:1 e circa 1.000:1.

31. Procedimento secondo la rivendicazione 27, in cui detto strato comprende germanio silicio amorfo idrogenato.

32. Procedimento secondo la rivendicazione 27, in cui:

detto strato comprende carbonio silicio amorfo idrogenato;

detto diluente viene scelto dal gruppo che comprende idrogeno, deuterio e loro combinazioni; e

detto gas di deposizione comprende un materiale di alimentazione scelto fra almeno un membro del gruppo consistente di silano, disilano, tetrametilsilano,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiHF}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_4$  e gas di deposizione rispondenti alla formula generale  $\text{Si}_N\text{H}_{2N+2-M}^Y\text{M}$  in cui:

Si = silicio

H = idrogeno o deuterio

Y = un alogeno

N = numero intero positivo superiore o uguale a 1

M = numero intero positivo; e

$2N+2-M \geq 0$ .

33. Procedimento secondo la rivendicazione 27, in cui:

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

detto strato comprende silicio amorfo idrogenato;

detto diluente viene scelto dal gruppo che consiste di idrogeno, deuterio e loro combinazioni; e

detto gas di deposizione comprende un gruppo di materiali di alimentazione consistente di silano, metano, metilsilano, sililmetano, trisililmetano, a cetilene, etilene, propano, butano, gas idrocarburi ci, gas alogenocarbonici e gas di deposizione rispondenti alla formula generale  $CH_N(SiH_3)_{4-N}$ , in cui N rappresenta un numero intero nell'intervallo fra 0 e 4.

34. Procedimento secondo la rivendicazione 27, comprendente la formazione di almeno una giunzione operativamente associata a detto strato, detta giunzione essendo scelta dal gruppo che consiste di una giunzione a semiconduttore, una giunzione p-i-n, una giunzione n-i-p, una giunzione in tandem, una giunzione singola, una giunzione doppia, una giunzione tripla, una giunzione multipla, una etero giunzione, una giunzione di ricombinazione, una giunzione rettificatrice, una giunzione a tunnel ed una giunzione di barriera che comprende una barriera Schottky.

35. Procedimento secondo la rivendicazione

*Ing. Giovanni Zanardi*  
Roma 4/1/68

27, in cui detto gas di deposizione comprende silano e detto gas diluente comprende idrogeno.

36. Procedimento secondo la rivendicazione 27, consistente nel migliorare la stabilità di detta cella solare riducendo sostanzialmente alminimo la degradazione di detta cella solare indotta dalla luce dopo un periodo di saturazione di esposizione alla luce mediante incremento del rapporto di diluizione fino ad un valore di soglia corrispondente a detta temperatura di deposizione.

37. Procedimento secondo la rivendicazione 36, in cui detto periodo di saturazione è compreso fra circa 100 ore e circa 200 ore, detto valore di soglia è di circa 10:1 e detta temperatura di deposizione è di circa 210°C.

38. Procedimento secondo la rivendicazione 36, in cui detto periodo di saturazione è compreso fra circa 100 ore e circa 200 ore, detto valore di soglia è di circa 30:1 e detta temperatura di deposizione è di circa 150°C.

39. Procedimento secondo la rivendicazione 36, in cui detta pressione e la potenza di detta deposizione dal plasma sono relativamente basse.

40. Procedimento secondo la rivendicazione 36, consistente nel diminuire la velocità di accreg

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

scimento di detto strato attivo.

41. Cella solare fabbricata con il procedimento secondo la rivendicazione 36.

42. Cella solare avente una regione comprendente silicio amorfo ed avente una tensione a circuito aperto superiore a 0,9 volt ed un fattore di riempimento superiore a 0,7.

43. Cella solare secondo la rivendicazione 42, avente una efficienza di conversione superiore al 9% ed un intervallo di banda ottico superiore a circa 1,8 eV.

44. Cella solare secondo la rivendicazione 42, avente una efficienza di conversione superiore all'11%.

45. Cella solare secondo la rivendicazione 42, in cui:

detta regione comprende uno strato attivo;

detta cella solare comprende almeno una giunzione operativamente collegata a detto strato attivo; e

detta giunzione essendo scelta dal gruppo che comprende una giunzione a semiconduttore, una giunzione p-i-n, una giunzione n-i-p, una giunzione in tandem, una giunzione singola, una giunzione doppia, una giunzione tripla, una giunzione multipla,

*Ingr. Romano & Amadeo*  
*Roma 4/1968*

una eterogiunzione, una giunzione di ricombinazione, una giunzione rettificatrice, una giunzione a tunnel ed una giunzione di barriera che comprende una barriera Schottky.

46. Cella solare secondo la rivendicazione 45, in cui detta regione viene scelta dal gruppo che comprende uno strato intrinseco, una interfaccia p-i ed una interfaccia i-n.

47. Cella solare secondo la rivendicazione 42, in cui detto silicio amorfo viene scelto dal gruppo che comprende silicio amorfo idrogenato, carbonio silicio amorfo idrogenato e germanio silicio amorfo idrogenato.

48. Cella solare secondo la rivendicazione 42, in cui detta regione comprende una regione saturata esposta alla luce.

49. Cella solare secondo la rivendicazione 48, in cui detta regione comprende ulteriormente uno strato stabile in cui la degradazione indotta dalla luce viene sostanzialmente evitata dopo la esposizione alla luce per un periodo di tempo prestabilito.

50. Cella solare comprendente una regione contenente silicio amorfo rapidamente saturabile alla luce per prevenire sostanzialmente la degradazio

*Ing. Barzani & Zanardo*  
*Roma s.p.a.*

ne di detta cella solare indotta dalla luce dopo che detta cella solare è stata esposta alla luce per un periodo di tempo inferiore a 1.500 ore.

51. Cella solare secondo la rivendicazione 50, in cui detto periodo di tempo è compreso fra circa 100 ore e circa 500 ore.

52. Cella solare secondo la rivendicazione 51, in cui detta regione comprende una regione saturata esposta alla luce.

53. Cella solare secondo la rivendicazione 50, in cui detta regione contenente silicio comprende uno strato attivo scelto dal gruppo che consiste di silicio amorfo idrogenato, carbonio silicio amorfo idrogenato e germanio silicio amorfo idrogenato.

54. Cella solare secondo la rivendicazione 50, in cui detta regione comprende uno strato intrinseco.

55. Cella solare secondo la rivendicazione 50, in cui detta regione comprende una interfaccia p-i.

56. Cella solare secondo la rivendicazione 50, in cui detta regione comprende una regione ad alta tensione avente una tensione a circuito aperto superiore a 0,9 volt ed un fattore di riempimento superiore a 0,7.

*Ing. Romano S. Amadio*  
Roma 1974

57. Cella solare secondo la rivendicazione 56, in cui detta regione ad alta tensione presenta una tensione a circuito aperto superiore ad 1 volt.

58. Cella solare secondo la rivendicazione 56, in cui detta regione ad alta tensione presenta una efficienza di conversione superiore al 9%.

59. Cella solare secondo la rivendicazione 56, in cui detta regione presenta una efficienza di conversione superiore all'11%.

60. Cella solare secondo la rivendicazione 56, con un intervallo di banda ottico superiore a 1,8 eV.

---

Roma, 24 MAR. 1995

p.p. AMOCO/ENRON SOLAR

ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

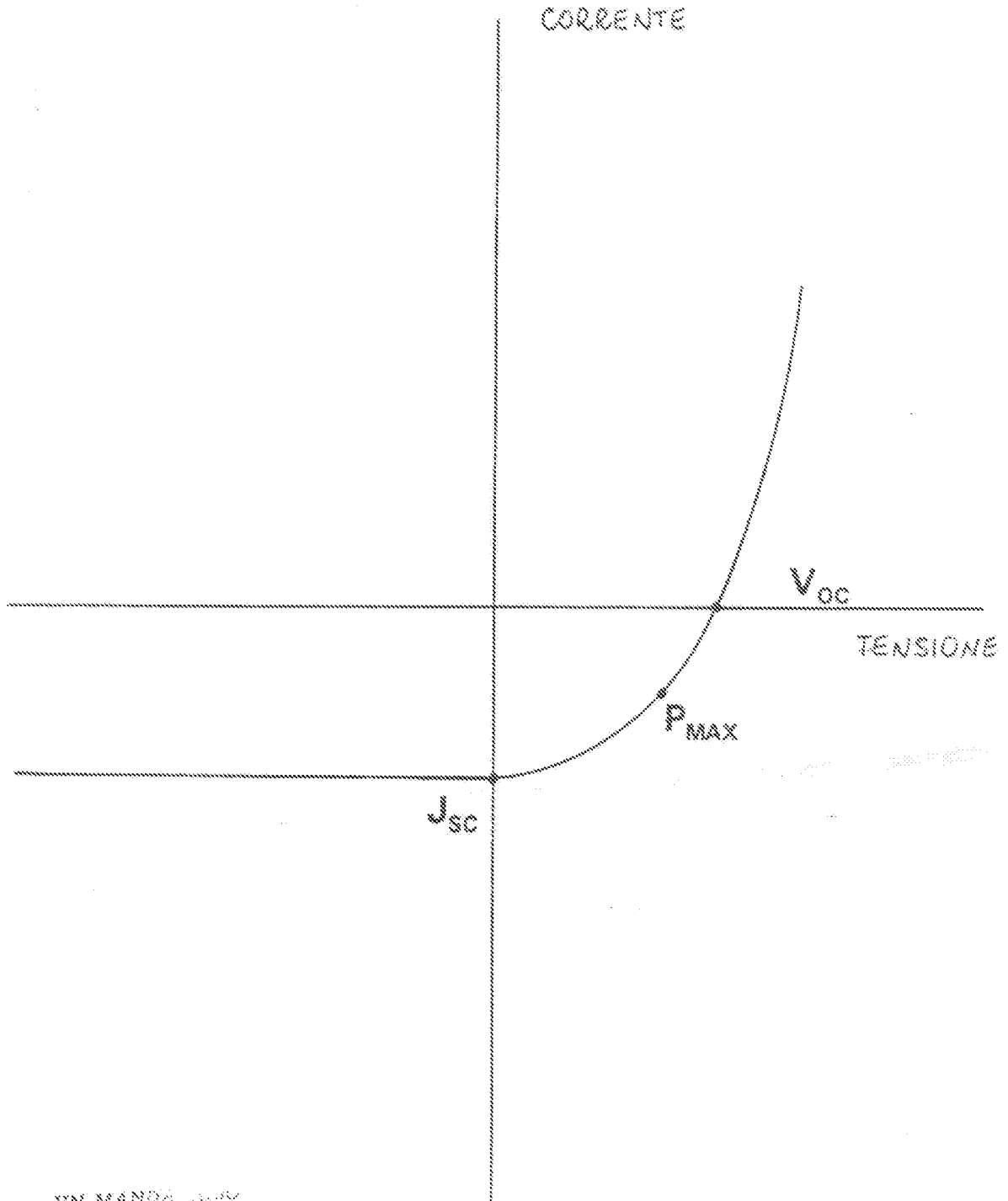
UN MANDATARIO  
per se e per gli altri  
Antonio Taliercio  
(N° d'iscr. 171)

*Taliercio*

TA/cc/ec 14409



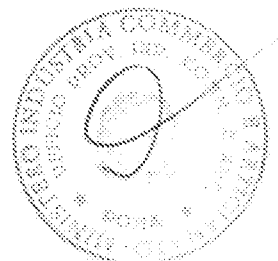
*Ing. Barzano' & Zanardo  
Roma S.p.A.*



UN MANDATO  
per se e per gli altri  
Antonio Taliercio  
(N° d'incar. 171)

*Taliercio*

Fig. 1



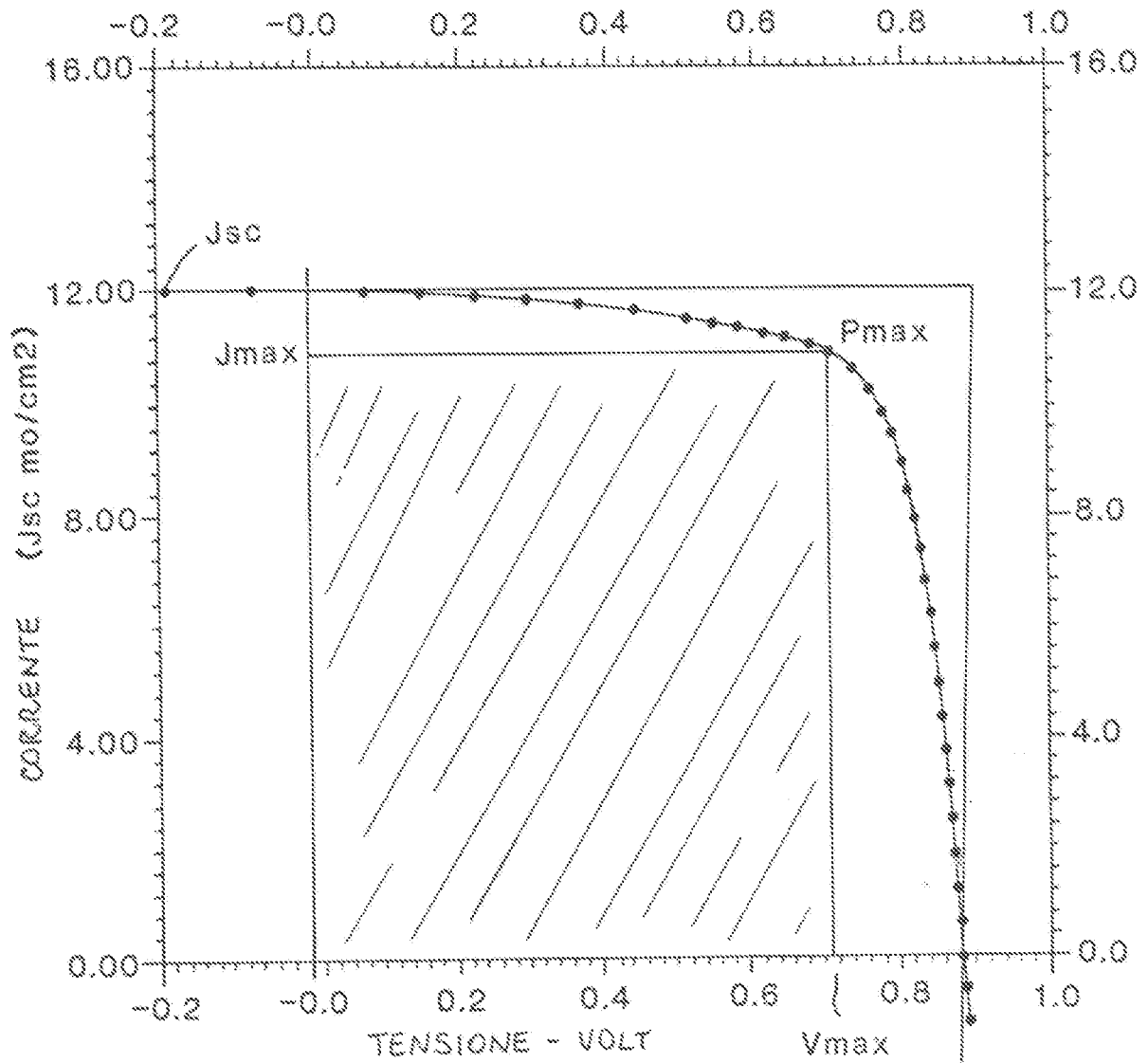


Fig. 2

UN MANDATARIO  
per se e per gli altri  
Antonio Tallero  
(N° d'iscr. 171)

*Tallero*

p.p.: AMOCO/ENRON SOLAR  
ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

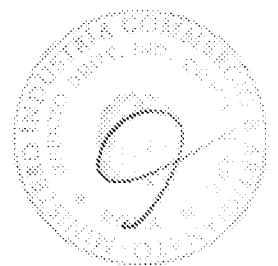
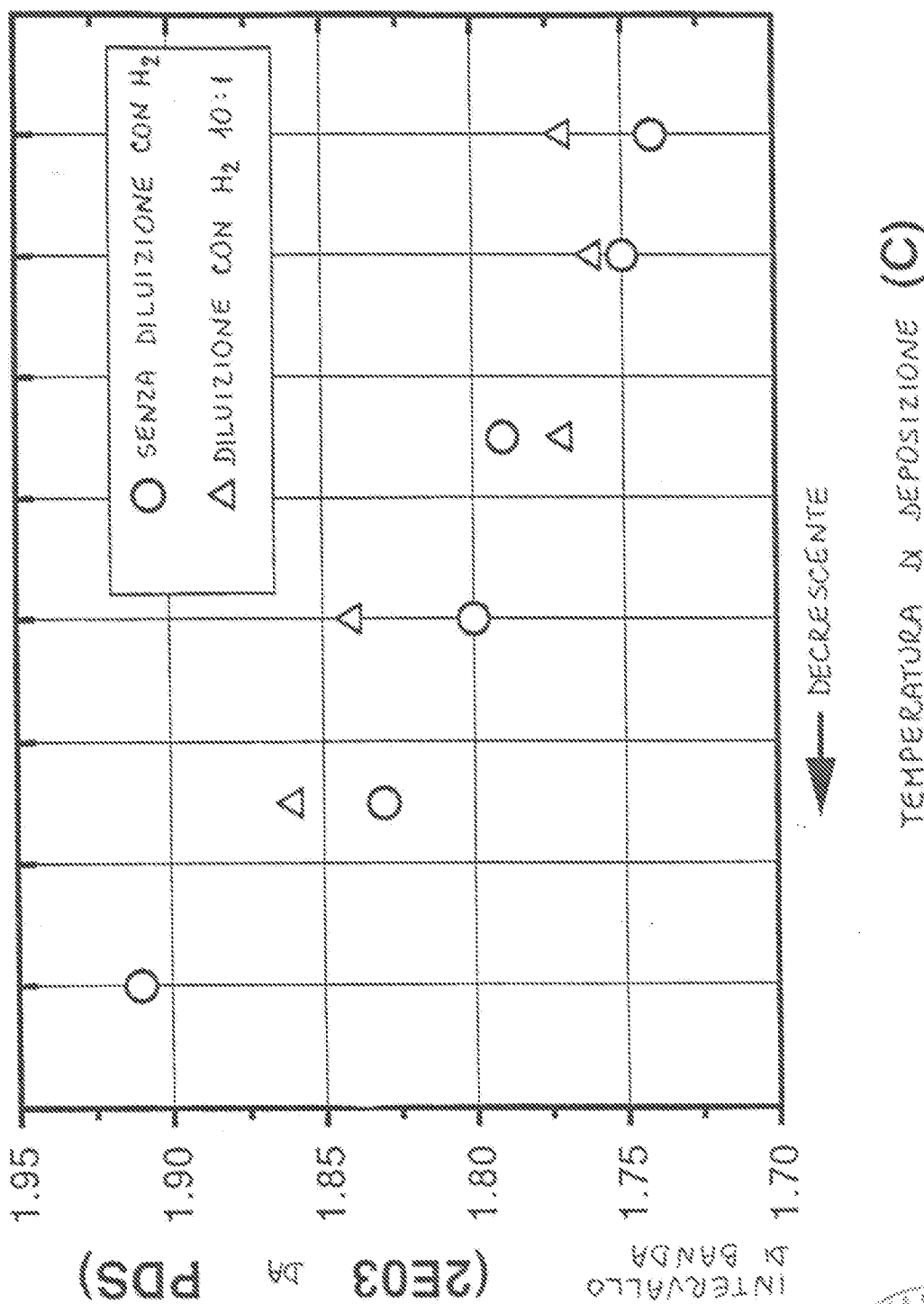


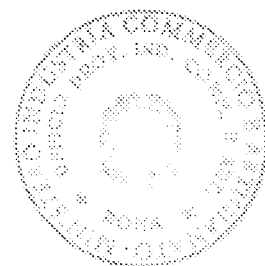
Fig. 3



D.p.: ANOCO/ENRON SOLAR  
 ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

UN MANDATARIO  
 per se e per gli altri  
 Antonio Tallero  
 N° d'iscr. 1711

*Tallero*



4/20

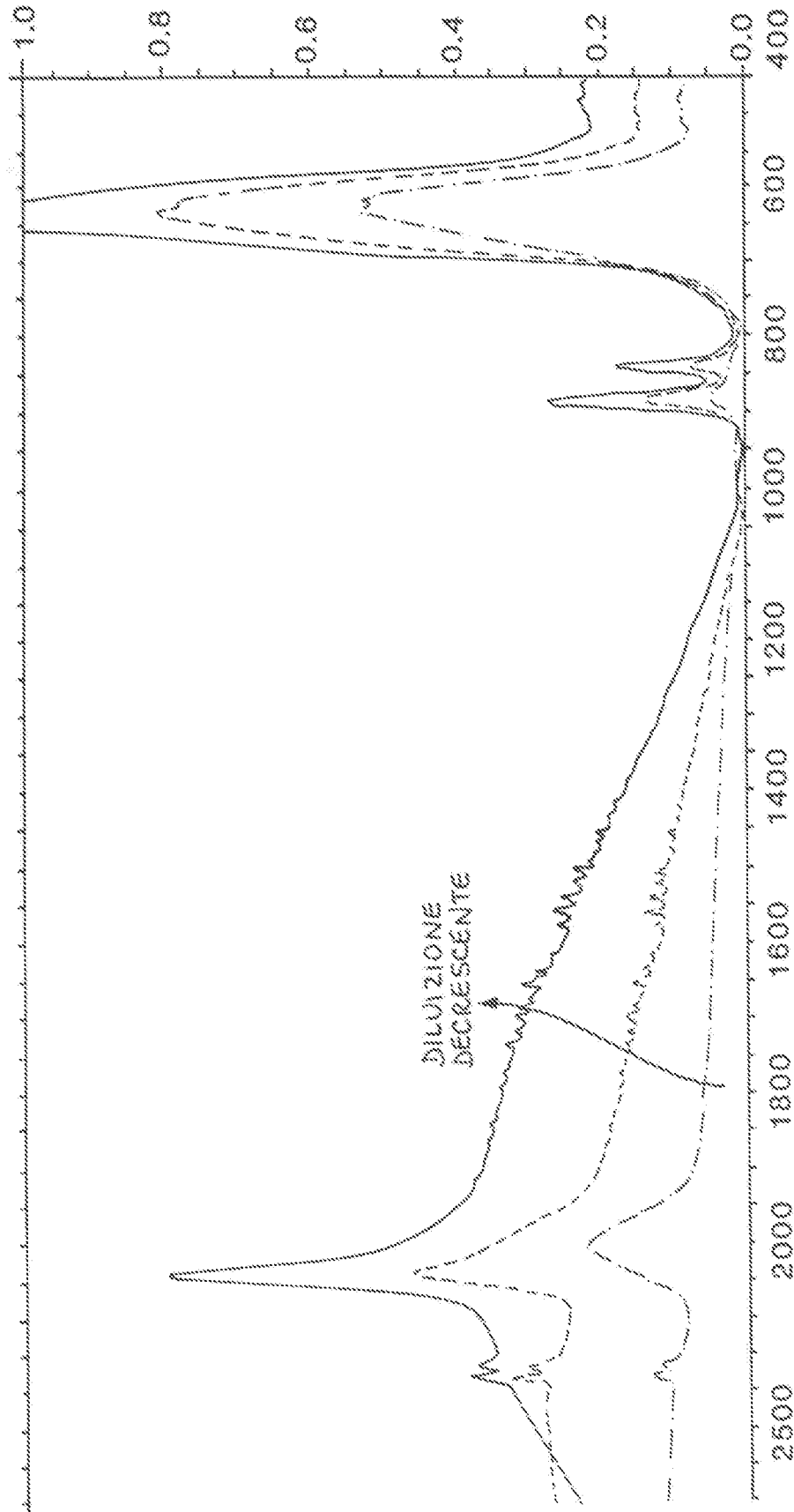


Fig. 4

p.p.: AMOCO/ENRON SOLAR  
ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

UN MANDA ANGI  
per se e per gli altri  
Antonio Toliercio  
(N. d'iscr. 121)

*Toliercio*

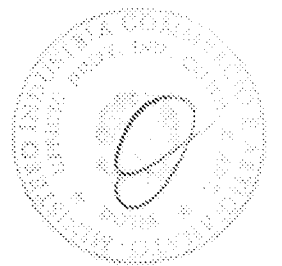


Fig. 5

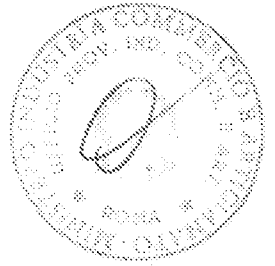
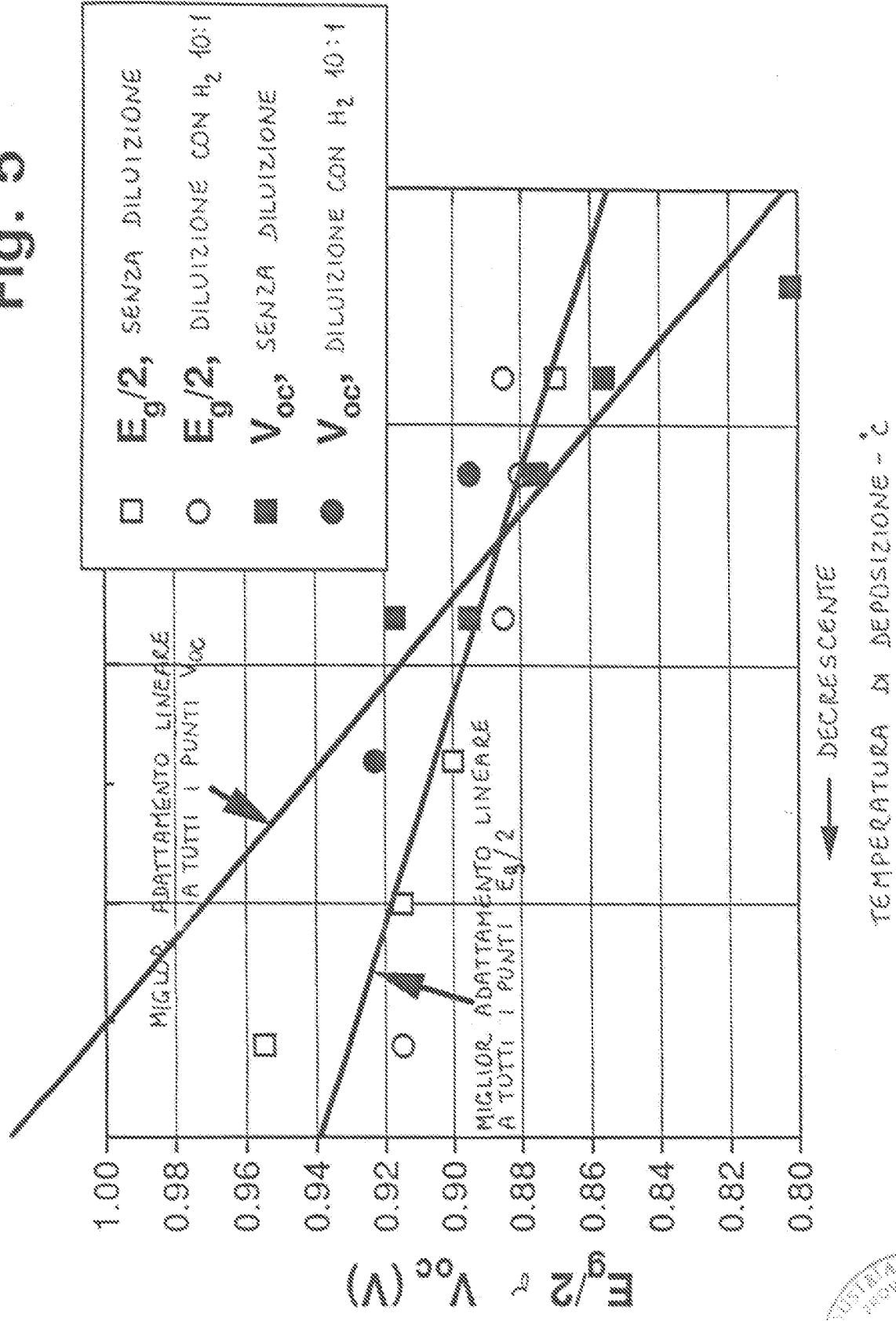
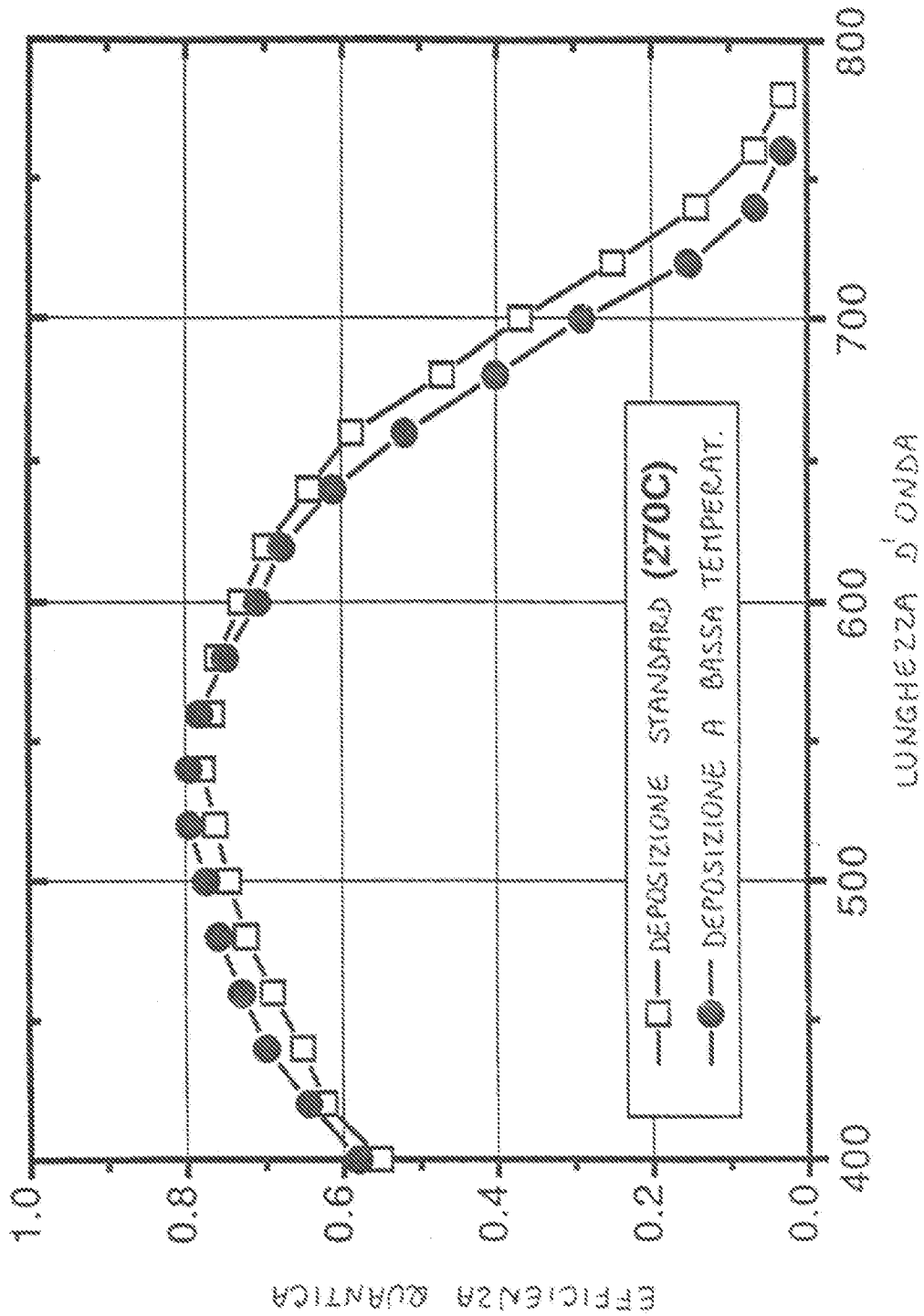
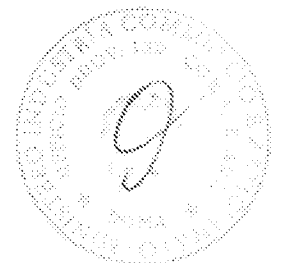


Fig. 6



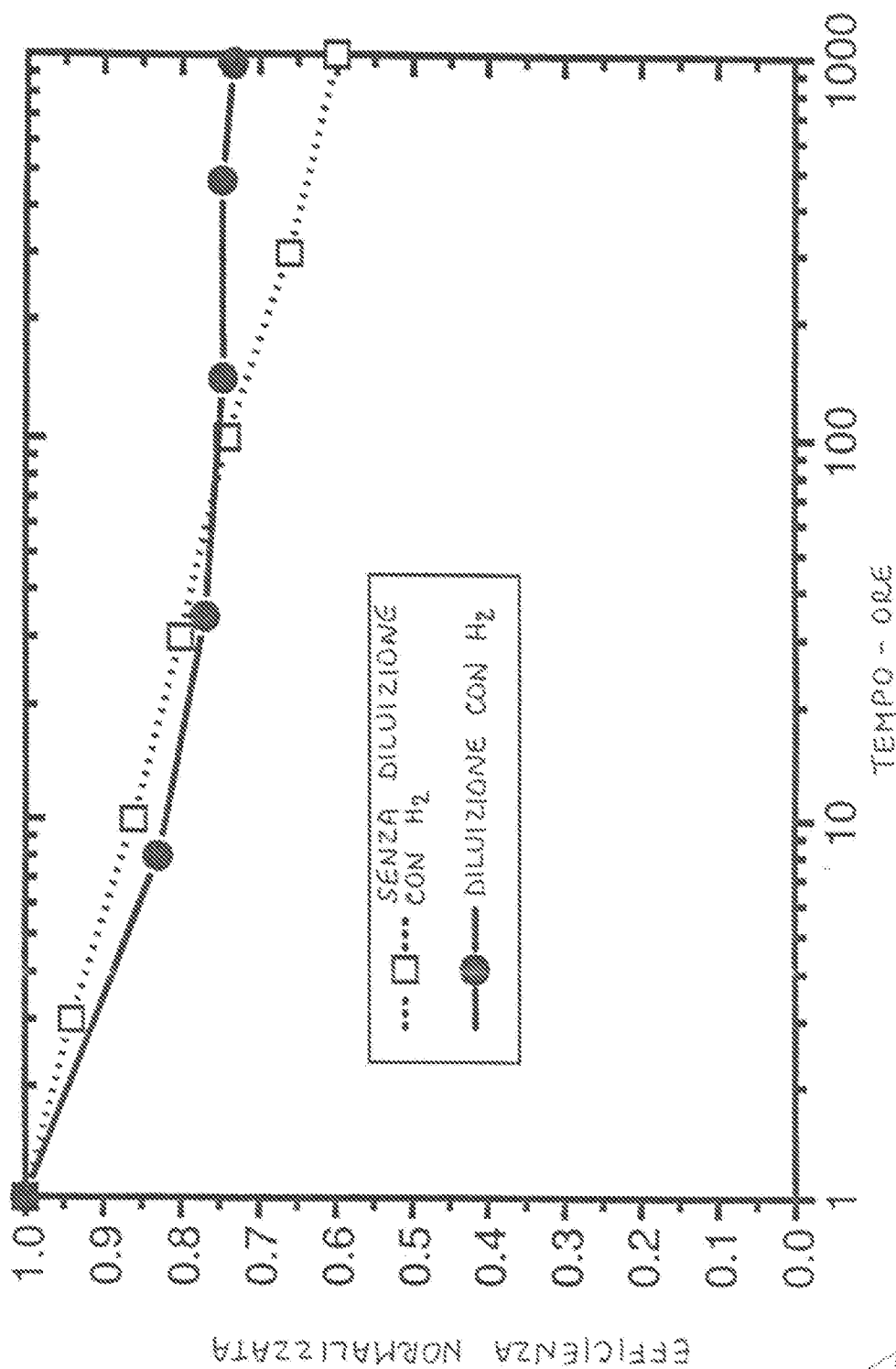
UN MANDATARIO  
 per me e per gli altri  
 Antonio Tallero  
 (N. d'acq. 81)

*Tallero*



7/20

Fig. 7



p.p.: AMOCO/ENRON SOLAR  
 ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

UN MANDATARIO  
 per se e per gli altri  
 Antonio Tekericio  
 (Inq. d'iscr. 771)

*Faliero*

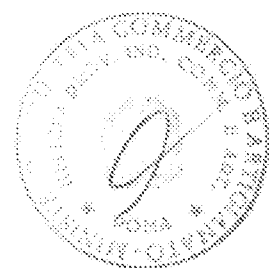
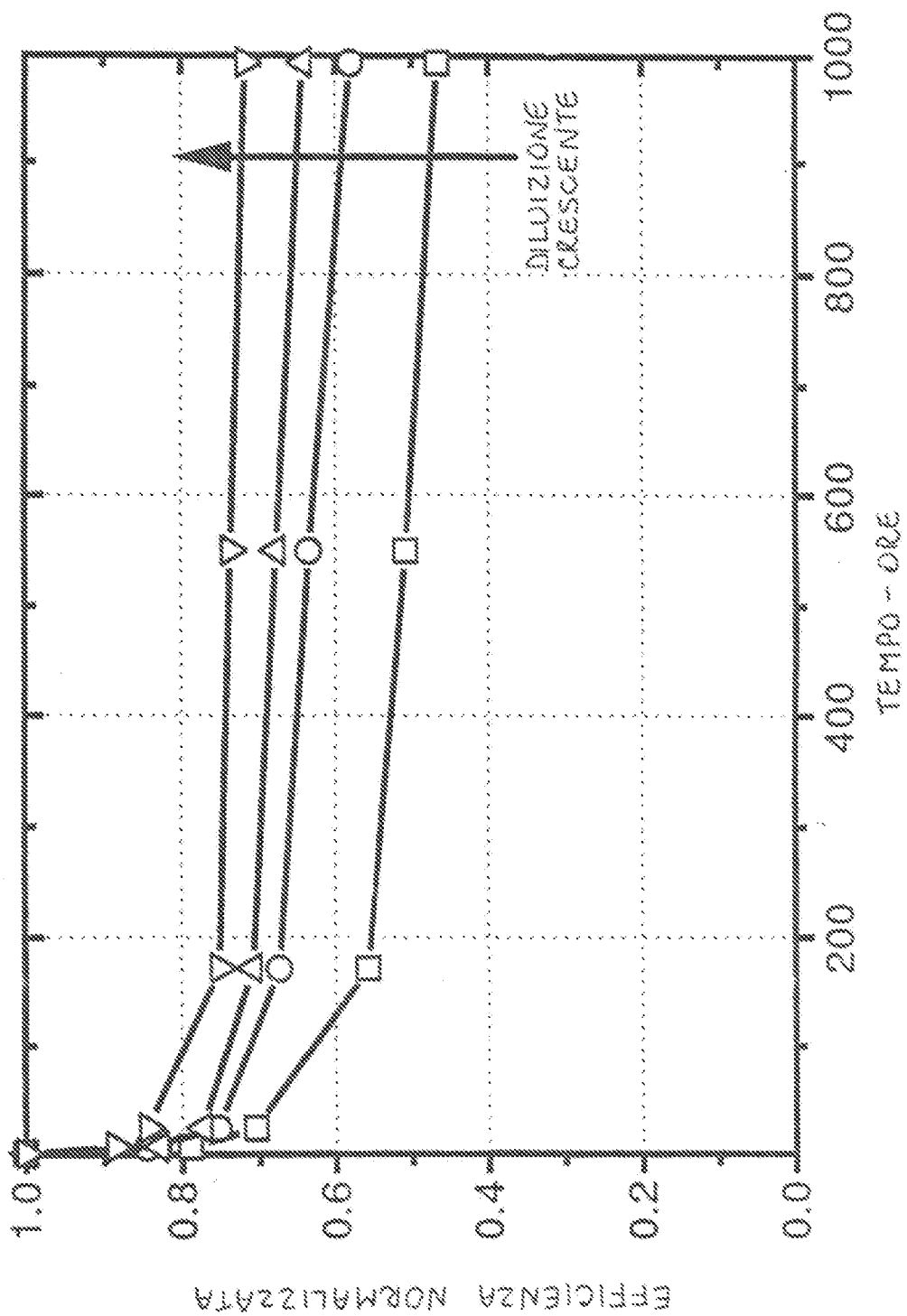
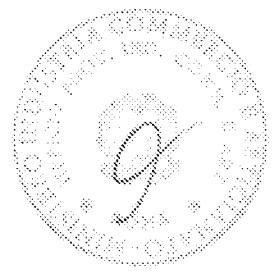


Fig. 8



D.p.: AMOCO/ENRON SOLAR  
 ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

UN MANDA.....  
 per se e per gli altri  
 Antonio Tallero  
 (N° d'isc. 171)  
*Tallero*



9/20

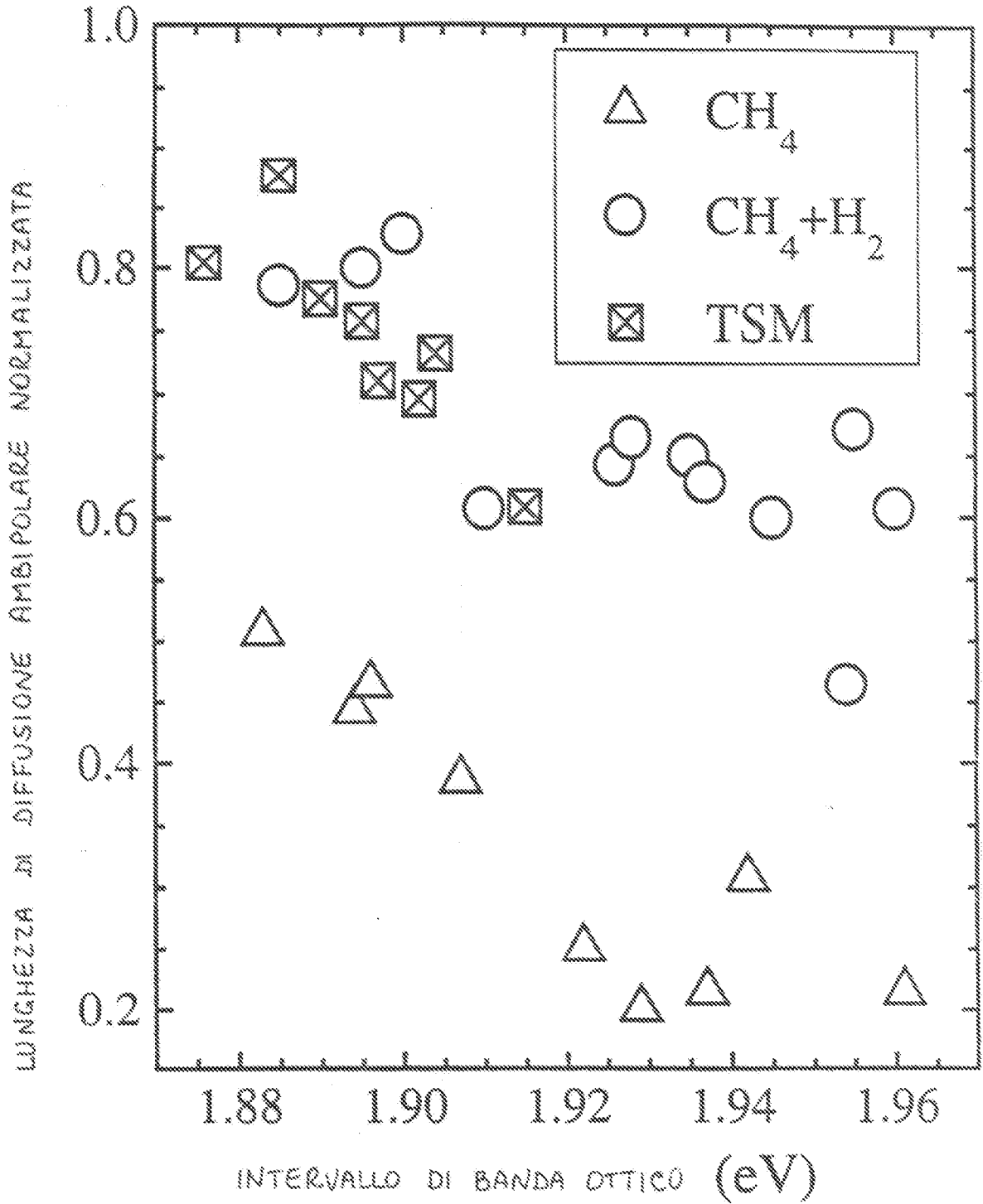
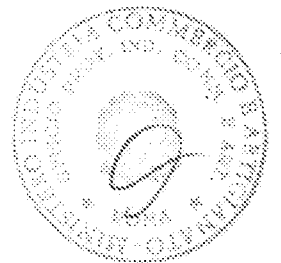


Fig. 9

UN MANDATARIO  
per se e per gli altri  
Antonio Tabernio  
(N° d'iscr. 173)



D.P.: ANOCO/ENRON SOLAR  
ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

*Tabernio*

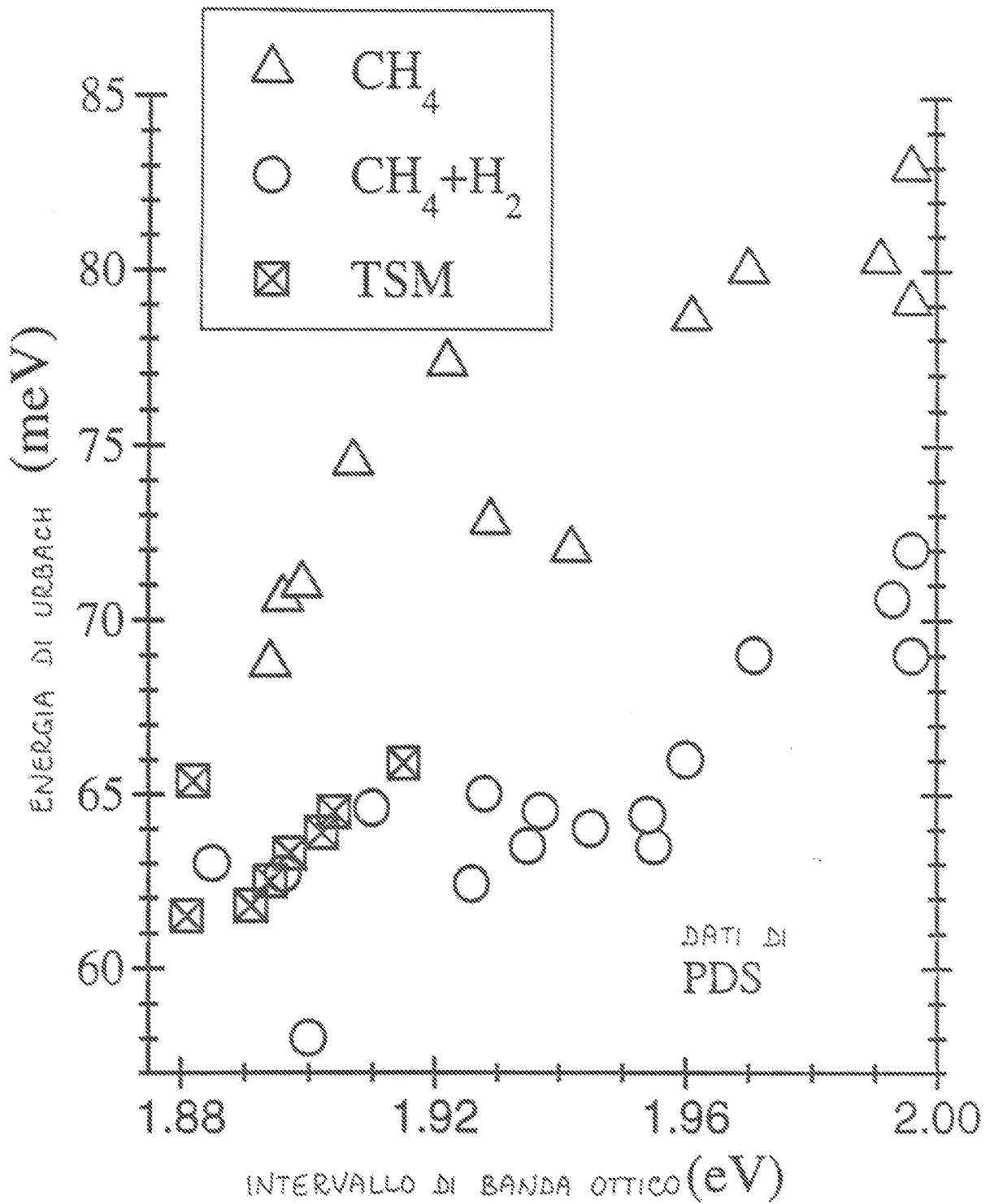
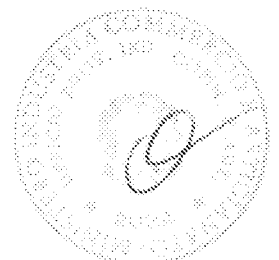


Fig. 10

p.p.: AMOCO/ENRON SOLAR  
 ING. BARZANO<sup>1</sup> & ZANARDO ROMA S.p.A.

IN MANDATARIO  
 P. C. e per gli altri  
 Antonio Tolero  
 n. 1100/334  
*Tolero*



11/20

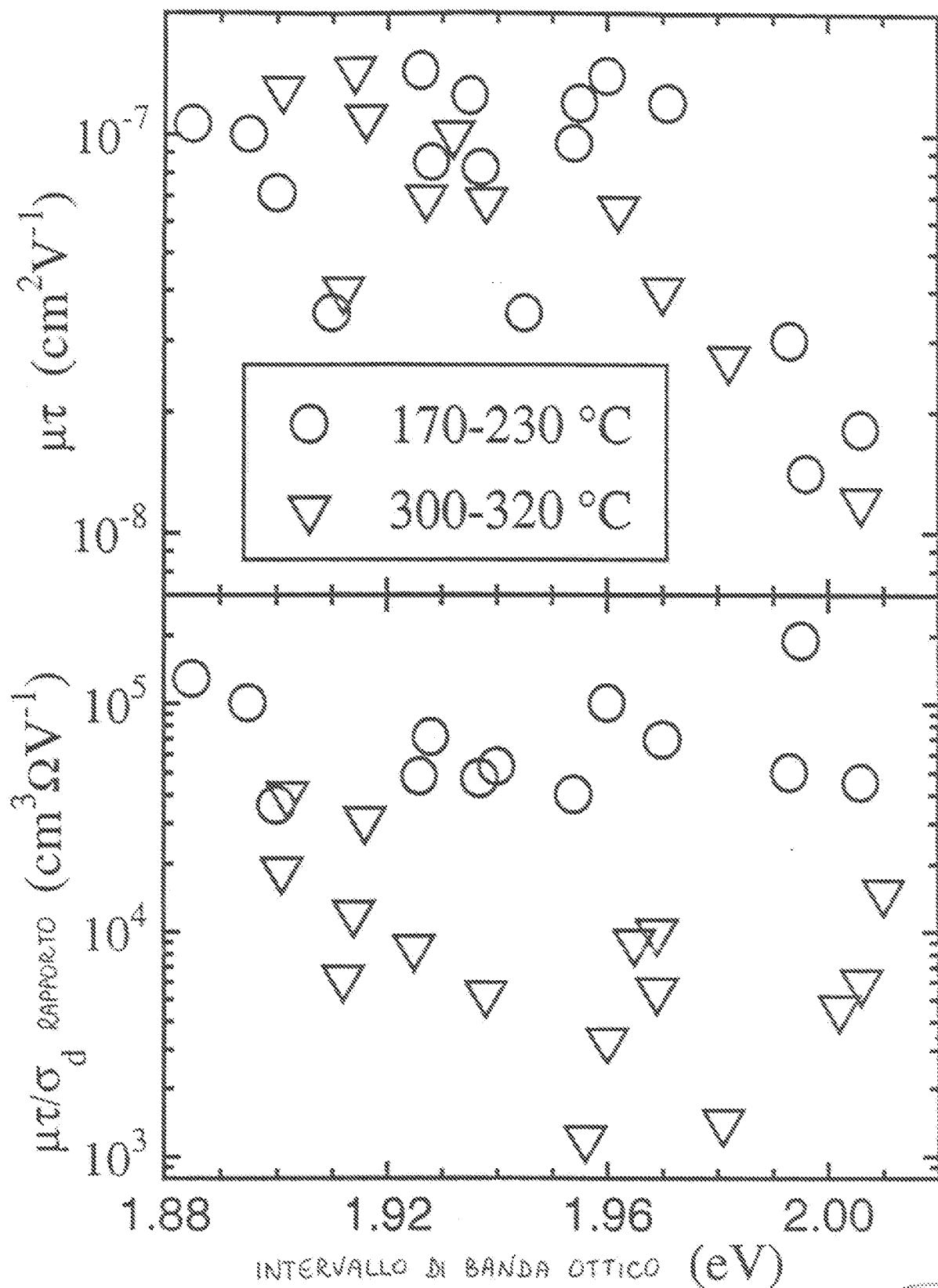
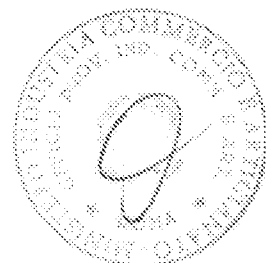


Fig. 11

D.P.: AMOCO/ENRON SOLAR  
 ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

UN MANDATARIO  
 per se e per gli altri  
 Antonio Tollegio  
 (P. d. I. n. 171)  
*italiano*



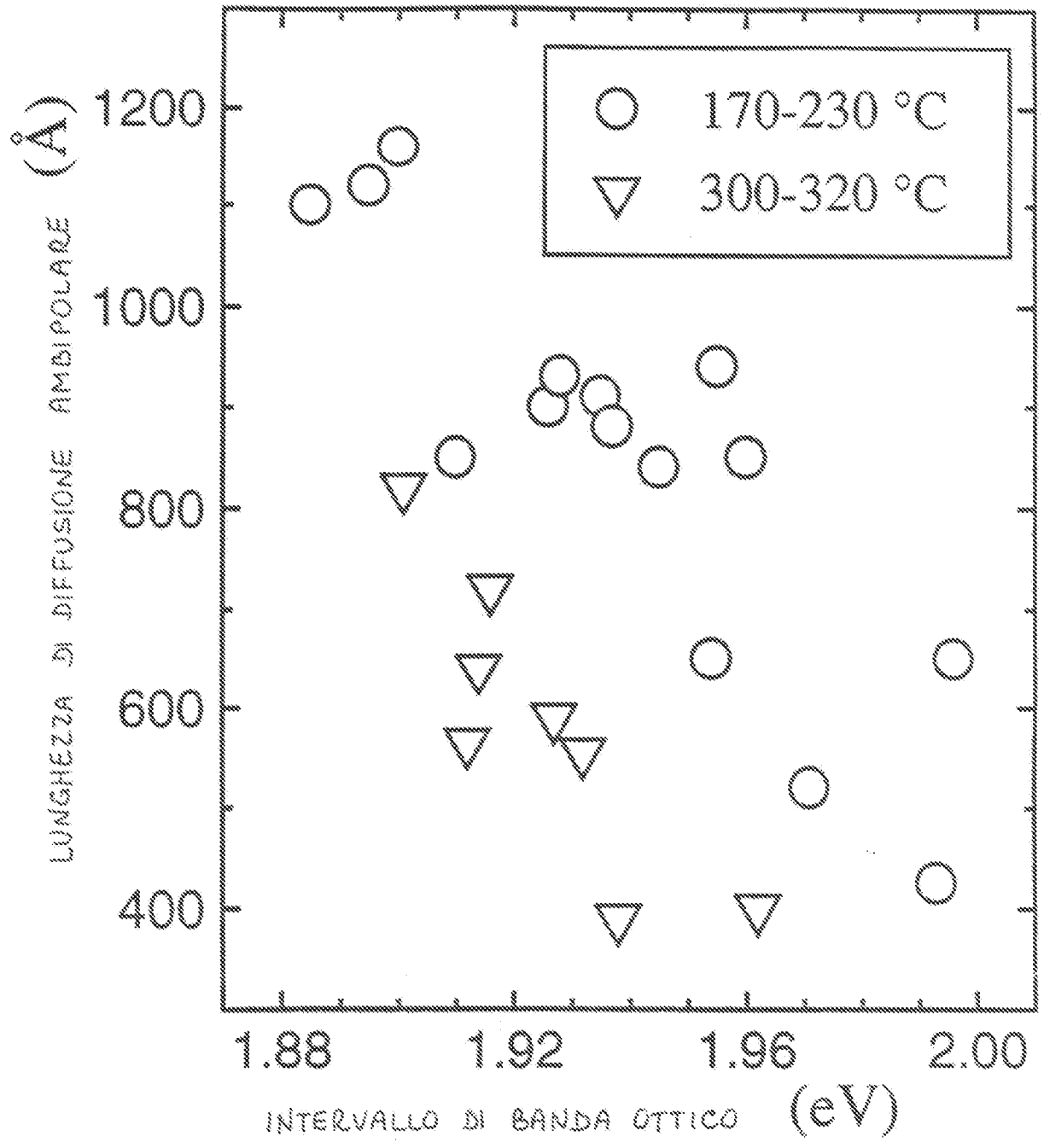
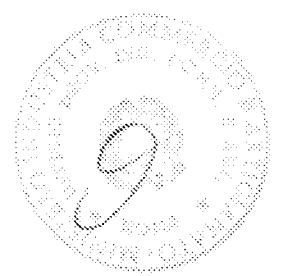


Fig. 12

UN MANDATARIO  
per se e per gli altri  
Antonio Tullerico  
(IS. n. 1300)

*italiano*

D.p.s.: ANOCO/ENRON SOLAR  
ING. BARZANO & ZANARDO ROMA S.p.A.



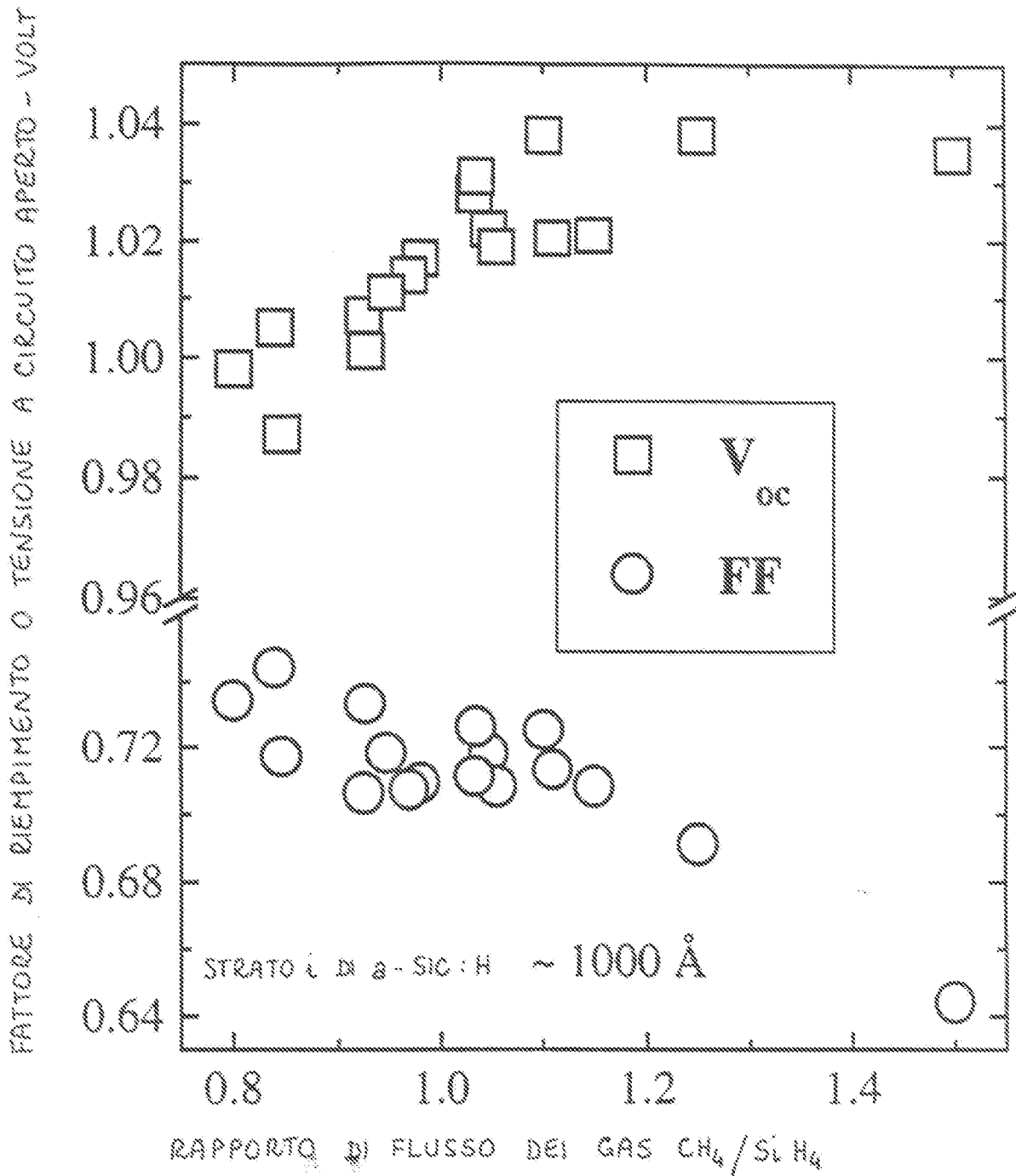
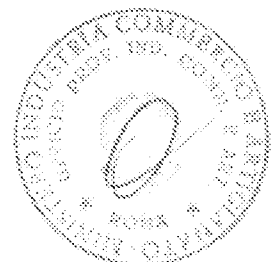


Fig. 13

ING. GIOVANNI  
 BARZANO e per gli altri  
 Autunno Tollerato  
 (N° 1/1984, 171)

*italiensis*



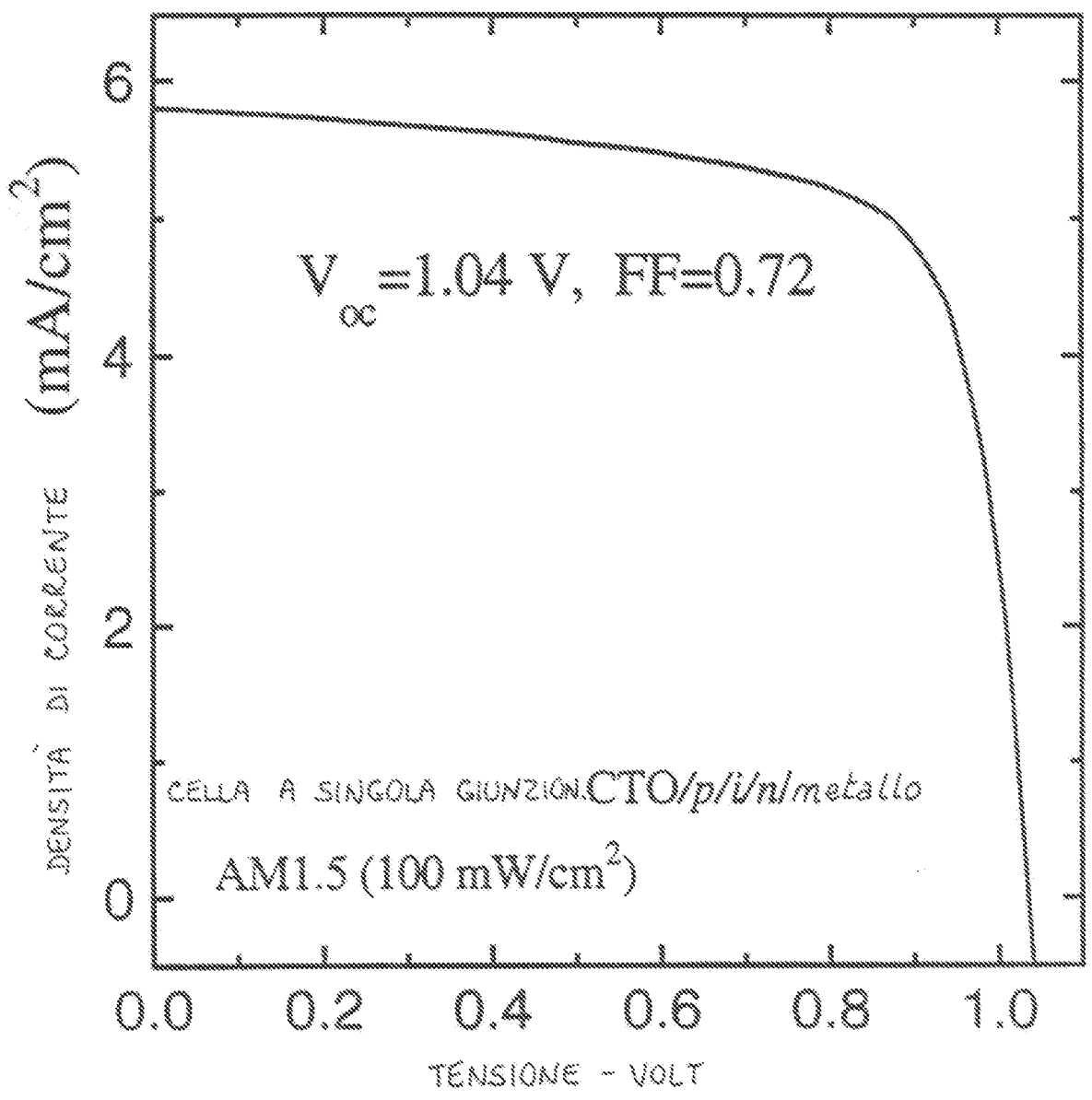


Fig. 14

UN MANDALIANO  
per se e per gli altri  
Antonio Tallero  
(N° d'iscr. III)

*Faticiano*

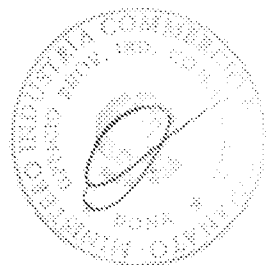
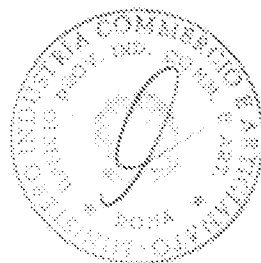
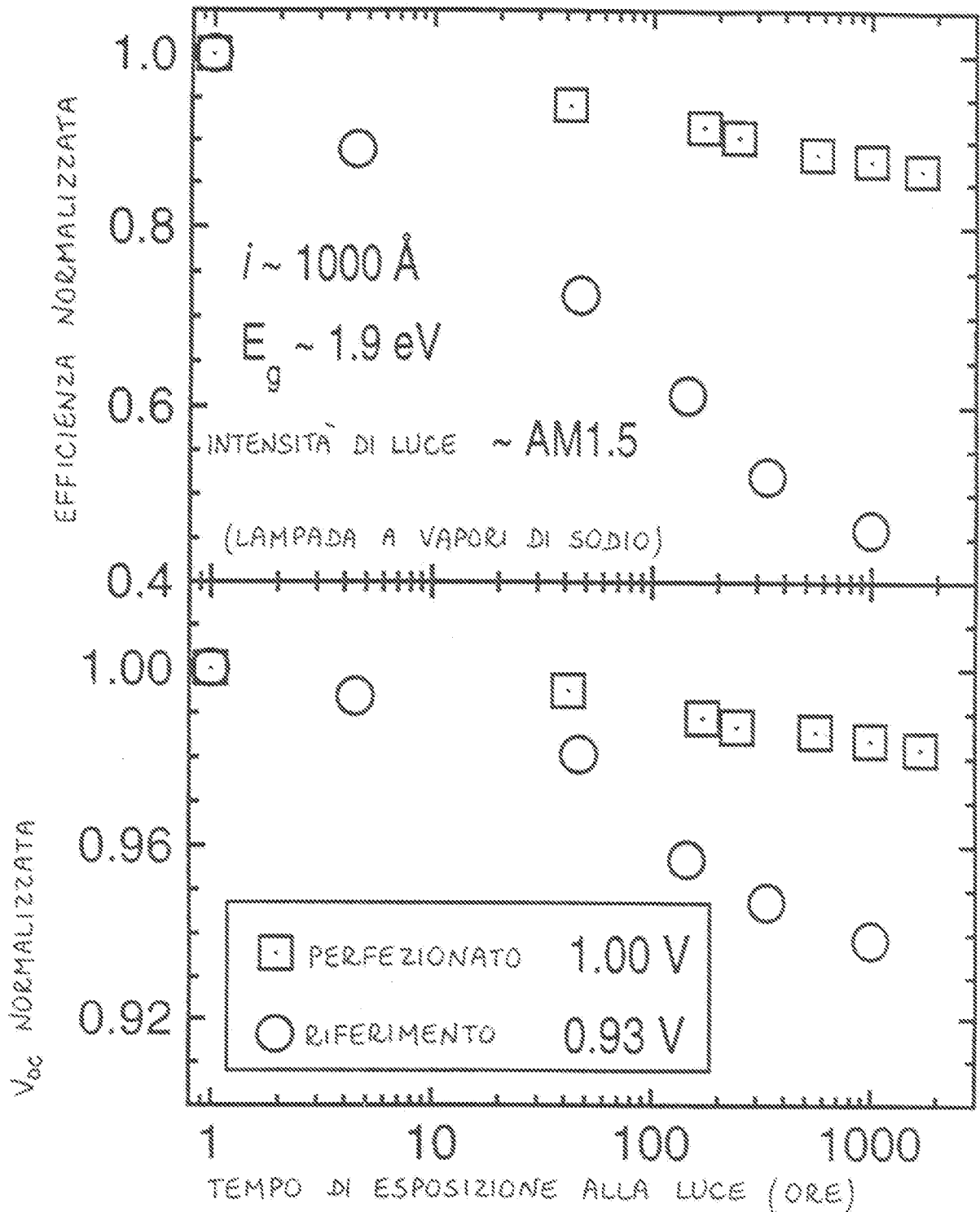


Fig. 15



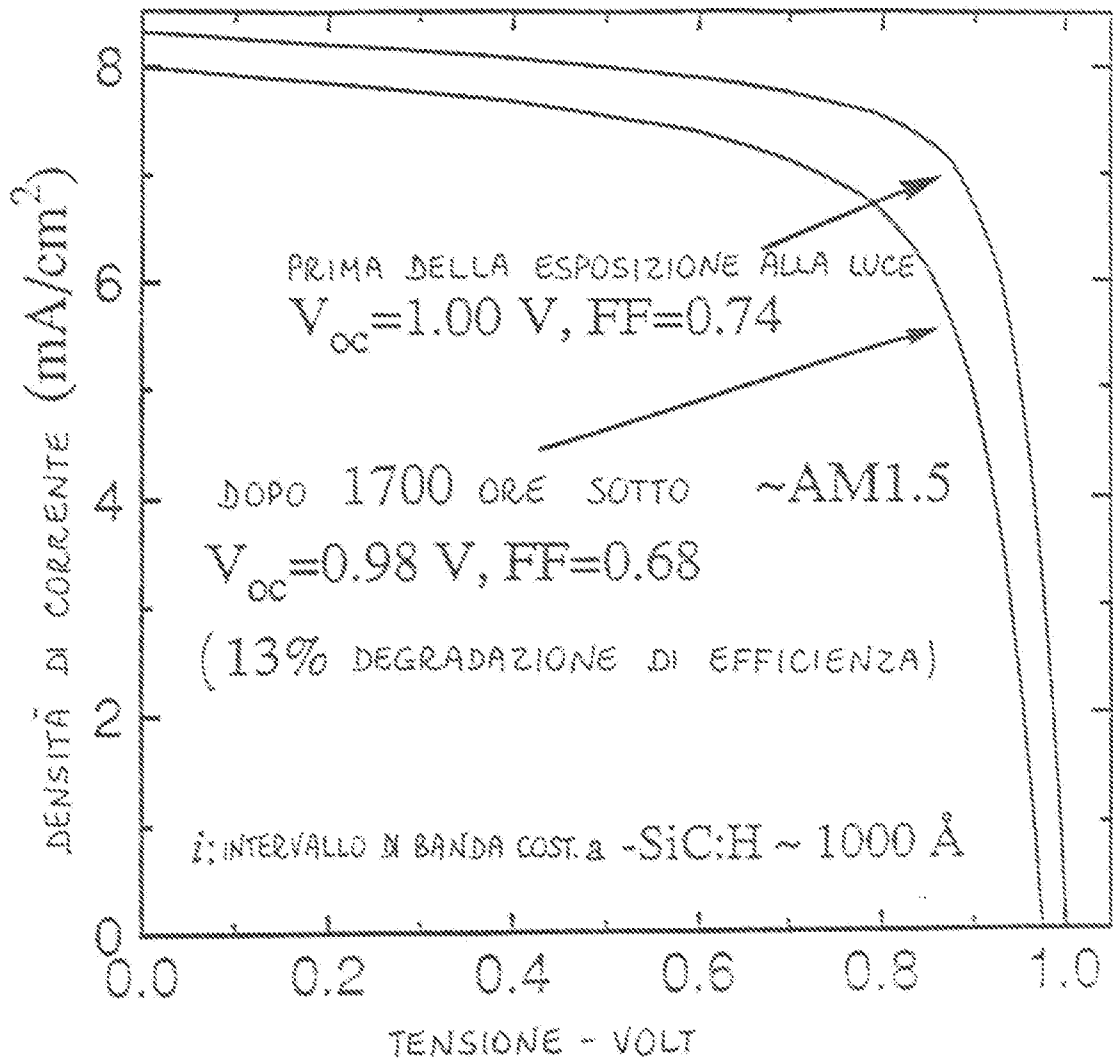
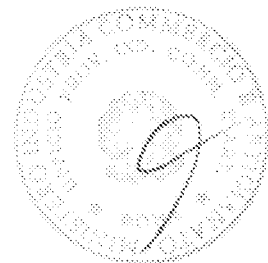


Fig. 16

UN MANDATARIO  
 per te e per gli altri  
 Antonio Talarico  
 (N° d'iscr. 173)

D.P.: AMOCO/ENRON SOLAR  
 ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

*Italianis*



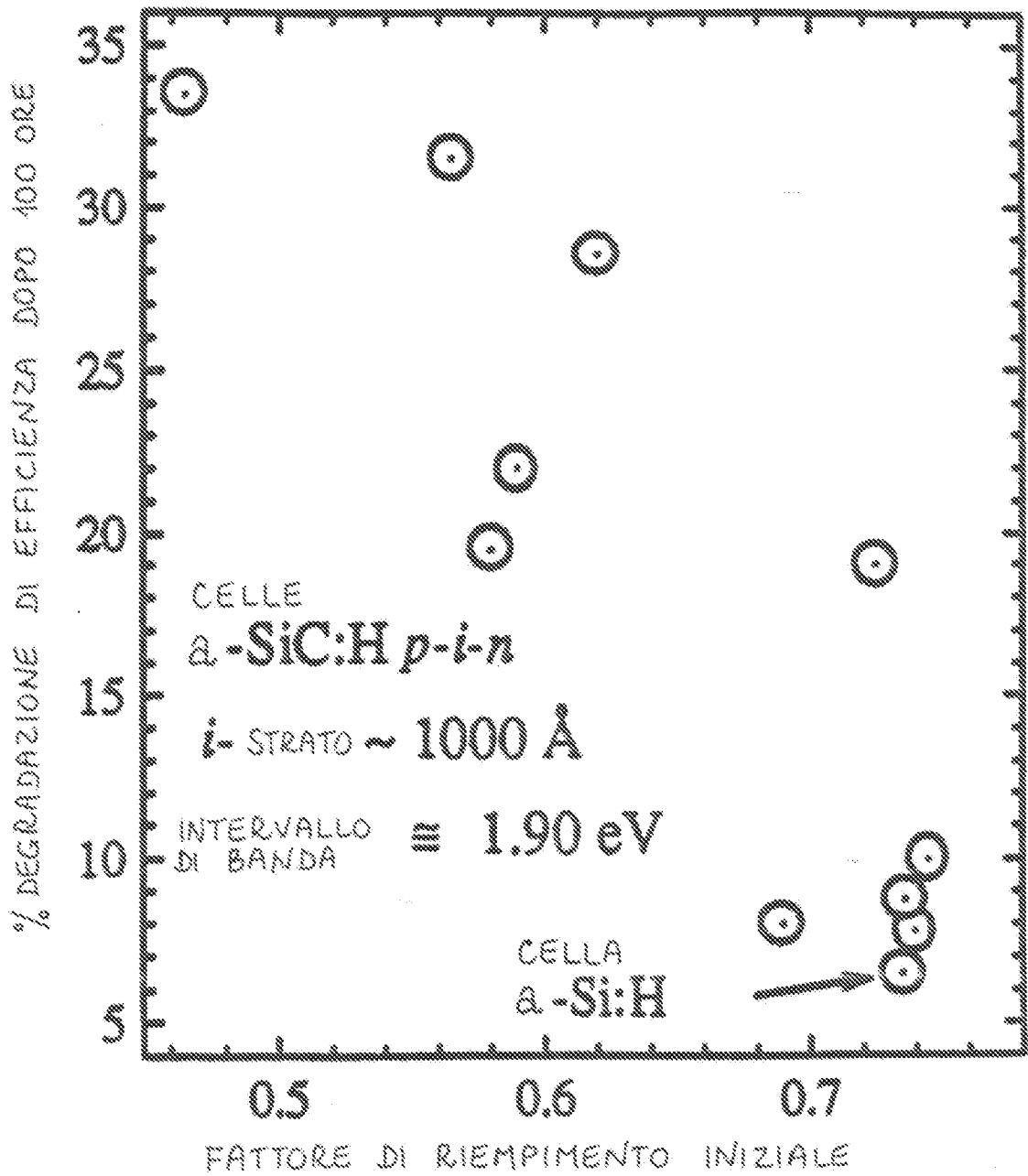
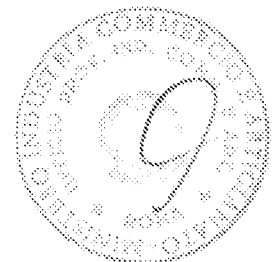


Fig. 17

UN MANDATARIO  
per sé e per gli altri  
Antonio Tallero  
n. 13/14 del 1991

*Tallero*

p.p.: AMOCO/ENRON SOLAR  
ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.



CELLA DI SI A BASSA TEMPERATURA  
CON DIVERSE DILUZIONI DI H

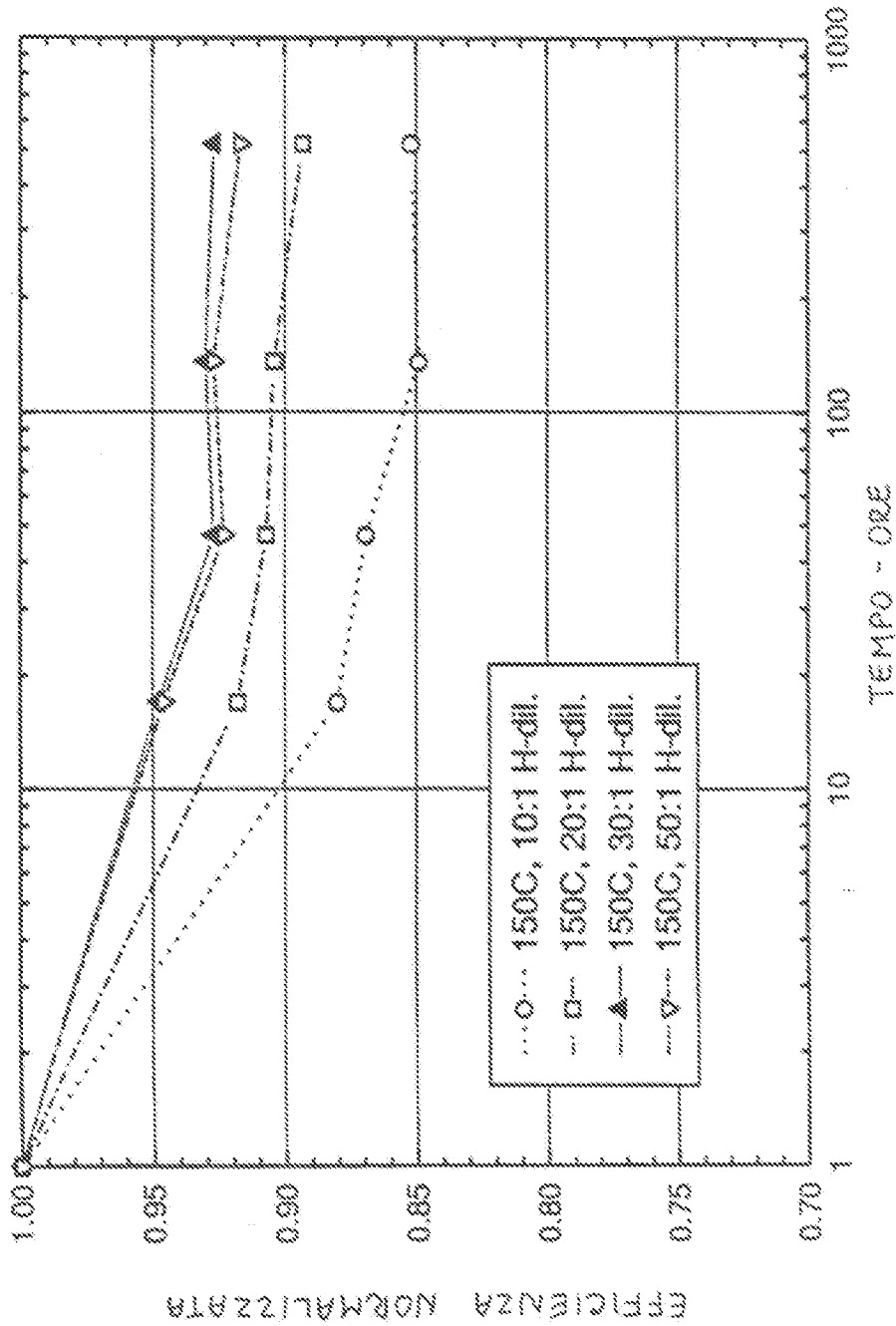
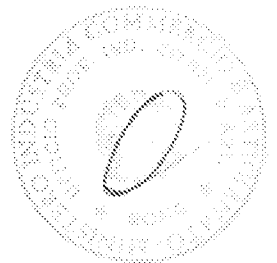


Fig. 18

P.P.: ANOCO/ENRON SOLAR  
ING. BARZANO & ZANARDO ROMA S.p.A.

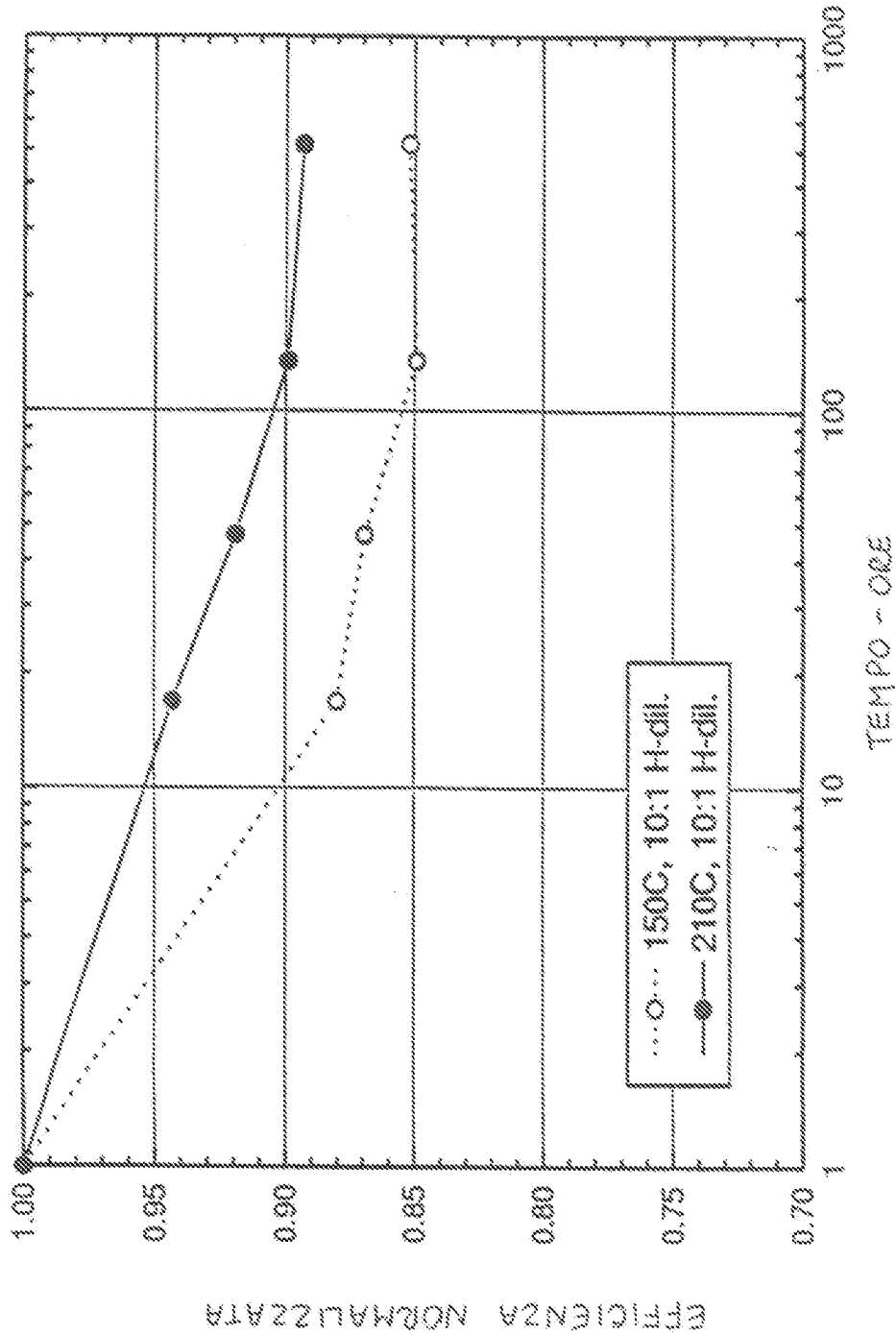
UN MANDATARIO  
per me e per gli altri  
Antonio Tallarico  
D.P. (acc. 374)

*Tallarico*



19/20

Fig. 19



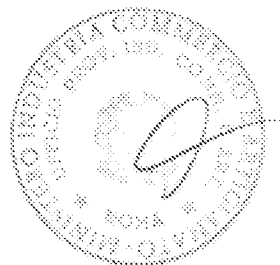
EFFICIENZA NORMALIZZATA

TEMPO - ORE

...O... 150C, 10:1 H-dil.  
 —●— 210C, 10:1 H-dil.

UN MANDATARIO  
 per me e per gli altri  
 Antonio Tollerino  
 (sp. d'iscr. 171)

*Italiens*



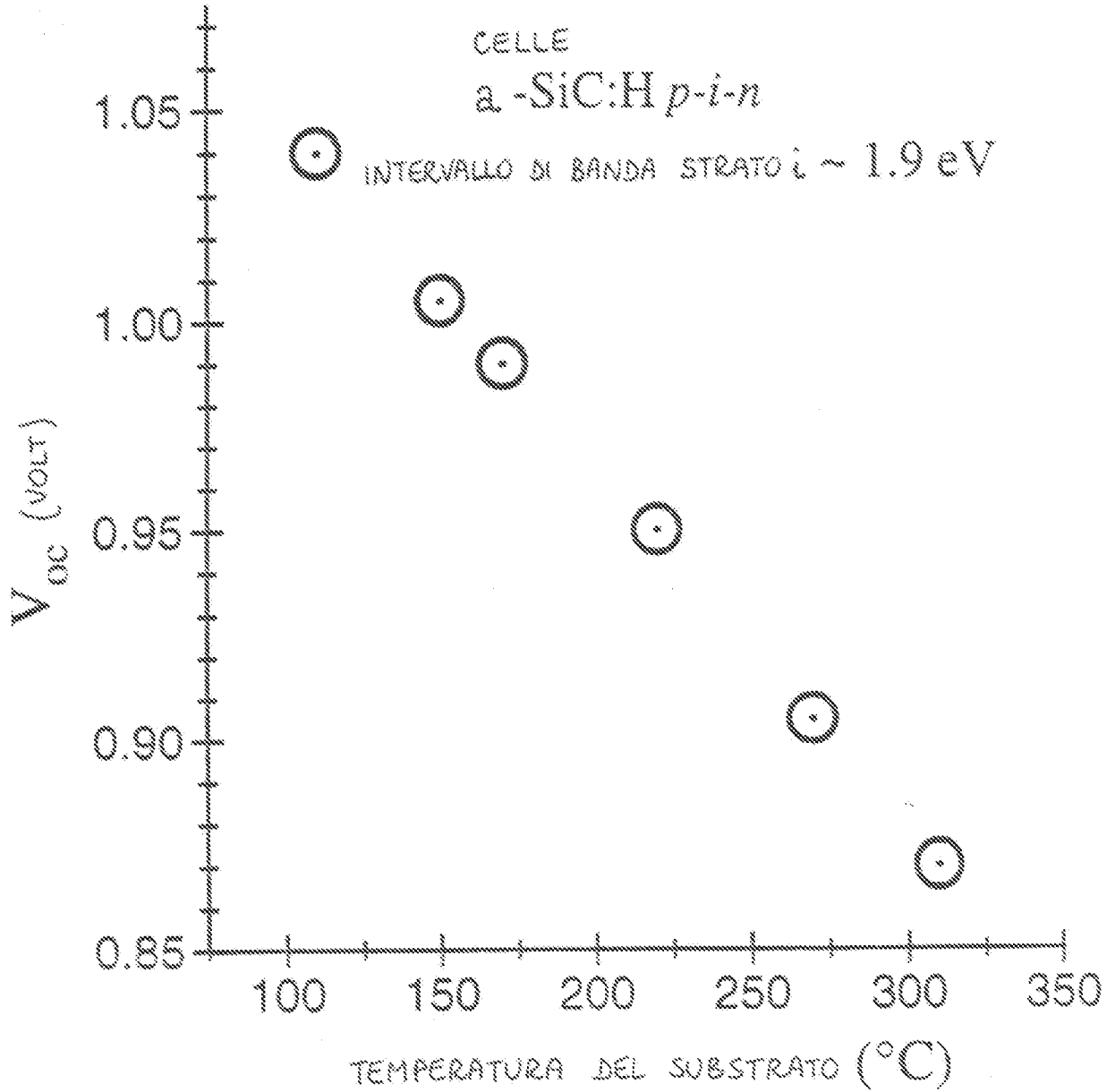


Fig. 20

UN MANDATARIO  
per se e per gli altri  
Antonio Tallero  
(d. loc. 17)

*Tallero*

