



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA
TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Processi di plating e vetri testurizzati per la realizzazione di moduli fotovoltaici

M. Balucani, G. D'Inzeo, R. Crescenzi, P. Marracino,
D. Bernardi, R. Pagliucci,
F. Menchini, L. Serenelli, M. Tucci



Report RdS/PTR(2021)/334

PROCESSI DI PLATING E VETRI TESTURIZZATI PER LA REALIZZAZIONE DI MODULI FOTOVOLTAICI

Marco Balucani¹, Guglielmo D’Inzeo¹, Rocco Crescenzi¹, Paolo Marracino², Dario Bernardi², Roberto Pagliucci², F. Menchini³, L. Serenelli³, M. Tucci³

¹Sapienza Università di Roma

²Rise Technology Srl

³ENEA – CR. Casaccia

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package 2: Fotovoltaico piano.

Linea di attività: LA2.26 Processi di plating e vetri testurizzati per la realizzazione di moduli fotovoltaici.

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all’interno dell’Accordo di collaborazione “Studio ed ottimizzazione di tecniche di roll-embossing su vetro per trasferire il texturing dai substrati in silicio al vetro in moduli innovativi e tecniche di deposizione wet per contatti selettivi e plating di griglie di raccolta metalliche”.

Responsabile scientifico ENEA: Mario Tucci

Responsabile scientifico: Marco Balucani

Si ringraziano I. Usatii, E. Bobeico e M. Della Noce dell’ENEA di Portici per aver fornito le celle solari SHJ utilizzare per i test di fabbricazione dei mini-moduli

Indice

INDICE DELLE FIGURE	4
SOMMARIO.....	5
PLATING LOCALIZZATO DI FINGER METALLICO DI RAME	6
VALUTAZIONE DELLA RIFLETTANZA DI MULTISTRATI TESTURIZZATI TRAMITE TECNICHE SIMULATIVE	7
REALIZZAZIONE MINI MODULI	12
DISCUSSIONE E CONCLUSIONI	16
BIBLIOGRAFIA	18

Indice delle Figure

Figura 1: Finger in rame depositato su cella solare HJT mediante plating localizzato facendo uso di micro-ugelli in vetro. Tasso di deposito 1 micron/secondo	6
Figura 2: simulazione in cui 10 raggi compatti lanciati dall'alto con un angolo di 10° intercettano diverse interfacce (aria-vetro, vetro-EVA, etc) e 3 diversi contorni di tipo "wall" (in blu, giallo e celeste)	7
Figura 3: indice di rifrazione (n,k) del silicio usati nelle simulazioni	8
Figura 4: Riflettanza simulata per lunghezza d'onda di 550nm ed incidenza normale dei raggi per varie tipologie di strutture come indicate nella legenda.	9
Figura 5: valori n,k misurati per il silicone nano caricato con particelle di TiO ₂ diametro 25nm.	9
Figura 6: Strutture di silicone nano caricato su cui sono stati misurati gli indici di rifrazione n,k.....	10
Figura 7: modello simulativo per la valutazione della riflettanza al variare delle lunghezza d'onda e dell'angolo di incidenza	10
Figura 8: Riflettanza di strutture di silicon nano caricato allo 0.1% e 0.05% in peso con vetro testurizzato e silicio flat al variare della lunghezza d'onda e dell'angolo di incidenza.	11
Figura 9: Valutazione riflettanza per lunghezza d'onda di 650nm per materiali sostitutivi del vetro (plastiche FEP e ETFE testurizzate)	12
Figura 10: Vetro dopo hot embossing.....	12
Figura 11: scattering con testurizzazione corretta.....	13
Figura 12: vetro con testurizzazione non completa	13
Figura 13: Vetro usato per il front della cella solare nella realizzazione del mini-modulo. Mediante laser si è verificato il trasferimento del texturing sul vetro.....	14
Figura 14: Riempimento del container speciale del mixer con silicone e nanoparticelle	14
Figura 15: sinistra, vetri back side; destra, celle solari a cui sono stati incollati mediante ECA i ribbon frontali e posteriori .	15
Figura 16: Realizzazione di uno dei mini-moduli incapsulato con silicone nano caricato allo 0.05% in peso, vetro frontale testurizzato e vetro back non testurizzato. L'incapsulante è quindi il silicone nano caricato.	15
Figura 17: Riflettanza vetro testurizzato con silicone nano caricato con indice di rifrazione n=1.63.	16
Figura 18: Misure di riflettanza sui mini moduli realizzati. New back e old back la misura è sul lato del vetro non testurizzato, mentre new front e old front sono relative al lato del vetro testurizzato. New e old si riferiscono a due tipologie di testurizzazioni.	17

Sommario

L'attività di ricerca svolta si è focalizzata nel test di plating localizzato mediante micro-ugelli in vetro e nella realizzazione di mini-moduli con celle solari flat dove la testurizzazione è stata spostata sul vetro. Si è quindi proceduto ad una valutazione teorica dei risultati attesi mediante valutazione della riflettanza di multistrati testurizzati tramite tecniche simulative. Il materiale incapsulante dovendo avere un indice di rifrazione maggiore del vetro è stato realizzato mischiando nanoparticelle di Titania da 25 nanometri con silicone facendo uso di un mixer da 400G rototraslazionale che consente di degassare la miscela prima di riversarla tra vetro e cella solare non testurizzata.

Purtroppo, i dati sperimentali della riflettanza non mostravano l'effetto rilevato dalle simulazioni. Si è allora provato a comprendere la causa di questa incongruenza, identificandola nel modello utilizzato, a seguito delle misure ottiche, per l'estrazione dei parametri ottici, n e k , del materiale nanocaricato. Infatti, inserendo parametri di letteratura, le simulazioni e i dati sperimentali risultano congrui.

Nelle conclusioni sono quindi riportati i possibili passaggi necessari per ottimizzare il processo sviluppato.

Plating localizzato di finger metallico di rame

Mediante tecnica di subtractive etching, messa a disposizione dalla società Rise Technology, è stato possibile realizzare ugelli in vetro rispetto ai micro-ugelli in polimero. Nella foto sottostante si riporta in sintesi il lavoro svolto presso la società Rise Technology in cui è stato depositato un finger da 1 cm di lunghezza e 50 micron di larghezza.

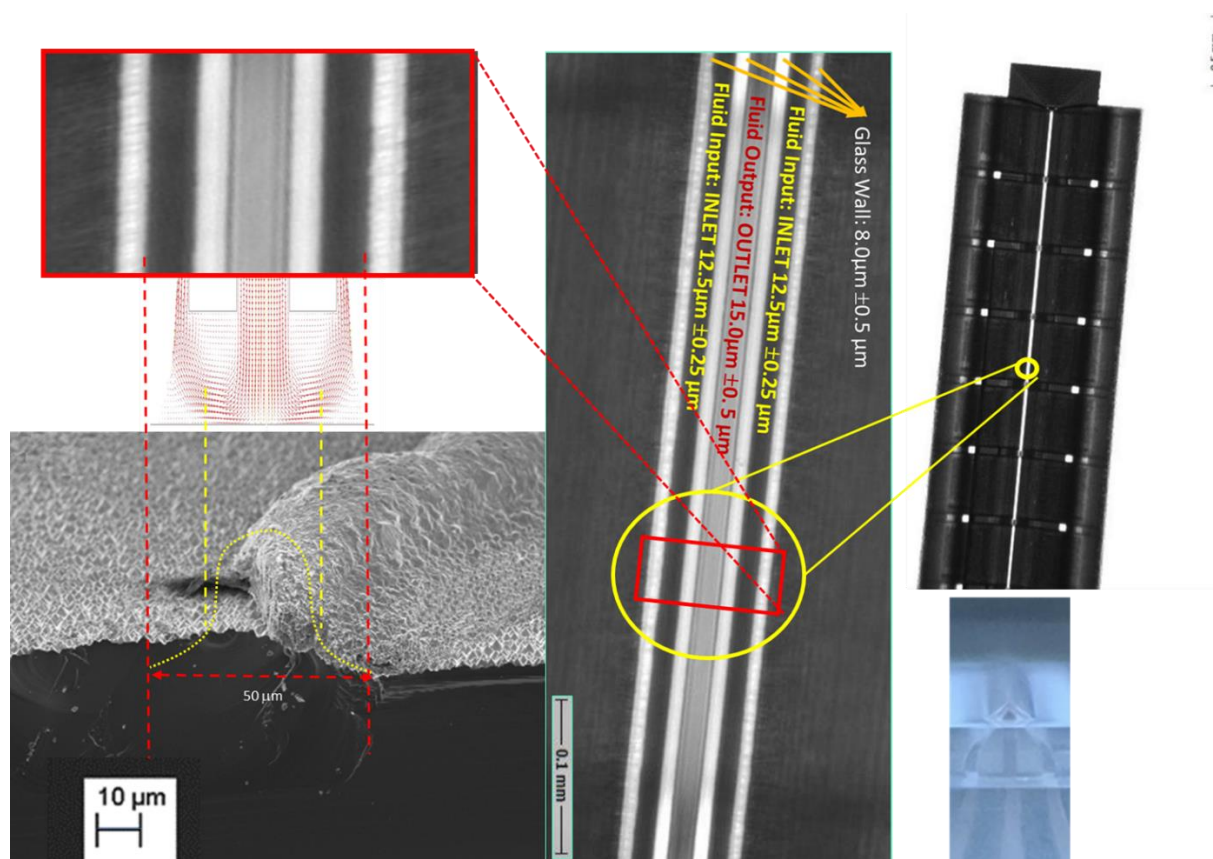


Figura 1: Finger in rame depositato su cella solare HJT mediante plating localizzato facendo uso di micro-ugelli in vetro. Tasso di deposito 1 micron/secondo

Come è possibile vedere osservando l'immagine sopra riportata, il finger ha esattamente le dimensioni della larghezza del micro-nozzle e il profilo di deposito segue esattamente le velocità del fluido come riscontrato dalle simulazioni eseguite in LA2.25 (Report RdS/PTR(2021)/333).

Valutazione della riflettanza di multistrati testurizzati tramite tecniche simulative

Per valutare le capacità di light-trapping di texture piramidali (angolo 54.7°) in modelli di moduli FV è stata utilizzata la fisica geometrical-optics (gop) integrato in Comsol Multiphysics 5.6. Questa fisica calcola il percorso completo di onde elettromagnetiche nel limite delle alte frequenze. I fronti d'onda vengono dunque considerati come raggi che si propagano in strutture otticamente grandi e che si riflettono e rifrangono ad ogni interfaccia presente nel modello.

Tutte le simulazioni svolte hanno avuto lo scopo di studiare l'effetto di interfacce testurizzate sulla traiettoria dei raggi, ovvero di valutare fino a che punto i noti meccanismi di light-trapping di texture piramidali risultino efficaci nel massimizzare la trasmittanza dell'onda.

Gli osservabili principali delle simulazioni numeriche sono dunque trasmittanza e riflettanza dei raggi. La valutazione avviene considerando le condizioni al contorno disponibili nel modulo geometrical-optics, indicate con "wall": i) riflessione speculare; ii) scomparsa dei raggi; iii) congelamento dei raggi. Nella figura seguente viene mostrata una simulazione in cui 10 raggi compatti lanciati dall'alto con un angolo di 10° intercettano diverse interfacce (aria-vetro, vetro-EVA, etc) e 3 diversi contorni di tipo "wall" (in blu, giallo e celeste). Al fine del calcolo della riflettanza totale (1-T) solo i raggi che terminano il loro percorso sul contorno superiore (condizione di congelamento) sono collezionati e la loro intensità residua valutata.

Il rapporto tra questa intensità residua e l'intensità iniziale (1000 W/m^2 nell'esempio) fornisce il valore di R.

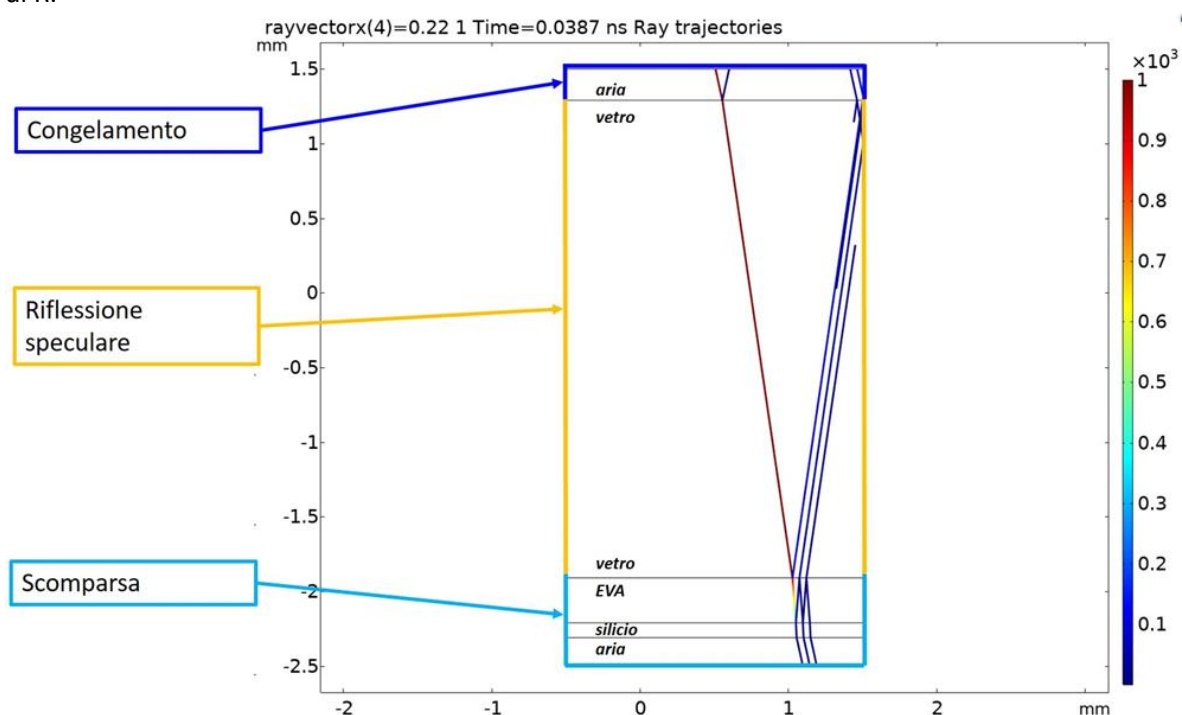


Figura 2: simulazione in cui 10 raggi compatti lanciati dall'alto con un angolo di 10° intercettano diverse interfacce (aria-vetro, vetro-EVA, etc) e 3 diversi contorni di tipo "wall" (in blu, giallo e celeste)

Le caratteristiche ottiche dei diversi mezzi attraversati dai raggi sono considerate in modo completo (parte reale e immaginaria) e sono importati in Comsol tramite file esterni o presi direttamente dalle

librerie interne. A titolo di esempio parte reale e immaginaria dell'indice di rifrazione del silicio sono riportati nella figura seguente.

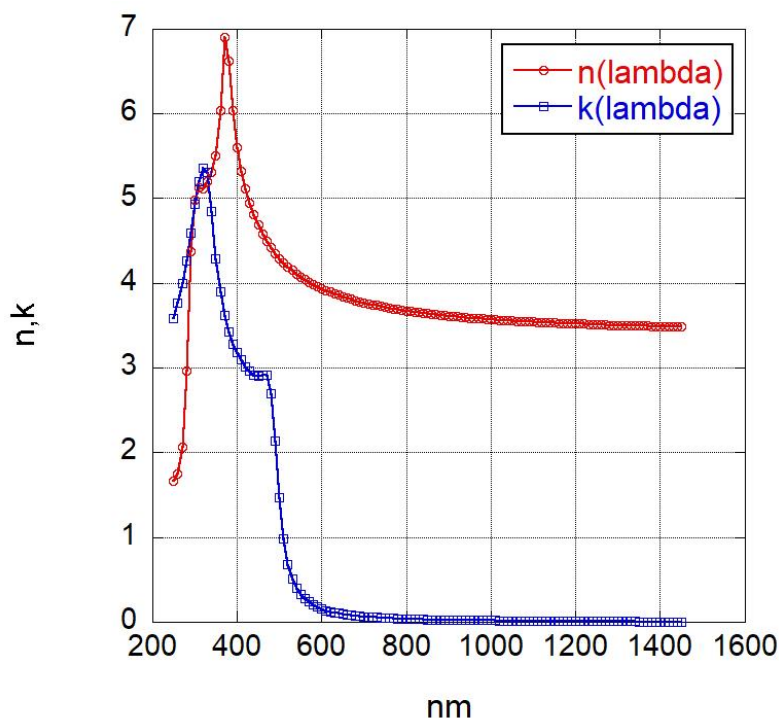


Figura 3: indice di rifrazione (n,k) del silicio usati nelle simulazioni

Dal punto di vista dei parametri simulativi, ne sono stati variati essenzialmente due: lunghezza d'onda (450, 550, 650, 750, 850, 1000 nm) e angolo di incidenza (tra 0° e 80° rispetto alla normale della superficie) del pacchetto di raggi.

Un primo set di simulazioni è stato effettuato per confrontare la riflettanza di un modulo con silicio testurizzato con quella di strutture con texture su vetro. La filosofia di base è stata quella di posizionare la texture all'interfaccia tra due mezzi con un gap di indice di rifrazione (parte reale) significativo. La texture tra vetro (BK7, $n=1.47$) ed EVA ($n=1.5$) non consente di avere un effetto di light trapping efficace; dunque, la texture è stata posizionata tra due strati di vetro contigui, con il primo strato testurizzato ed il secondo non testurizzato posto al di sotto. In questo modo si forma un divario periodico di aria ($n=1$) che avrebbe dovuto migliorare l'osservabile R. Tra le varie prove effettuate, si è valutato anche l'effetto di antireflective coatings (in genere $\lambda/4$, $\lambda/4$) posti su una o più interfacce interne, di nuovo, al fine di migliorare il parametro R.

Osservando la figura sotto riportata (i dati si riferiscono ad una lunghezza d'onda di 550nm ed incidenza normale dei raggi), questo risulta parzialmente vero. Lo stato dell'arte è rappresentato dall'ultimo istogramma in viola, che presenta la riflettanza totale di un modulo con silicio testurizzato (per il modello simulato R risulta circa il 5.5%) con AR.

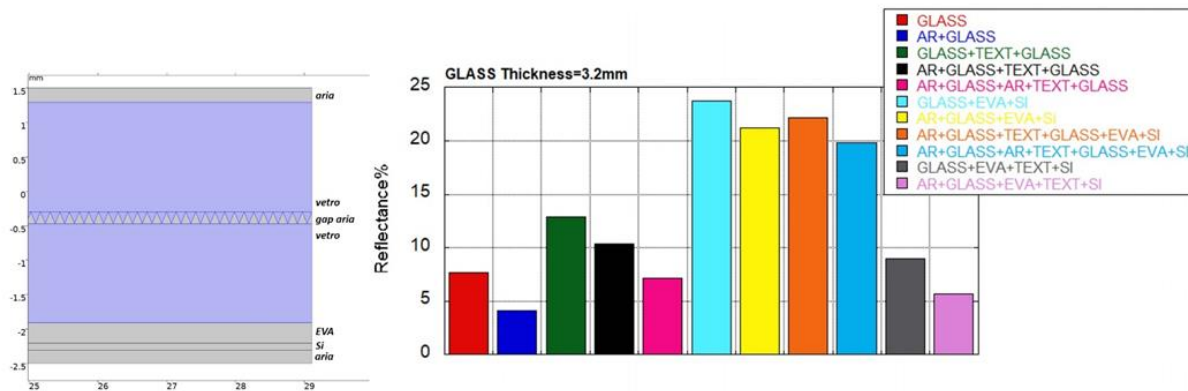


Figura 4: Riflettanza simulata per lunghezza d'onda di 550nm ed incidenza normale dei raggi per varie tipologie di strutture come indicate nella legenda.

Considerando ad esempio il multistrato completo, in assenza (istogrammi celeste e giallo) ed in presenza (istogrammi arancione ed azzurro) di texture su vetro, i miglioramenti sulla R sono di circa due punti percentuali. Tuttavia, i valori assoluti della R sono molto maggiori del dato di riferimento (istogrammi grigio e viola).

Questo risultato generale è giustificato dal fatto che il salto di indice di rifrazione tra vetro ed aria ($\Delta n < 0.5$) è molto inferiore di quello tra EVA e silicio ($\Delta n > 2$ ad ogni lunghezza d'onda): il meccanismo di light trapping funziona tanto meglio quanto più è alto il salto d'indice.

Recentemente, è stata esplorata la possibilità di aumentare considerevolmente l'indice di rifrazione di materiali siliconici [RSC Advances Issue 76, 2015 DOI: 10.1039/c5ra09668e; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 46 (2015) 168–175] con l'aggiunta di nanoparticelle funzionalizzate. Dunque, dopo aver acquistato nanoparticelle TiO_2 abbiamo aggiunto diverse concentrazioni delle stesse al silicone, ottenendo un materiale caratterizzato dalle seguenti proprietà ottiche:

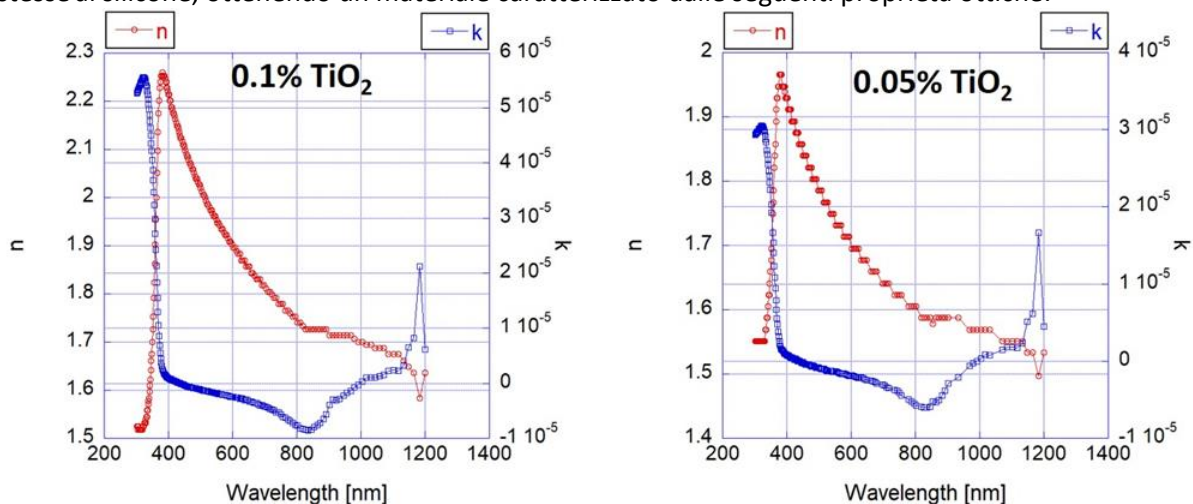


Figura 5: valori n, k misurati per il silicone nano caricato con particelle di TiO_2 diametro 25nm.

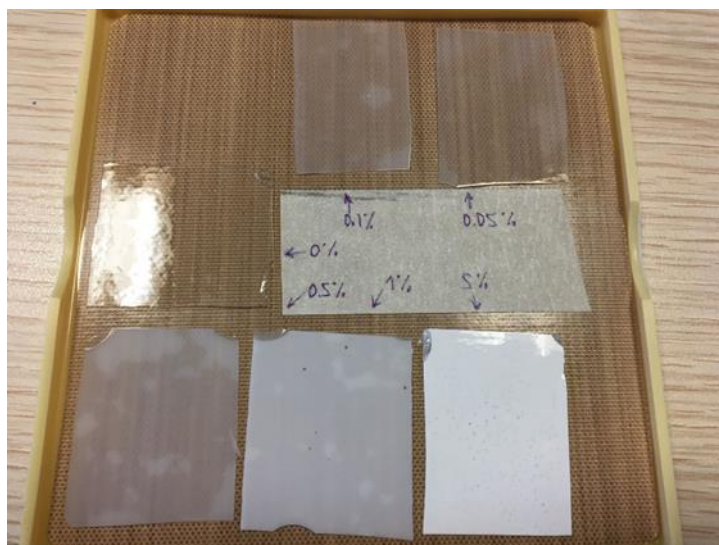


Figura 6: Strutture di silicone nano caricato su cui sono stati misurati gli indici di rifrazione n, k .

Le caratteristiche delle simulazioni numeriche sono riportate nella figura più in basso: 10 fotoni, con angolo di incidenza variabile tra 0 (incidenza normale) e 10° sono emessi dal bordo superiore del modello (aria), le condizioni di interfaccia e al contorno sono tali da schematizzare un modulo di larghezza indefinita ma con spessore degli strati di:

- Vetro (BK7, $n=1.47$) 3.2 mm
- Silicone+ TiO_2 300 μm
- Silicio 100 μm

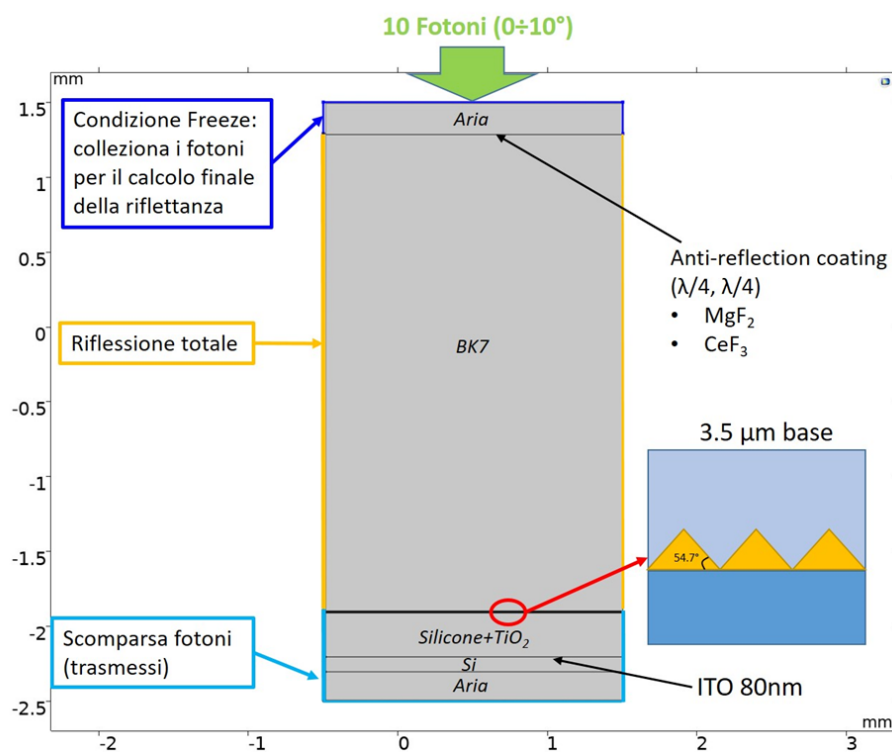


Figura 7: modello simulativo per la valutazione della riflettanza al variare delle lunghezze d'onda e dell'angolo di incidenza

Nessun coating è stato posto sulle piramidi. La potenza incidente è 1000 W/m^2 , il fascio è considerato onda piana monocromatica con lunghezze d'onda 450, 550, 650, 750, 850 e 1000 nm. Le rispettive variazioni di n e k (come da figura precedente) sono considerate all'interno delle simulazioni. Sono state effettuate due set di simulazioni, con due diverse concentrazioni di particelle di TiO_2 , 0.1% e 0.05%, rispettivamente. I dati di riflettanza sono stati confrontati con quelli ottenuti da una struttura senza texture tra vetro e polimero (a parità delle altre condizioni simulate).

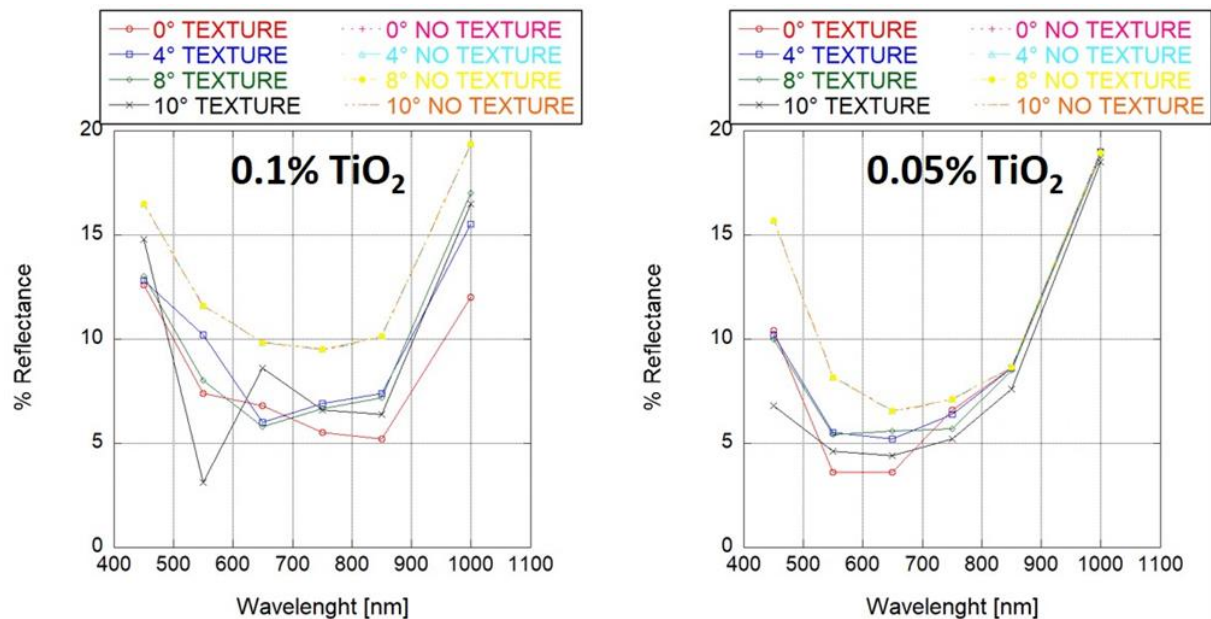


Figura 8: Riflettanza di strutture di silicon nano caricato allo 0.1% e 0.05% in peso con vetro testurizzato e silicio flat al variare della lunghezza d'onda e dell'angolo di incidenza.

I risultati simulativi mostrano una generalizzata diminuzione della riflettanza ad ogni lunghezza d'onda considerata. A 450 nm tale decremento raggiunge anche i 4-6 punti percentuale a seconda della concentrazione di nanoparticelle utilizzata.

Infine, si sono effettuate ulteriori prove sostituendo lo strato di 3.2mm di vetro con dei materiali flessibili, in particolare con FEP ed ETF, con le seguenti caratteristiche:

- spessore FEP 0.5 mm, $n=1.344$
- spessore ETFE 0.25 mm, $n=1.403$

Anche in questo caso i risultati confermano una generale e significativa minimizzazione delle riflessioni, come si evince dalla figura seguente (il dato si riferisce alla lunghezza d'onda di 650 nm).

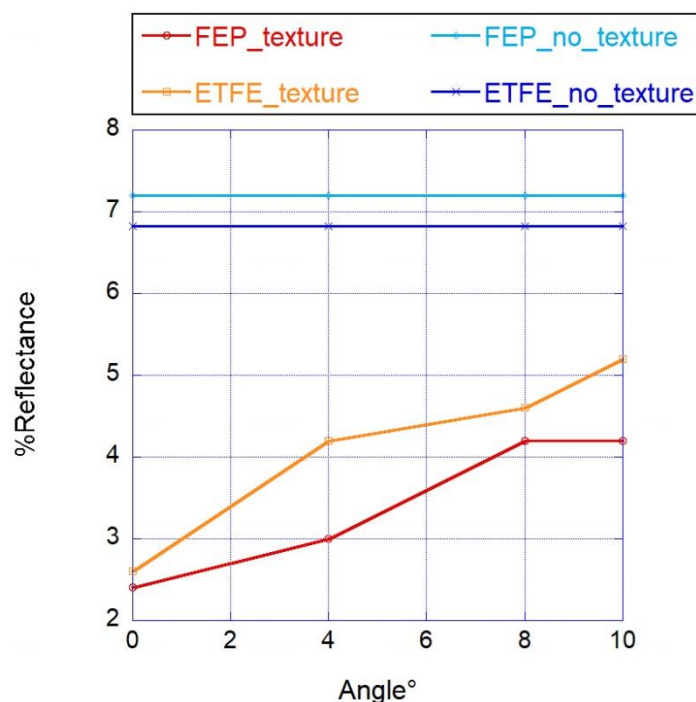


Figura 9: Valutazione riflettanza per lunghezza d'onda di 650nm per materiali sostitutivi del vetro (plastiche FEP e ETFE testurizzate)

Realizzazione mini moduli

La realizzazione dei mini moduli è stata fatta quindi realizzando vetri testurizzati mediante la macchina di hot embossing. I parametri per l'hot embossing del vetro sono stati 610°C, velocità del rullo di stampa 4mm/s e pressione 0.6bar con cilindri di alesaggio 80.

Nelle foto seguenti si mostrano i vetri dopo l'hot embossing:

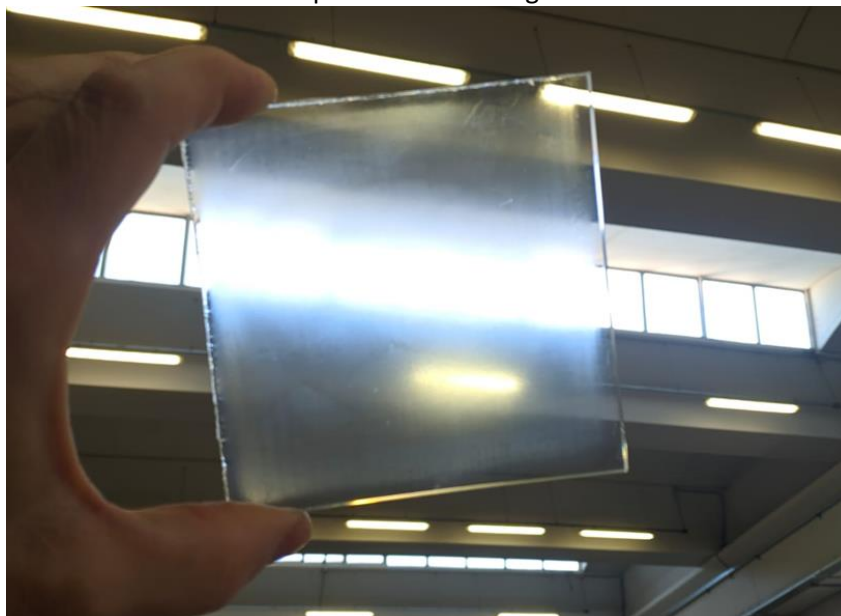


Figura 10: Vetro dopo hot embossing

La verifica della testurizzazione viene eseguita mediante un laser e nel caso le micro-piramidi sono state correttamente trasferite nel vetro il risultato è lo scattering della luce come riportato nella figura sottostante:

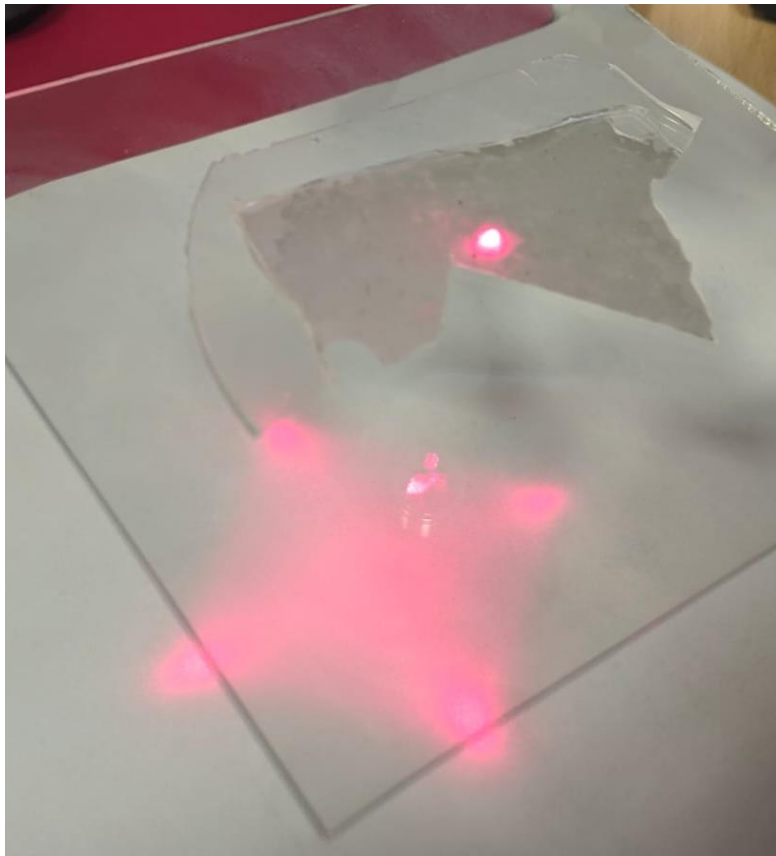


Figura 11: scattering con testurizzazione corretta

Nel caso la testurizzazione non sia venuta allora il risultato è analogo alla figura sottostante:

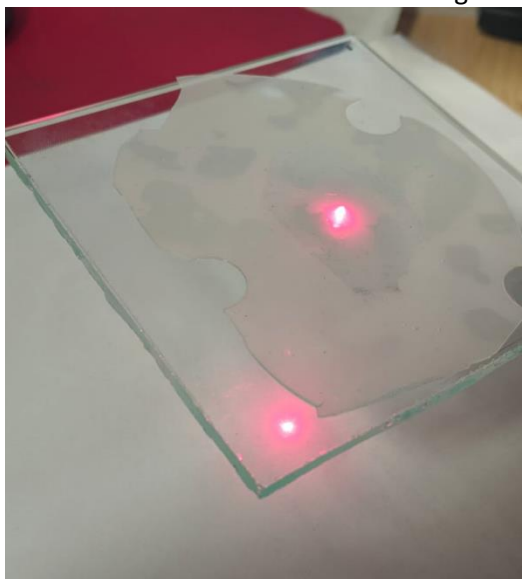


Figura 12: vetro con testurizzazione non completa

Si è quindi verificato che il vetro mediante tecnica di hot embossing abbia la corretta testurizzazione prima che questo venisse montato (sul lato n) della cella solare. Nella figura sottostante si riporta la verifica della bontà della testurizzazione del vetro.

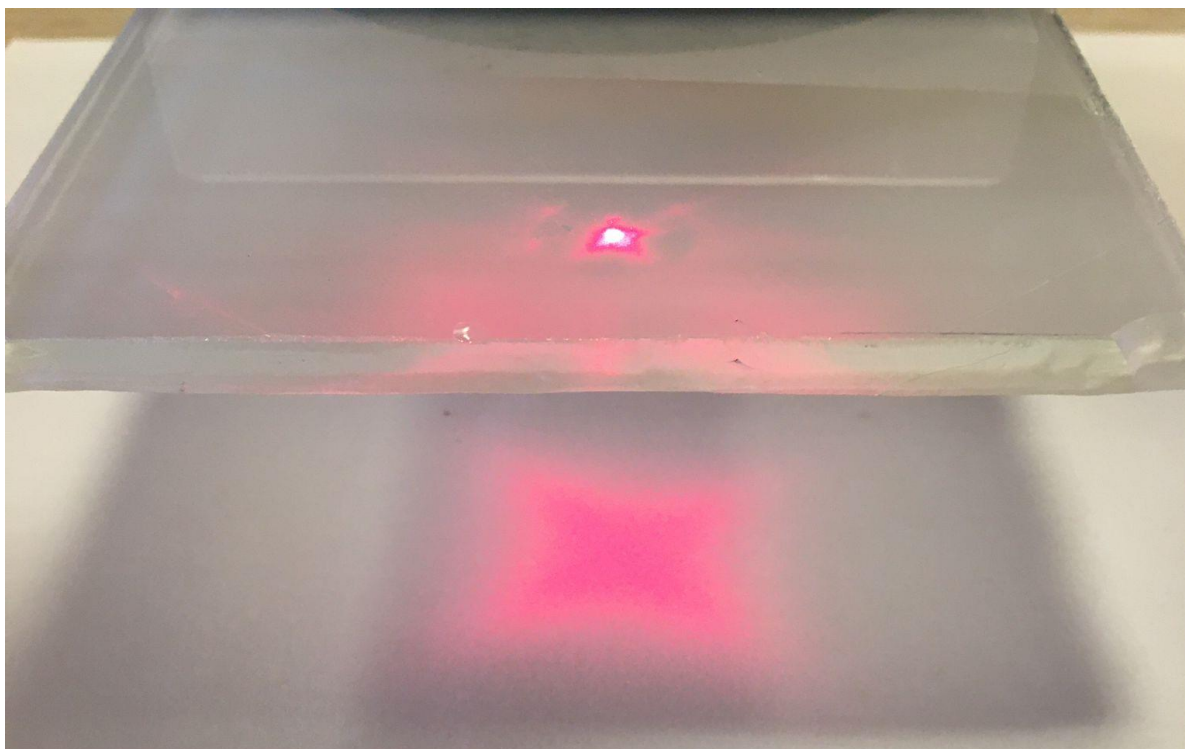


Figura 13: Vetro usato per il front della cella solare nella realizzazione del mini-modulo. Mediante laser si è verificato il trasferimento del texturing sul vetro.

Si è quindi proceduto alla preparazione del silicone nano caricato allo 0.05% in peso.



Figura 14: Riempimento del container speciale del mixer con silicone e nanoparticelle

Una volta quindi preparata la miscela di silicone e nano-particelle di Titania, si è utilizzato il mixer Tinky (modello ARE-310) per mischiare e degassare il materiale prima del suo deposito tra vetro testurizzato/cella solare/vetro non testurizzato.



Figura 15: sinistra, vetri back side; destra, celle solari a cui sono stati incollati mediante ECA i ribbon frontali e posteriori

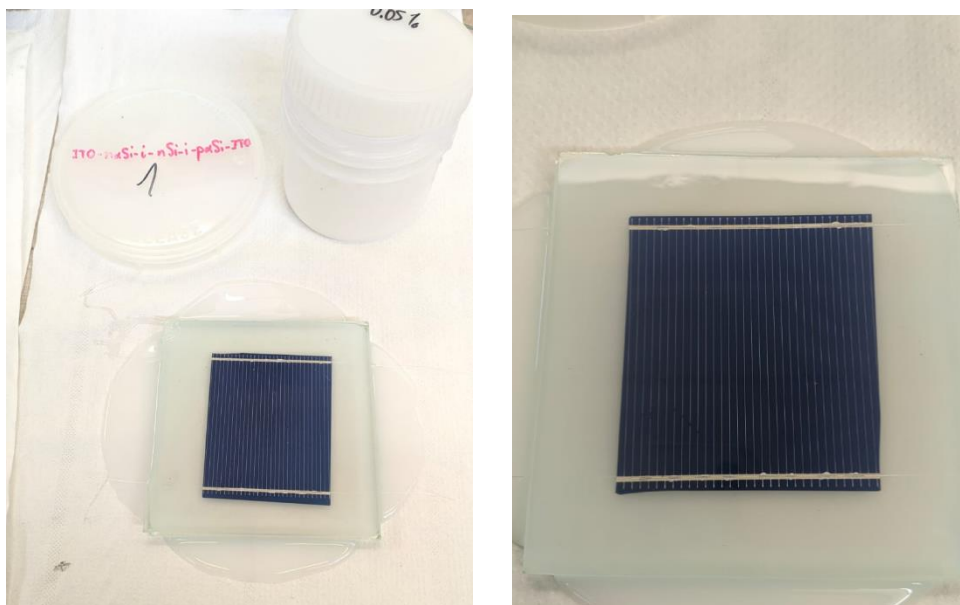


Figura 16: Realizzazione di uno dei mini-moduli incapsulato con silicone nano caricato allo 0.05% in peso, vetro frontale testurizzato e vetro back non testurizzato. L'incapsulante è quindi il silicone nano caricato.

Discussione e Conclusioni

Le misurazioni relative all'indice di rifrazione (n e k) del silicone caricato con nano-particelle di TiO_2 (Figura 5) sono alla base dei risultati simulativi presentati nelle Figura 8 e Figura 9. Tali misurazioni, effettuate in ENEA, sono il risultato di misure di trasmittanza e riflettanza totali, successivamente post-elaborate con un tool simulativo in grado di fornire una stima delle parti reale ed immaginaria dell'indice di rifrazione del materiale.

Tuttavia, tale modello simulativo non tiene in conto dei fenomeni diffusivi, sicuramente presenti (con entità da valutare attentamente) nei modelli studiati. Per questo abbiamo deciso di verificare quali fossero i risultati simulativi utilizzando un valore di indice di rifrazione $n=1.63$, valore ottenuto in [J.-H. Huang et al. / Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 46 (2015) 168–175] per concentrazione di TiO_2 in silicone dello 0.05%.

I risultati (Figura 17) ottenuti da un modello di benchmark simile ai precedenti (vetro testurizzato, silicone caricato di nanoparticelle di TiO_2) mostrano che il decremento dell'indice di rifrazione riduce sensibilmente l'effetto complessivo delle texture, con miglioramenti nella riflettanza totale di pochi decimi percentuali per bassi angoli di incidenza dell'onda e intorno all'1.5 % per angoli di incidenza di 10° .

Le versioni di Comsol utilizzate per ottenere tutti i dati precedente presentati non includono la fisica dello scattering in presenza di nanoparticelle, in particolare le sezioni trasversali di estinzione, dispersione e assorbimento delle particelle di dispersione (teoria di Rayleigh, teoria di Mie e i modelli asintotici per particelle di scattering otticamente grandi).

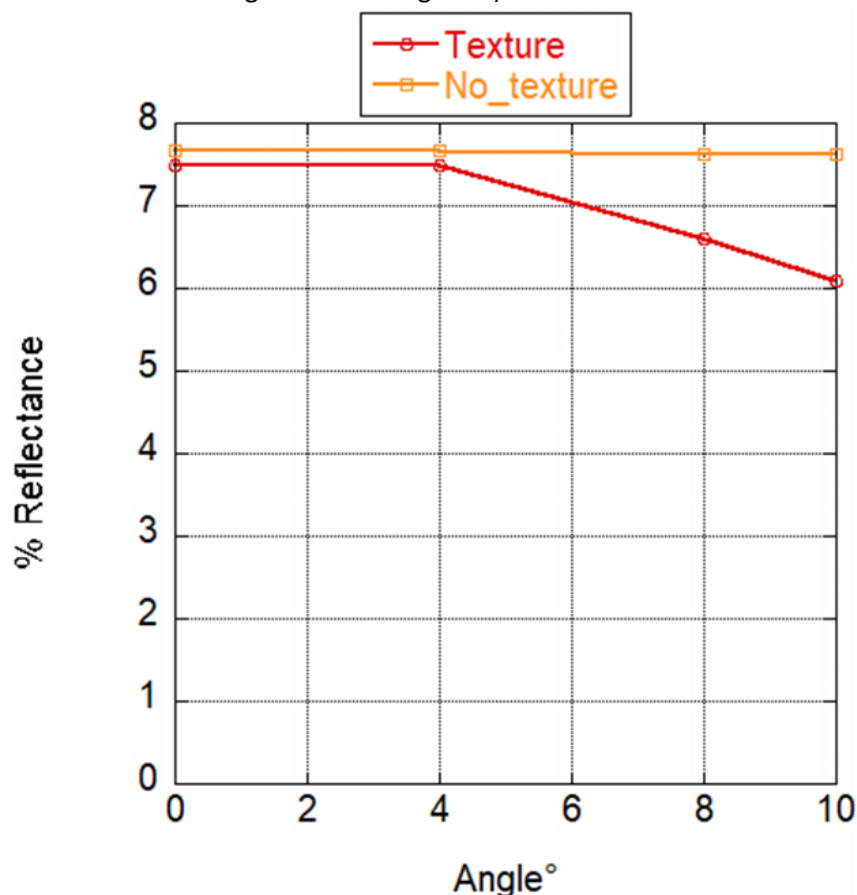


Figura 17: Riflettanza vetro testurizzato con silicone nano caricato con indice di rifrazione $n=1.63$.

Questi risultati sono in linea con quanto ottenuto sperimentalmente in ENEA su una struttura multistrato simile a quella simulata (vedi figura seguente): si nota come la curva rossa (new front), che rappresenta la struttura testurizzata, abbia una riflettanza solo leggermente inferiore (1-2 punti %) rispetto alla struttura senza texture (curva nera, new back) intorno ai 550 nm.

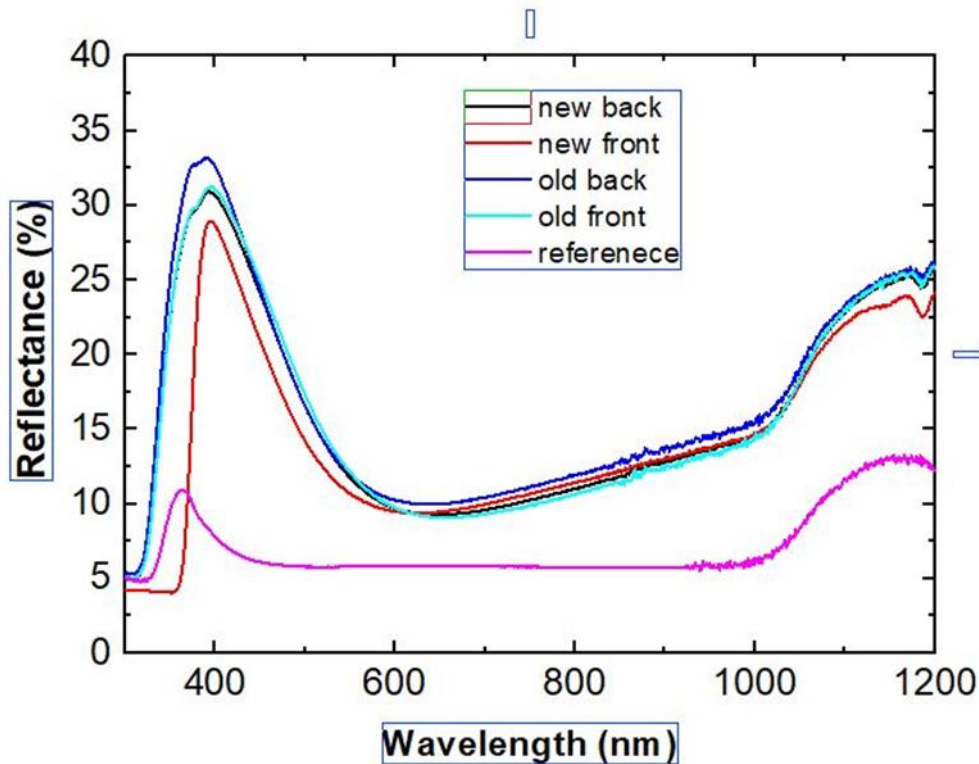


Figura 18: Misure di riflettanza sui mini moduli realizzati. La misura new back e old back è realizzata facendo incidere la luce dal lato del vetro non testurizzato, mentre new front e old front sono relative al lato del vetro testurizzato. New e old si riferiscono a due tipologie di testurizzazioni.

Da una verifica sperimentale risulta che le misure old front sono riferite ad un vetro che non ha subito una testurizzazione corretta, per cui in definitiva l'unico vetro testurizzato con micro-piramidi è il new front.

In conclusione, l'incapsulante usato e cioè il silicone nano caricato con titania non ha un sufficiente salto d'indice e quindi è come se si annullasse l'effetto della testurizzazione sul vetro. Dato che non sono disponibili polimeri incapsulanti con elevato indice di rifrazione, cioè almeno superiori a 1.7) si renderà necessario aggiornare i modelli di estrazione dei parametri n e k al fine di tener conto dello scattering o ricercare nano particelle di dimensioni inferiori a $1/100$ della lunghezza d'onda (e.h. nano particelle di silicio con diametro inferiore a 10nm) al fine di ridurre gli effetti di scattering. Sarà quindi necessario sviluppare un incapsulante ad elevato indice di rifrazione con elevata trasmittanza come, ad esempio, riportato nella bibliografia [2,4].

Bibliografia

1. J. H. Huang et al., Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 46, (2015), 168–175.
2. Guoyan Zhang et al., RSC **Adv.**, 2015, **5**, 62128-62133.
3. COMSOL Multiphysics® v. 5.5. www.comsol.com. COMSOL AB, Stockholm, Sweden.
4. Wontae Jang, Keonwoo Choi, Ji Sung Choi, Do Heung Kim, Kookheon Char, Jeewoo Lim, and Sung Gap Im “Transparent, Ultrahigh-Refractive Index Polymer Film ($n \sim 1.97$) with Minimal Birefringence ($\Delta n < 0.0010$)” ACS Applied Materials & Interfaces 2021, 13, 51, 61629-61637

CV del responsabile dell'attività Marco Balucani

Marco Balucani, Associate Professor at Sapienza University of Rome, teaching Micro-electro-mechanical systems (MEMS) and Electronics. Member of CNIS (Centro di ricerca per le Nanotecnologie applicate all'Ingegneria della SAPIENZA) Technical-Scientific Committee. His research interests are multidisciplinary, they include nano/microelectromechanical systems, microelectronic integrated circuits (IC) design and technology, electrochemistry of semiconductors and metals, integrated optoelectronics, materials science and applications of porous silicon, solid state physics and thin film technology. Throughout his scientific research career, he developed new technologies to provide novel applications in various interdisciplinary research fields (e.g. MEMS, probe card, aerospace micro-rockets, electronic packaging, optical and electrical interconnections and silicon solar cell) some of the developed technologies have been industrialized and other are under industrialization. He has conceived, created, planned and managed several National and European scientific projects (i.e. SIBLE and OLSI); published more than 140 papers in international journals and/or conferences (6 of them as invited talks), organized two international conferences and one national conference, and filed more than 30 international patents.