



**Accordo di Programma MiSE-ENEA**



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

**RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO**



# Light management in celle a film sottile

**Dr. Maria Luisa Addonizio**  
ENEA, UTTP-FOS

**ENERGIA ELETTRICA DA FONTE SOLARE**  
Workshop, Roma - 27 maggio 2015

## Ossidi trasparenti e conduttivi (TCO)

- Alta band-gap ( $> 3$  eV)  $\Rightarrow$  trasparenza nel range visibile dello spettro
- Alto livello di drogaggio  $\Rightarrow$  conducibilità

## Usi Industriali del TCO

### ENERGIA

Elettrodi trasparenti per celle fotovoltaiche (da 6 a 14 \$ /m<sup>2</sup> il solo TCO)

Vetri basso emissivi (15 \$/m<sup>2</sup> )

Dispositivi elettrocromici (es. vetri automobili)

### ELETTRONICA

Elettrodi trasparenti per display a pannelli piani

TFT's trasparenti, LED's e laser semiconduttori

**Domanda TCO glass      500M m<sup>2</sup> by 2012      ~10 B\$**

**Il TCO è parte integrante della struttura di un dispositivo PV**

**Impiego:** tutte le tecnologie PV a film sottile, celle organiche o ibride, eterogiunzioni

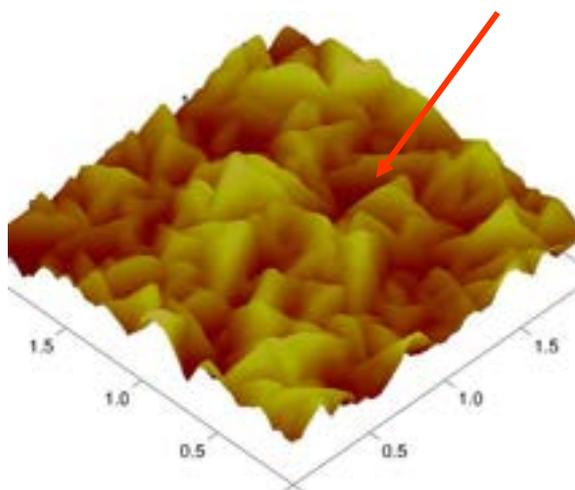
## Caratteristiche

Tipo di cella	TCO di uso corrente	Caratteristiche del TCO
Eterogiunzioni	ITO, ZnO	Buona conducibilità e proprietà interfacciali, bassa temperatura di deposizione, light trapping
CIGS	i-ZnO/Al:ZnO	Stabilità interfacciale al CdS, bassa temperatura di deposizione, resistenza alla diffusione
CdTe	SnO <sub>2</sub> , Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> /Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	Interfaccia CdS/CdTe stabile alla temperatura, barriera alla diffusione
Polimeriche o ibride	ZnO, SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	Nanostrutture con alta superficie esposta, accoppiamento della work-function, corretto livello di drogaggio
a-Si; $\mu$ c-Si	SnO <sub>2</sub> , ITO, ZnO	Stabilità chimica e termica, buona conducibilità, testurizzazione

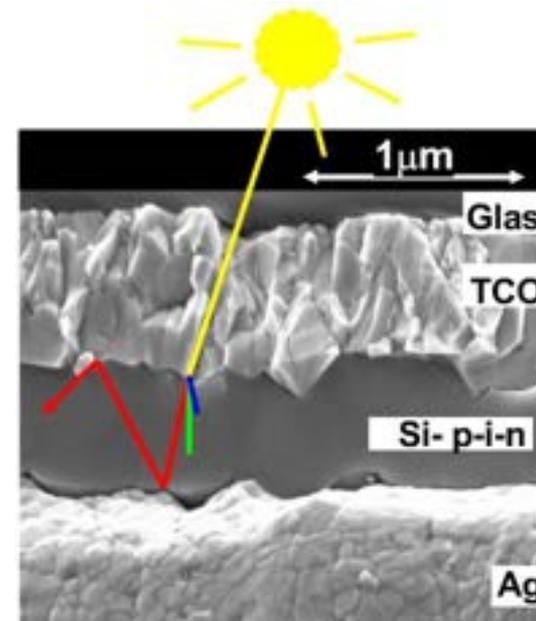
# Caratteristiche del TCO per celle solari a film sottile di silicio

1. Trasparente  $T > 80\%$  nel range 400 – 1100 nm
2. Conduttivo  $\rho < 1 * 10^{-3} \Omega \text{ cm}$
3. Superficie testurizzata con appropriata morfologia in modo da garantire:
  - Light trapping nella regione IR dello spettro (aumento della corrente fotogenerata (> 25%) e riduzione dello spessore di silicio)
  - effetto anti-riflettente (aumento della radiazione che entra nel dispositivo)

Superficie testurizzata



Light scattering



➤ **TCO utilizzati:**  $\text{SnO}_2$ : (F, Sb)     $\text{In}_2\text{O}_3$ :Sn (ITO)     $\text{ZnO}$ : (Al, Ga, B)

➤ **Disponibilità di mercato e costi di substrati vetro /TCO**

**ITO** -ampia disponibilità (riduzione riserve di Indio  $\Rightarrow$  aumento del costo)

**$\text{SnO}_2$**  -Monopolio ASAHI Comp. (vetri SLG + buffer di  $\text{SiO}_2$  ~ 16 €/m<sup>2</sup>)

**ZnO** -assenza di un prodotto commerciale per PV a film sottile

**Incidenza del costo del substrato (vetro + TCO) sul processo di produzione: ~ il 30% del costo finale del dispositivo**

## Vantaggi dell' ossido di zinco

- ✓ Ampia disponibilità di zinco in natura
- ✓ Stabilità al plasma di idrogeno (idoneo sia per a-Si:H che per  $\mu\text{c-Si:H}$ )
- ✓ Efficace funzione barriera per interdifferenze dal substrato
- ✓ Poco costoso (ottenibile con processi a bassa temperatura)
- ✓ Valida alternativa sia ai costosi ossidi commerciali di  $\text{SnO}_2$  che come sostituto dell'ITO a causa della riduzione delle riserve naturali di indio



Customized Low Pressure-  
MOCVD apparatus  
(ENEA-Elettrorava)

## MetalOrganic Chemical Vapour Deposition (LPCVD)

- ✓ Area di deposizione: 30 x 30 cm<sup>2</sup>
- ✓ B:ZnO (BZO)
- ✓ Alta velocità di deposizione > 2.8 nm/sec
- ✓ Deposito completamente testurizzato

**ENEA patent # RM2008A000405** (*Metodo per la fabbricazione in linea di strati sottili di ZnO:B trasparente, conduttivo e testurizzato su larga area, e relativo apparato*)



## RF Magnetron Sputtering (MRC-630)

- ✓ Area di deposizione: 30 x 30 cm<sup>2</sup>
- ✓ ZnO: (Al, Ga) (AZO),(GZO), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO)

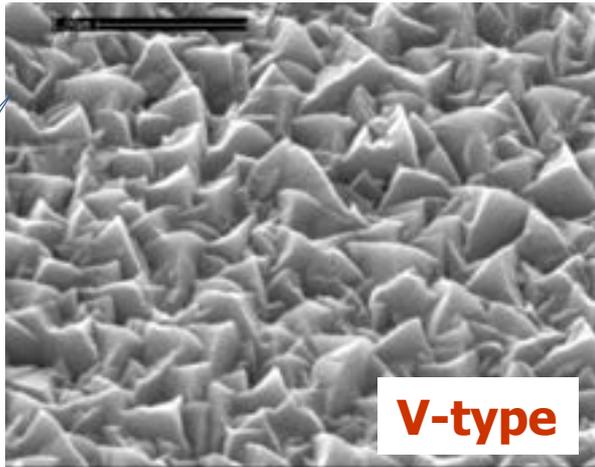
**Uniformità di spessore e proprietà elettriche  
Processo perfettamente ripetibile**

## Tecnica sol-gel

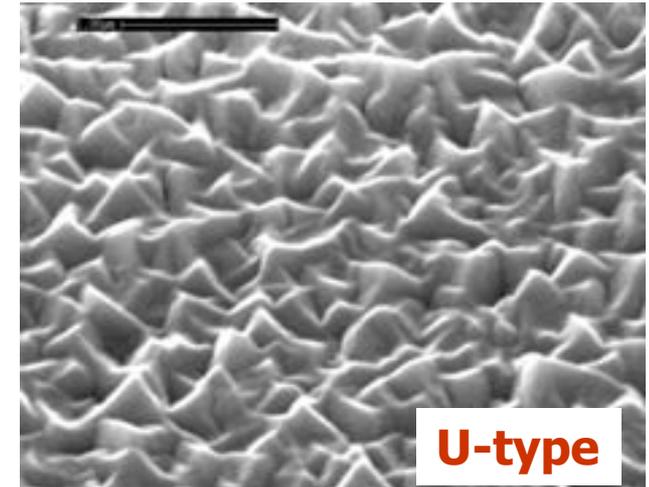
# Light trapping in celle solari a film sottile ZnO:B a singola testurizzazione

Modifica della superficie: Trattamenti in plasma di Argon - Reactive Ion Etching (RIE)

Dispositivi a film sottile di silicio



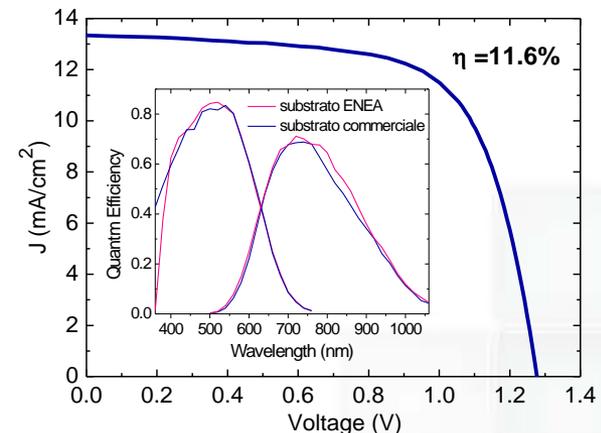
ZnO:B  
Spessore ~ 2 $\mu$ m  
Depositato per  
MOCVD  
RIE in plasma di  
Ar (30 min)



Lo ZnO prodotto per CVD e modificato con trattamento in plasma di argon ha migliori prestazioni rispetto all'SnO<sub>2</sub> commerciale

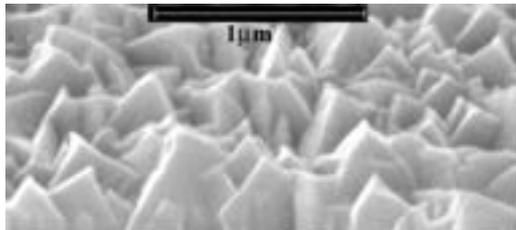
Addonizio et al. EUPVSEC 2006, 2007  
Addonizio et al. TSF 2009

Roma, 27 maggio 2015



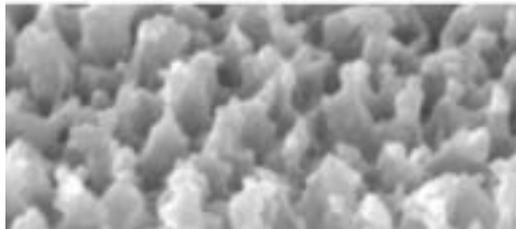
# Strategie di Light trapping per celle solari a film sottile ZnO a doppia testurizzazione per MOCVD

## *Morphologia e fattore di scattering di superfici di ZnO:B altamente testurizzato*

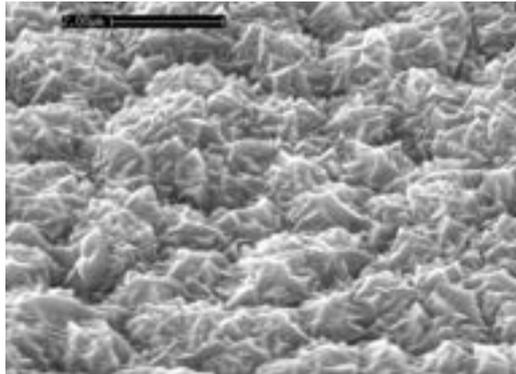


### Struttura piramidale

As grown  
(1 layer di BZO)  
RMS = 64 nm

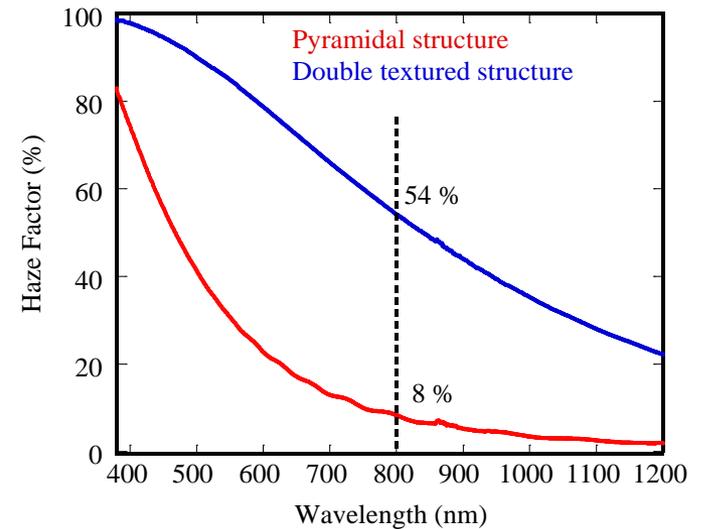
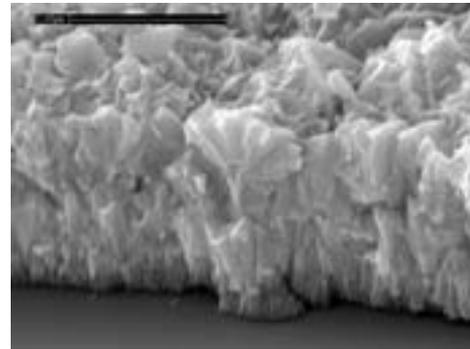


Etching  
HCl



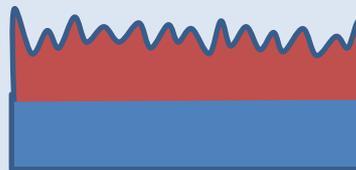
### Struttura a doppia testurizzazione

Dopo deposizione  
2 layer di BZO  
RMS = 140 nm



# Elementi innovativi nella strategia TCO nell'ambito del AdP 2012-2014

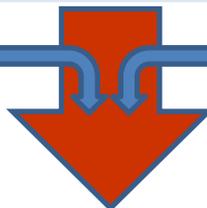
Tecnologia consolidata



TCO naturalmente testurizzato depositato per CVD su vetro flat

Abbattimento costi

Miglioramento light trapping



Testurizzazione vetro

+ [ TCO per sputtering  
TCO per MOCVD ]



Elettrodo frontale conformalmente testurizzato

**Metodo Aluminium Induced Texture (AIT)**

**Metodo Wet Etching in soluzione acida**

**Metodo Dry Etching in plasma  $CF_4$**

## Testurizzazione diretta del vetro

### Metodo : Aluminium Induced Texture (AIT)



- ✓ Deposizione del metallo (Al ~ 200nm)
- ✓ Trattamento termico a circa 600°C /40 min
- ✓ Attacco chimico

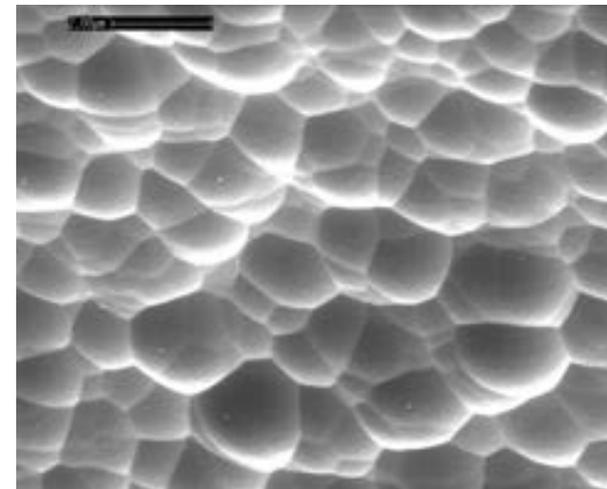
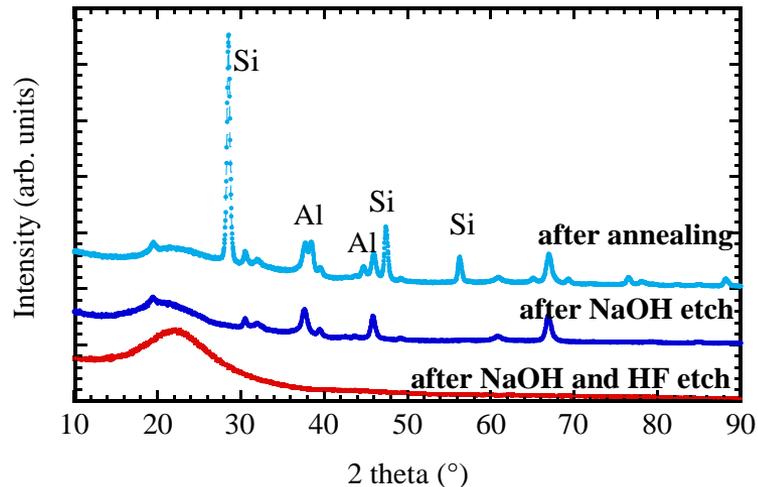


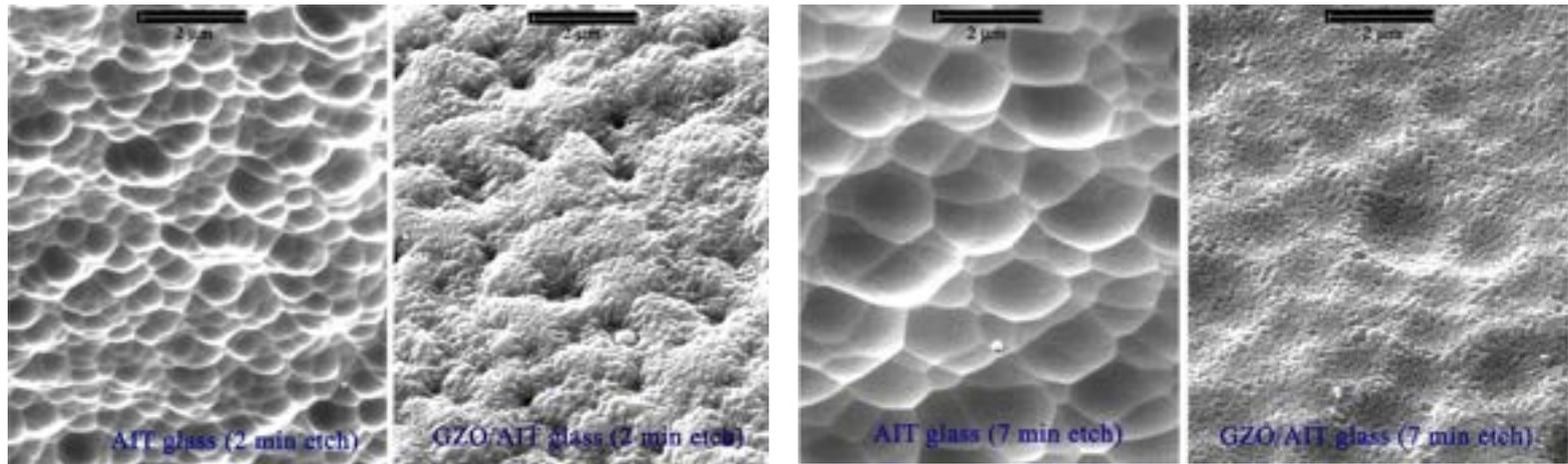
Immagine SEM di un vetro testurizzato

## ✓ Metodo AIT : Ruolo dell'etching chimico

Effetto del tipo di acido (HF e HF:HNO<sub>3</sub>) e del tempo di attacco

## ✓ Deposizione del TCO : ZnO:Ga per sputtering

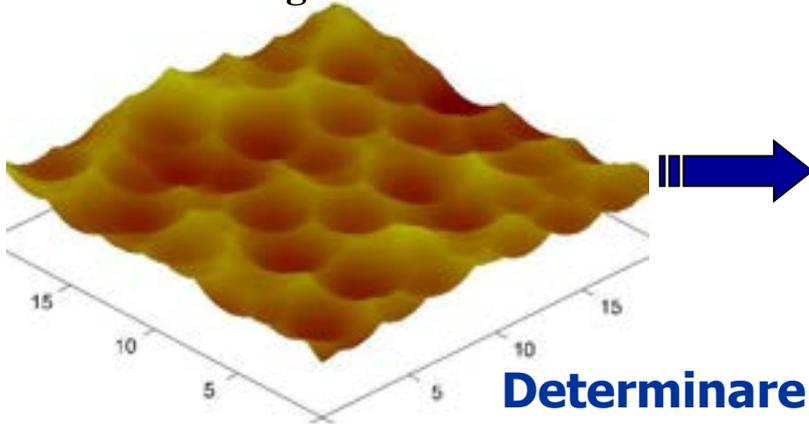
La morfologia e la rugosità dell'ossido sono fortemente dipendenti dalla morfologia del vetro sottostante



<b>RMS =</b>	<b>140</b>	<b>150</b>	<b>71</b>	<b>78</b>
<b>Angolo Incl. =</b>	<b>15</b>	<b>17</b>	<b>9.7</b>	<b>10.5</b>
<b>Haze =</b>	<b>29</b>	<b>33</b>	<b>25</b>	<b>28</b>

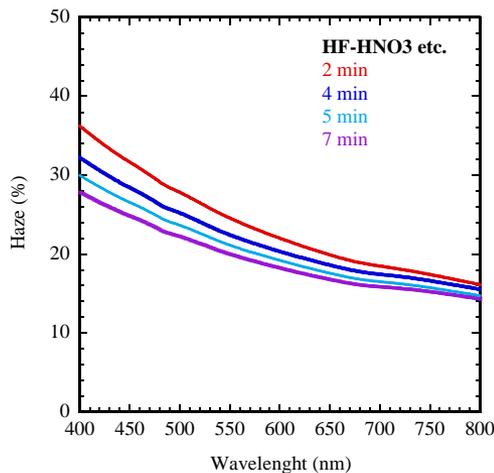
## ✓ Analisi ottica e morfometrica delle superfici

Immagine AFM

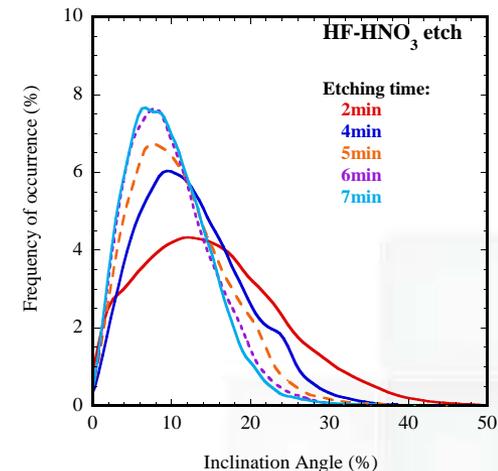


- ✓ Sviluppo di routine di calcolo per l'analisi dei particolari morfologici dell'immagine AFM (Analisi di: rugosità, forma, diametro e profondità delle cavità, angoli di scattering)
- ✓ Relazione tra morfometria delle superfici e proprietà di scattering ottico

**Determinare la rugosità migliore capace di produrre uno scattering della luce che dia un efficiente light trapping**

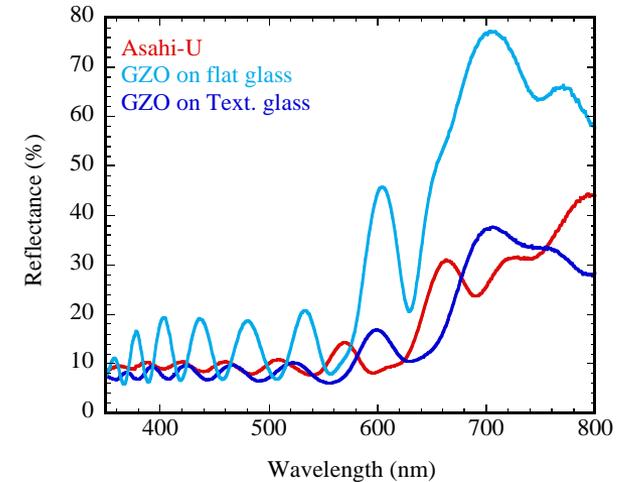
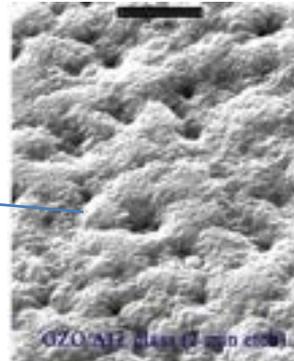
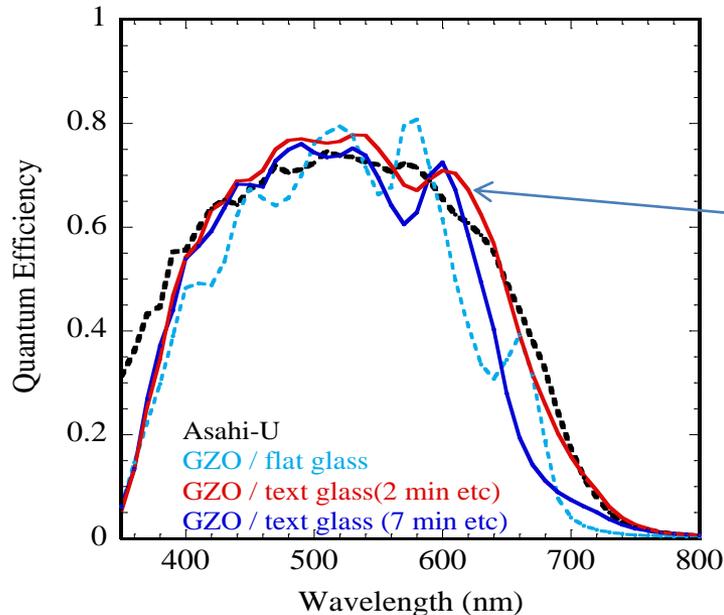


Fattore di scattering e distribuzione angolare delle cavità per differenti tempi di etching



# Strategie di Light trapping per celle solari a film sottile: Sviluppo di vetri testurizzati

## ✓ Realizzazione di dispositivi

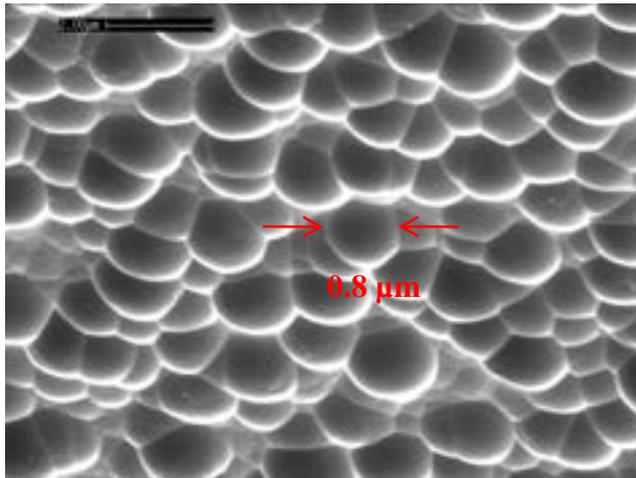


EQE di dispositivi in a-Si:H

**Il dispositivo su GZO/vetro ad alta  
testurizzazione mostra miglior confinamento  
ottico (efficiente light trapping e migliore effetto  
anti-riflesso)**

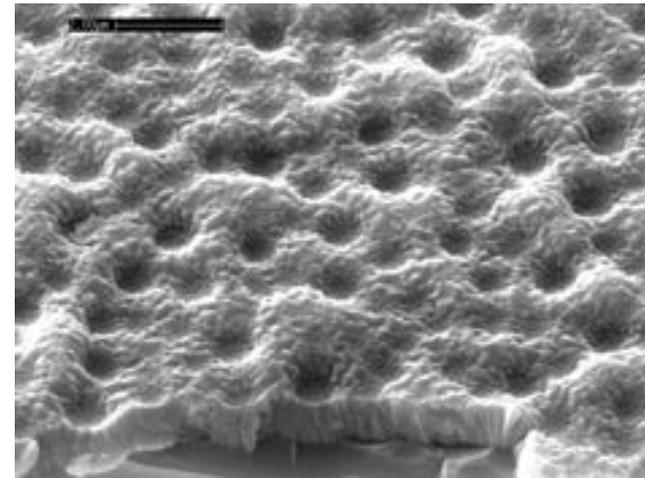
## Wet etching della superficie del vetro

Condotto in collaborazione con l'Università "Federico II" di Napoli

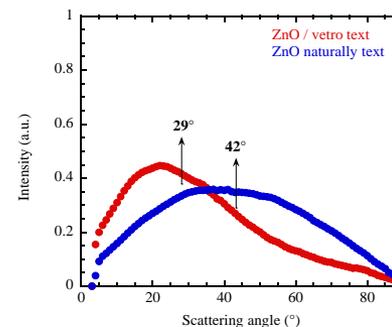


Vetro commerciale **SodaLime**  
trattato con soluzioni di acidi  
diluiti o vapori  
**RMS=60 nm**

- ✓ Light scattering ad angoli più alti danno un miglior effetto di light trapping all'interno del dispositivo
- ✓ Problemi di uniformità e ripetibilità da ottimizzare



Vetro testurizzato ricoperto di  
ZnO:Ga depositato per  
sputtering  
**RMS=103 nm**

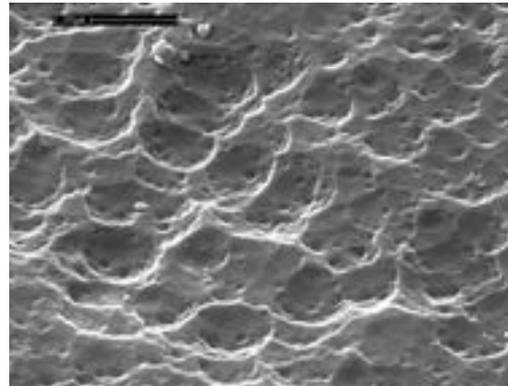


# Testurizzazione del vetro mediante trattamenti in plasma

## Trattamento RIE della superficie del vetro

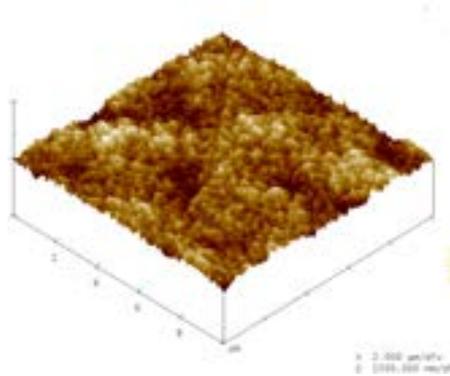


Reactive Ion Etching

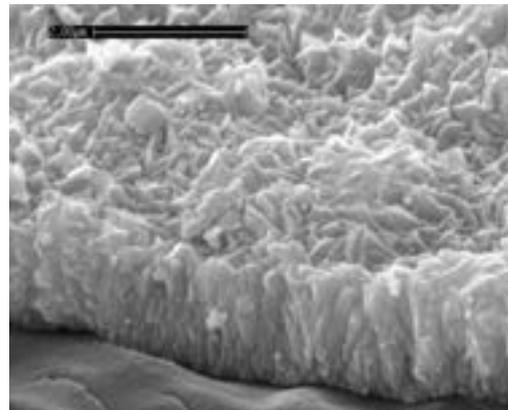


Superficie del vetro trattata  
in plasma di CF<sub>4</sub>

**Presenza di doppia texture**



Sono indotte crescite a doppia  
testurizzazione



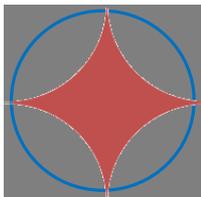
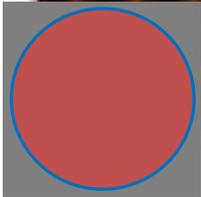
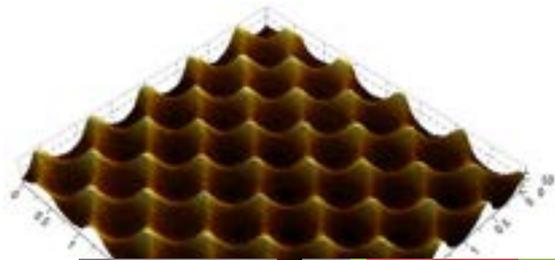
Vetro testurizzato  
ricoperto di ZnO:B per  
MOCVD

rms ~125 nm

# Strategie di light trapping

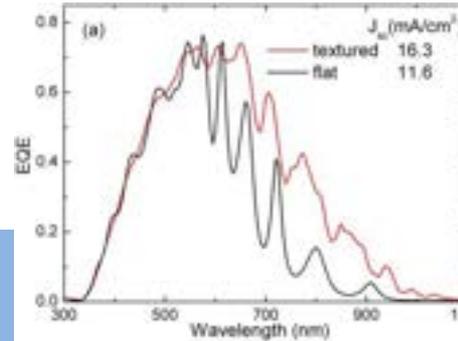
## Strutture periodiche ed aperiodiche

In collaborazione con l'Università del Sannio  
 Patterning di vetri usati come superstrati per la fabbricazione di celle

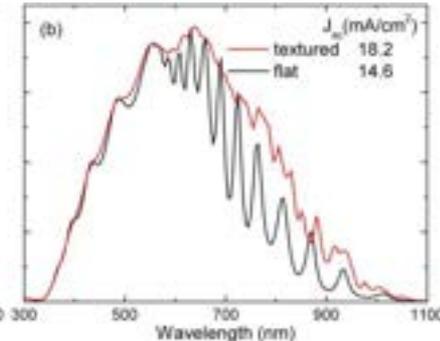


Silver+Zno Buffer    Silicon P-I-N    Front TCO    Glass

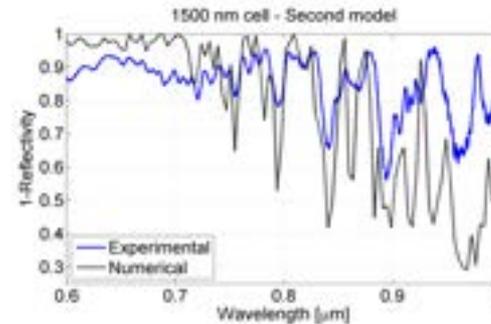
800 nm CELL



1500 nm CELL



Simulatori numerici sono stati sviluppati per predire le performances delle celle ed i risultati confrontati con gli esperimenti.



Miglioramento dell'assorbimento per modelli di strutture periodiche ed aperiodiche.

# Conclusioni e Prospettive future

- ✓ I differenti approcci sperimentati per testurizzare il vetro hanno fornito risultati promettenti in termini di morfologia e di scattering della radiazione
- ✓ Dispositivi su vetro testurizzato hanno fornito prestazioni, in termini di light trapping, comparabili a quelli che utilizzano TCO naturalmente testurizzato
- ✓ La testurizzazione del substrato di vetro è una valida alternativa tecnologica a costo potenzialmente basso

- **Stabilità delle proprietà elettriche a lungo termine del TCO**
- **TCO ottimizzati per celle ad eterogiunzione**
- **Sviluppo di TCO nanostrutturati per celle ibride**



# Grazie per l'attenzione

[marialuisa.addonizio@enea.it](mailto:marialuisa.addonizio@enea.it)