

Ricerca di Sistema elettrico



Contatti selettivi trasparenti a base di film sottili di silicio nanocristallini per celle a eterogiunzione di silicio ad alta efficienza (LA1.21)

E. Bobeico, A. Citarella, M. Della Noce, M. Ferrara, L. Fusco, L. Lancellotti, C. Malerba, L. Martini, F. Menchini, E. Santoro, I. Usatii, P. Scognamiglio, L. Verdoliva, L. V. Mercaldo, P. Delli Veneri

CONTATTI SELETTIVI TRASPARENTI A BASE DI FILM SOTTILI DI SILICIO NANOCRISTALLINI
PER CELLE A ETEROGIUNZIONE DI SILICIO AD ALTA EFFICIENZA (LA1.21)

E. Bobeico, A. Citarella, M. Della Noce, M. Ferrara, L. Fusco, L. Lancellotti, C. Malerba, P. Mangiapane, L. Martini, F. Menchini, E. Santoro, L. Serenelli, I. Usatii, P. Scognamiglio, L. Verdoliva, L. V. Mercaldo, P. Delli Veneri

ENEA – TERIN SPV

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell’Ambiente e della Sicurezza Energetica – ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.1 “Fotovoltaico ad alta efficienza”

Linea di attività: LA1.21

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile Linea di Attività: ENEA

Mese inizio previsto: 01/07/2023

Mese inizio effettivo: 01/07/2023

Mese fine previsto: 31/12/2024

Mese fine effettivo: 31/12/2024

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti.....	6
3	Prodotti attesi	7
4	Prodotti sviluppati	8
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	9
6	Sintesi delle attività svolte	10
7	Dettaglio delle attività svolte.....	11
7.1	Sviluppo di film sottili di silicio nanocristallini drogati di tipo n e di tipo p.....	11
7.2	Realizzazione di celle a eterogiunzione di silicio con i differenti strati drogati	15
7.2.1	Test di realizzazione di celle SHJ con differenti spessori di film amorfo di tipo n..	16
7.2.2	Test di realizzazione di celle SH con film sottili nanocristallini di tipo n	17
7.2.3	Prototipi di cella ad eterogiunzione di Si su wafer M2 (156 x 156 mm ²)	19
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	21
9	Pubblicazioni scientifiche	22
10	Eventi di disseminazione	23

Indice delle figure

Figura 1 – Conducibilità vs drogaggio valutato dal rapporto PH ₃ /SiH ₄ per film sottili cresciuti su vetro trattato con un plasma di idrogeno, sequenza indicata in tabella 1 con H ₂ + n nc-Si.	13
Figura 2 – (a) Valori di conducibilità misurati su film di Si drogati di tipo n depositati su differenti substrati (vetro, wafer/a-Si:H, wafer/a-Si:H/n a-Si:H) o differenti pre -trattamenti (Plasma di H ₂ , esposizione all'aria - O ₂ , plasma di CO ₂), utilizzando gli stessi parametri di processo PECVD (in particolare per il drogaggio è stato utilizzato il rapporto Ph ₃ /SiH ₄ = 0.015); (b) Evoluzione degli spettri Raman: il film cresciuto su vetro presenta un intenso picco a 520 cm ⁻¹ , dovuto alla presenza della fase cristallina che scompare quando il film viene cresciuto sul passivante (a-Si:H) con conseguente forte riduzione della conducibilità del materiale. L'esposizione all'aria, così come l'utilizzo di un plasma di CO ₂ favoriscono la crescita di fase cristallina come è evidente dalla curva verde e dall'incremento della conducibilità.....	13
Figura 3 – Costanti ottiche valutate tramite misure di ellissometria dei film sottili drogati n (PH ₃ /SiH ₄ = 0,015) depositati su differenti substrati con e senza passivante amorfo eventualmente a valle di trattamenti quali plasma di H ₂ , plasma di CO ₂ , interruzione del vuoto tra la deposizione del passivante e quella dello strato drogato n.....	14
Figura 4 – Costanti ottiche dei alcuni campioni di tabella 2 valutate tramite misure di ellissometria.....	15
Figura 5 – (a) Schema della cella SHJ su wafer di c-Si di tipo n float-zone testurizzato in configurazione con l'emettitore sulla parte posteriore della cella, che significa depositare lo strato trasportatore di lacune sulla parte posteriore del dispositivo. Gli spessori dei vari film utilizzati sono: 5 nm per lo strato i a-Si:H, 12 nm per lo strato p a-Si:H, 80 nm per gli strati di TCO, 500 nm di Al o Ag per completare il contatto esteso sulla parte posteriore della cella e qualche micron di Al o Ag per le griglie frontali. Tipologia e spessore dello strato sottile di silicio di tipo n sono stati variati nei vari esperimenti.....	15
Figura 6 – (a) Curve JV e (b) curve di efficienza quantica esterna misurata al variare dello spessore dello strato sottile di silicio drogato di tipo n amorfo (n a-Si:H) sulla parte frontale del dispositivo.....	16
Figura 7 – (a) Curve JV e (b) curve di efficienza quantica esterna misurata al variare dello spessore dello strato sottile di silicio drogato di tipo n nanocristallino (condizioni di deposizioni simili a quelle del campione Onc18 - O ₂ + nc-Si di tabella 1) sulla parte frontale del dispositivo.....	17
Figura 8 – (a) tempo di vita dei portatori di strutture semifinite realizzare cioè depositando il passivante e i film drogati sulle due superfici del wafer che evidenziano una riduzione sia della qualità della passivazione (riduzione del lifetime ad ad alte densità dei portatori) che dell'effetto campo procurato dai drogati per i film depositati dopo esposizione all'aria della superficie del passivante o a valle del plasma di CO ₂ sullo stesso film passivante; (b) Curve JV dei dispositivi finiti.	18
Figura 9 – Curve di efficienza quantica esterna misurate su dispositivi con differenti strati sottili di silicio di tipo n.	18
Figura 10 – (a) Prototipo di cella SHJ su wafer M2 e (b) caratteristica JV del dispositivo.	19
Figura 11 – Immagini di fotoluminescenza ottenute a differenti livelli di iniezione che evidenziano la presenza di shunt sui bordi che determinano una riduzione del segnale PL.	19

Indice delle tabelle

Tabella 1 - Film sottili di silicio drogato di tipo n depositati su vetro utilizzando differenti condizioni in termini di: parametri di processo PECVD, presenza o meno dello strato di silicio amorfo generalmente utilizzato nei dispositivi per passivare il wafer di Si, eventuali trattamenti atti a favorire la crescita di fase cristallina. I film sono stati cresciuti fissando: diluizione di H_2 ($H_2/(SiH_4+H_2)$) pari a circa 99%), pressione (9.5 mbar) e potenza (750 W). Per ogni film sono riportati i valori di conducibilità e spessori, questi ultimi ricavati da misure di ellissometria .. 11

Tabella 2 - Film sottili di silicio drogato di tipo p depositati in differenti condizioni in termini di: parametri di processo PECVD, pretrattamenti, presenza o meno sul substrato di vetro del film di silicio amorfo passivante utilizzato nelle celle SHJ. 14

Tabella 3 -- Parametri FV delle celle le cui JV sono mostrate in figura 6(a). *La Voc più bassa misurata sul dispositivo da 5 nm è probabilmente stata causata dalla necessità di ritagliare la cella in seguito alla rottura del campione con un contributo della superficie non passivata alla prestazione complessiva della cella.....16

1 Risultati attesi

Sviluppo di film a base di silicio nanocristallino drogati di tipo p e di tipo n nel sistema di deposizione PECVD della Indeotec da utilizzare come trasportatori di carica in celle solari SHJ. Si prevede di depositare film di silicio di spessore dell'ordine di alcune decine di nanometri caratterizzati da conducibilità dell'ordine di 10^{-3} S/cm nel caso del drogaggio di tipo p e di 10^{-1} S/cm per i materiali drogati di tipo n. Per quanto riguarda le proprietà ottiche, i film di silicio nanocristallino drogati avranno valori di E_0 , che corrisponde al valore di energia per il quale il coefficiente di assorbimento è pari a 10^4 cm⁻¹, intorno a 2eV.

Saranno realizzate celle ad eterogiunzione di silicio di piccola area (2 x 2 cm²) con tali strati selettivi a base di film nanocristallini drogati con correnti di circa 40 mA/cm².

Saranno realizzati prototipi di cella SHJ su wafer di Si 156 x 156 mm² con gli strati trasportatori trasparenti a base di film nanocristallini di silicio drogati messi a punto.

Saranno supportate le attività sullo sviluppo di materiali e processi innovativi per celle a eterogiunzione di silicio, fornendo ai partner strutture semifinite per la realizzazione delle celle e/o caratterizzando le celle una volta completate.

2 Risultati ottenuti

Sono stati ottenuti i seguenti risultati:

- Sviluppo di film di silicio nanocristallino drogati di tipo n e di tipo p;
- Studio degli effetti degli strati sottostanti e di eventuali pretrattamenti sulla crescita di materiali a fase mista amorfo-cristallina;
- Realizzazione di celle a eterogiunzione di silicio con vari strati drogati di tipo n con correnti che hanno raggiunto il valore previsto e pari a 40 mA/cm^2 ;
- Realizzazione di prototipi di celle SHJ su wafer di Si M2 ($156 \times 156 \text{ mm}^2$)
- Supporto allo sviluppo di materiali innovativi per celle SHJ in collaborazione con i co-beneficiari.

3 Prodotti attesi

Report tecnico-scientifico dal titolo "Contatti selettivi trasparenti a base di film sottili di silicio nanocristallini per celle a eterogiunzione di silicio ad alta efficienza"

4 Prodotti sviluppati

Il presente report "Contatti selettivi trasparenti a base di film sottili di silicio nanocristallini per celle a eterogiunzione di silicio ad alta efficienza" - RdS_PTR22-24_PR1.1_LA1.21_412

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Il lavoro è proceduto secondo le previsioni e le attività pianificate hanno raggiunto gli obiettivi stabiliti. Non si segnalano, quindi, scostamenti tra i risultati attesi e quelli ottenuti.

6 Sintesi delle attività svolte

Sono stati studiati film sottili di silicio drogati di tipo p e di tipo n nanocristallini. I film sono stati depositati mediante tecnica PECVD con gli spessori tipicamente utilizzati nei dispositivi (10-20 nm) e caratterizzati per valutarne le proprietà strutturali, elettriche ed ottiche. È stato studiato l'effetto dello strato passivante sottostante e di eventuali pretrattamenti sulle proprietà dei film di Si drogati nanocristallini. Sono stati ottenuti film con valori di conducibilità che per i materiali drogati n hanno raggiunto valori di circa 7 S/cm.

Alcuni dei materiali drogati realizzati sono stati testati nelle celle ad eterogiunzione di silicio ottenendo correnti fino a 40 mA/cm². Ulteriore sperimentazione è necessaria per migliorare l'interfaccia tra intrinseco passivante e film sottili di Si nanocristallini drogati, migliorando, così, complessivamente le prestazioni elettriche dei dispositivi. Sono stati anche realizzati i primi prototipi di cella su wafer M2 (156 x 156 mm²).

7 Dettaglio delle attività svolte

Di seguito vengono descritte le attività che hanno riguardato lo studio di trasportatori di carica a base di film sottili di silicio drogati di tipo n e di tipo p per celle solari ad eterogiunzione di silicio (SHJ) che consentano di ridurre l'assorbimento parassita degli stessi strati, ottimizzando, così, la fotocorrente delle stesse celle. Si descriveranno prima i risultati delle attività sulla deposizione e caratterizzazione dei singoli strati trasportatori e verranno, poi, descritti i risultati ottenuti sulle celle SHJ realizzate con differenti strati drogati.

In collaborazione con diversi co-beneficiari impegnati sullo sviluppo di materiali innovativi per celle a base di silicio sono state svolte sperimentazioni congiunte, anche con scambio di campioni, che hanno riguardato la caratterizzazione di materiali e dispositivi. Per i risultati di queste attività si rimanda ai report dedicati.

7.1 Sviluppo di film sottili di silicio nanocristallini drogati di tipo n e di tipo p

Una prima fase del lavoro ha riguardato lo studio dei processi di deposizione mediante tecnica PECVD di film sottili di silicio drogati di tipo n depositati in varie condizioni, scegliendo i parametri in modo da favorire la crescita di fase amorfa (n a-Si) o nanocristallina (n nc-Si). In particolare la crescita di fase ordinata è ottenuta utilizzando alte diluizioni di idrogeno nella miscela di gas [1]. La tabella 1 raccoglie parte della sperimentazione fatta per indagare sia varie condizioni di deposizione, in particolare drogaggio e temperatura, ma soprattutto per indagare possibili trattamenti atti a favorire la crescita di fase nanocristallina. Infatti, i film sottili di Si nanocristallini sono materiali non omogenei lungo la loro direzione di crescita, costituiti da cristalliti immersi in una matrice amorfa, e presentano tipicamente una composizione strutturale variabile nelle prime decine di nanometri di crescita che sono proprio gli spessori tipicamente utilizzati nei dispositivi. La crescita di fase nanocristallina ed in particolare la sua evoluzione lungo lo spessore dipendono non solo dai parametri di deposizione ma anche dalla tipologia di substrato e da eventuali trattamenti utilizzati prima della deposizione quali ad esempio plasma di idrogeno e/o plasma di CO₂ [2]. In generale la sperimentazione ha valutato prima le caratteristiche elettriche e strutturali dei film depositati su vetro trattato con un plasma di H₂ e poi ha valutato cosa succede quando lo stesso processo sia utilizzato per crescere il film sullo strato di silicio amorfo sottile (circa 5 nm) necessario per passivare la superficie dei wafer di Si sui quali vengono realizzati i dispositivi.

Tabella 1 - Film sottili di silicio drogati di tipo n depositati su vetro utilizzando differenti condizioni in termini di: parametri di processo PECVD, presenza o meno dello strato di silicio amorfo generalmente utilizzato nei dispositivi per passivare il wafer di Si, eventuali trattamenti atti a favorire la crescita di fase cristallina. I film sono stati cresciuti fissando: diluizione di H₂ (H₂/(SiH₄+H₂) pari a circa 99%), pressione (9.5 mbar) e potenza (750 W). Per ogni film sono riportati i valori di conducibilità e spessori, questi ultimi ricavati da misure di ellissometria

Campioni di film sottili di Si drogati di tipo n	Sequenza di processi	PH ₃ /SiH ₄	d _{el} (nm)	σ _D (S/cm)
On2	n a-Si	0.066	6.7	3.3x10 ⁻⁶
On3	n a-Si		15.9	5.1x10 ⁻⁵
Onc1	H ₂ + n nc-Si	0.0067	53.5	1.4

Onc2	H ₂ + n nc-Si		20.8	2.6x10 ⁻⁴
Onc3	i + n nc-Si		24.7	9x10 ⁻⁸
Onc4	i + H ₂ + n nc-Si		25.6	3.1x10 ⁻⁷
Onc8	i + H ₂ + n nc-Si		15.5	9x10 ⁻⁸
Onc6	H ₂ + n nc-Si	0.012	21.9	2.3
Onc6i	i + O ₂ +H ₂ + n nc-Si		26.6	3.7x10 ⁻⁴
Onc7	i + O ₂ +n nc-Si		24.5	1.0x10 ⁻²
Onc9	i + n nc-Si		12.8	5.4x10 ⁻⁸
Onc10	i + H ₂ + n nc-Si		11.6	1.1x10 ⁻⁸
Onc11	H ₂ + nc-Si		6	7x10 ⁻⁷
Onc13	H ₂ + n nc-Si	0.015	22.2	7.1
Onc14	i + n nc-Si		20.8	7.6x10 ⁻⁶
Onc15	i + H ₂ + n nc-Si		20.1	9.2x10 ⁻⁷
Onc16	H ₂ + n nc-Si (180°C)		20.7	2.3
Onc17	i +O ₂ + n nc-Si(180°C)		18.8	1.2x10 ⁻⁴
Onc18	i +O ₂ + n nc-Si(200°C)		18.9	0.21
Onc20	i + n a-Si(2.5nm) + O ₂ (60") + n nc-Si		27.6	3.6x10 ⁻⁶
Onc21	i + n a-Si(2.5nm) + O ₂ (24h) + n nc Si		27.9	1.5x10 ⁻⁴
Onc22	i + n a-Si(2.5nm) + n nc-Si		27.8	2.0x10 ⁻⁶
Onc25	i + CO ₂ + n nc-Si		33.5	2.8
Onc24	i + H ₂ + n nc-Si	0.067	54.1	7.0x10 ⁻¹
Onc26	i + H ₂ + n nc-Si		22.2	7.9 x10 ⁻⁷
Onc27	H ₂ + n nc-Si	0.02	19.1	1.3
Onc28	i + n _{seed} + n nc-Si		21.3	6.2x10 ⁻⁶

La figura 1 mostra la conducibilità al variare del drogaggio per i film ottenuti su vetro sul quale è effettuato un pretrattamento con plasma di H₂ (sequenza indicata in tabella con H₂ + n nc-Si): i valori intorno al S/cm sono tipici di materiali nanocristallini, come confermato da analisi di spettroscopia Raman. Scegliendo quindi il rapporto PH₃/SiH₄ che ha mostrato il più alto valore di conducibilità (PH₃/SiH₄= 0,015), si è valutato cosa succede crescendo lo stesso film

sul passivante amorfo eventualmente a valle di trattamenti vari quali plasma di H₂, plasma di CO₂, interruzione del vuoto tra la deposizione del passivante e quella dello strato drogato n che può determinare effetti analoghi a quelli determinati da un plasma di CO₂. Come si vede dalla figura 2, la crescita del film sullo strato di intrinseco amorfo determina una brusca riduzione della conducibilità che passa da circa 7 S/cm a 10⁻⁶ - 10⁻⁷ S/cm, mentre l'esposizione all'aria o l'utilizzo di un plasma di CO₂ consentono di ottenere nuovamente alte conducibilità che sono un segnale chiaro della presenza di fase nanocristallina nel film. Questa ipotesi è confermata dalle misure di spettroscopia Raman (figura 2b) che evidenziano la presenza di fase cristallina (picco a 520 cm⁻¹) nel film drogato n depositato su vetro e in quello depositato sul passivante dopo aver esposto la superficie all'aria, mentre il film di Si drogato depositato direttamente sul passivante presenta uno spettro che evidenzia una struttura quasi del tutto amorfa.

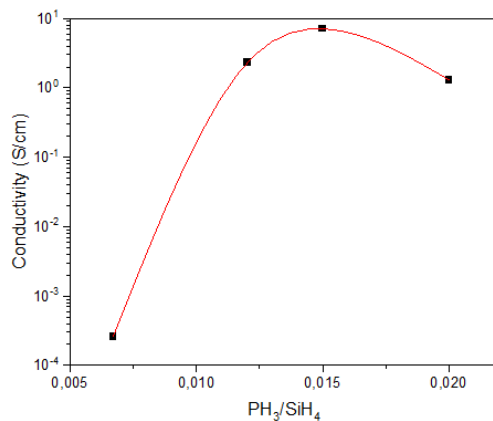
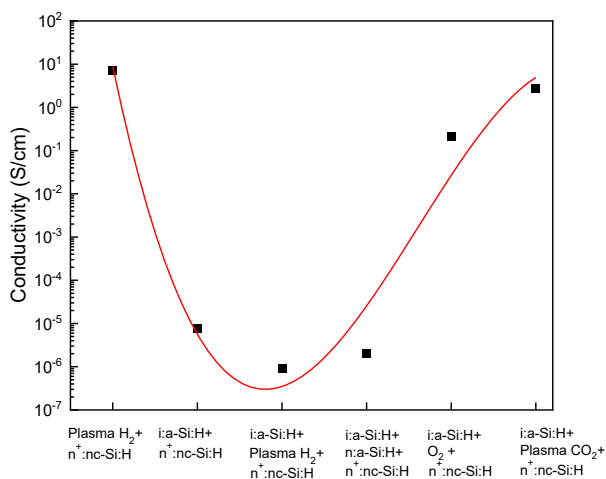
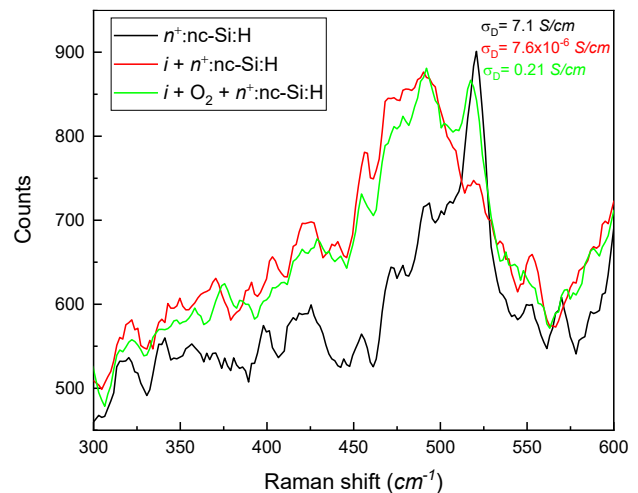


Figura 1 – Conducibilità vs drogaggio, rapporto PH₃/SiH₄, per film sottili cresciuti su vetro trattato con un plasma di idrogeno, sequenza indicata in tabella 1 con H₂ + n nc-Si.



(a)



(b)

Figura 2 – (a) Valori di conducibilità misurati su film di Si drogati di tipo n cresciuti in condizioni tali da favorire la fase nanocristallina e depositati su differenti strutture (vetro, vetro/a-Si:H, vetro/a-Si:H/n a-Si:H) e/o utilizzando differenti pretrattamenti (plasma di H₂, esposizione all'aria - O₂, plasma di CO₂). I film sono stati depositati fissando i parametri di processo PECVD (in particolare per il drogaggio è stato utilizzato il rapporto PH₃/SiH₄= 0.015); (b) Evoluzione degli spettri Raman: il film cresciuto su vetro trattato con un plasma di H₂ presenta un intenso picco a 520 cm⁻¹, dovuto alla presenza della fase cristallina, che scompare quasi del tutto quando il film viene cresciuto sul vetro/a-Si:H con conseguente forte riduzione della conducibilità del materiale. L'esposizione all'aria, così come l'utilizzo di un plasma di CO₂ favoriscono la crescita di fase cristallina come è evidente dallo spettro Raman (curva verde) e dall'incremento della conducibilità (2.8 S/cm).

In figura 3 sono mostrate le costanti ottiche dei film di tipo n cresciuti a $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 0,015$ determinati a partire da misure ellissometriche e del film di ossido di silicio nanocristallino drogato n sviluppato nel vecchio sistema PECVD.

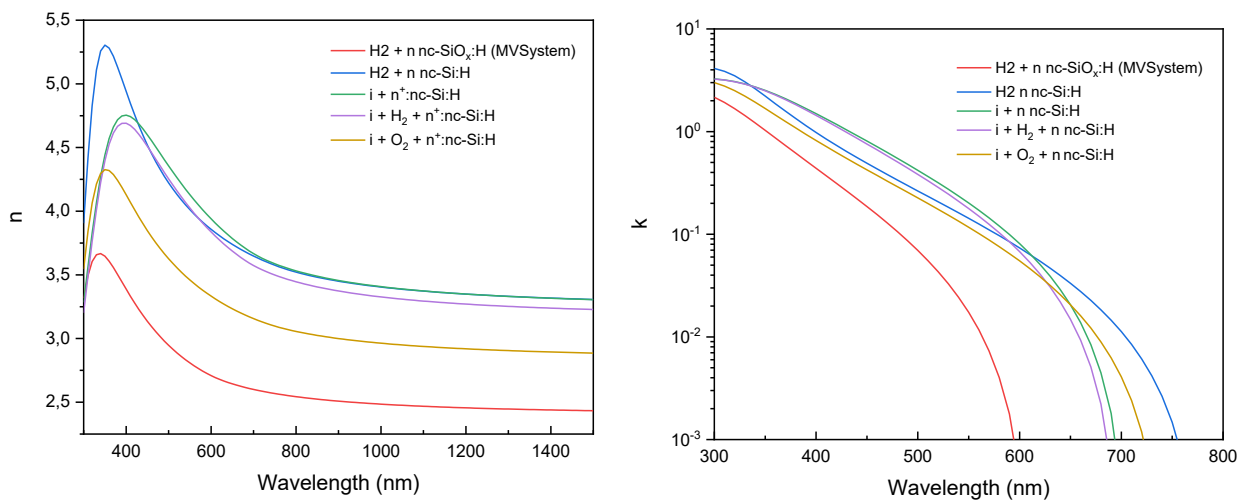


Figura 3 - Costanti ottiche valutate tramite misure di ellissometria dei film sottili drogati n ($\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 0,015$) depositati su vetro con e senza passivante amorfo eventualmente a valle di trattamenti quali plasma di H_2 , di CO_2 , interruzione del vuoto tra la deposizione del passivante e quella dello strato drogato n.

Utilizzando i valori di k è stato possibile valutare per i differenti materiali i valori di E_{04} (energia per la quale il coefficiente di assorbimento assume il valore 10^4 cm^{-1}). Tali valori sono risultati pari a circa 2 eV per tutti i film a parte il film di ossido di silicio nanocristallino, più trasparente, che mostra un valore di circa 2.4 eV.

A partire dai risultati e dalle valutazioni derivanti dalla sperimentazione sui materiali drogati di tipo n, si è proceduto ad estendere gli studi a film sottili di tipo p depositati a fase mista (p nc-Si:H) per valutare anche in questo caso materiali potenzialmente più trasparenti e conduttivi. La realizzazione di film di Si a fase mista di tipo p risulta più complessa in quanto il boro non favorisce la crescita di fase cristallina. La tabella 2 mostra i risultati di alcune degli esperimenti condotti, dove si vede ancora una volta che è necessario un trattamento con plasma di CO_2 affinché si ottengano valori elevati di conducibilità ($>10^{-2} \text{ S/cm}$); tali alti valori sono un segnale della presenza di fase cristallina, come confermato da analisi Raman (grafici non mostrati). Le misure di ellissometria confermano anche in questo caso la possibilità di ottenere film di Si più trasparenti in condizioni di crescita di fase ordinata.

Tabella 2 - Film sottili di silicio drogato di tipo p depositati in differenti condizioni in termini di: parametri di processo PECVD, pretrattamenti, presenza o meno sul substrato di vetro del film di silicio amorfo passivante utilizzato nelle celle SHJ.

Campioni di film sottili di Si drogati di tipo n	Sequenza dei processi	TMB/SiH ₄	Pressione (mBarr)	Potenza (mW/cm ²)	d _{el} (nm)	σ _D (S/cm)
Opc2	H ₂ + p nc-Si:H	0.012	6.7	241	29.0	2.6x10 ⁻⁹
Opc4	H ₂ + p nc-Si:H	0.004			26.3	8.9x10 ⁻⁶
Opc6	H ₂ + p nc-Si:H	0.012	9.5	476	28.4	0.21
Opc7	i + p nc-Si:H				34.7	3.4x10 ⁻¹⁰

Opc8	i + CO ₂ + p nc-Si:H			33,3	0.55
Opc9	i + i _{seed} + p nc-Si:H			33.5	5x10 ⁻¹⁰

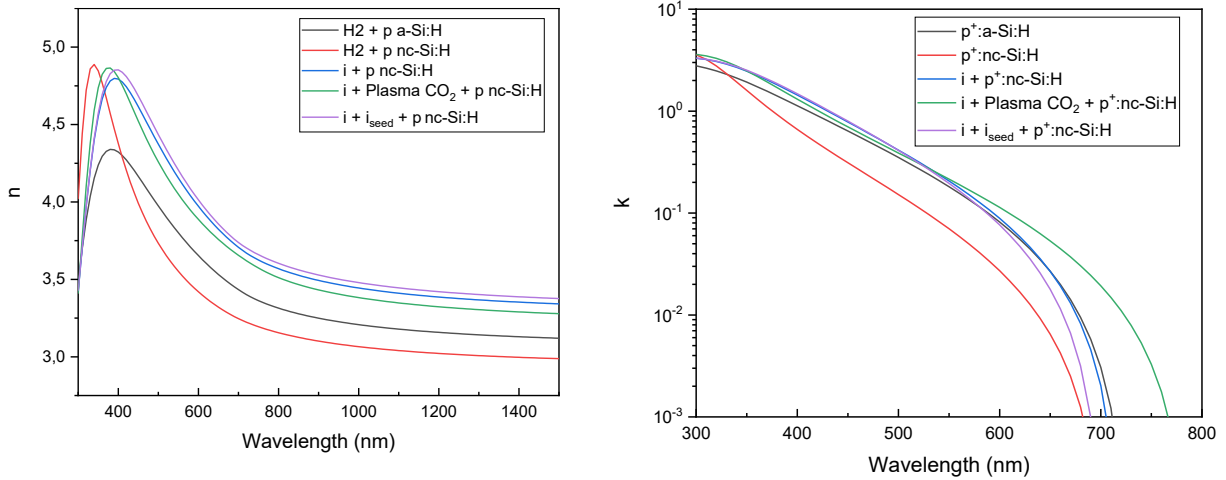


Figura 4 – Costanti ottiche di alcuni campioni di tabella 2 valutate tramite misure di ellissometria.

7.2 Realizzazione di celle a eterogiunzione di silicio con i differenti strati drogati

Nel seguito vengono discussi i risultati ottenuti realizzando celle solari SHJ, secondo lo schema di figura 5, con differenti strati sottili di silicio di tipo n.

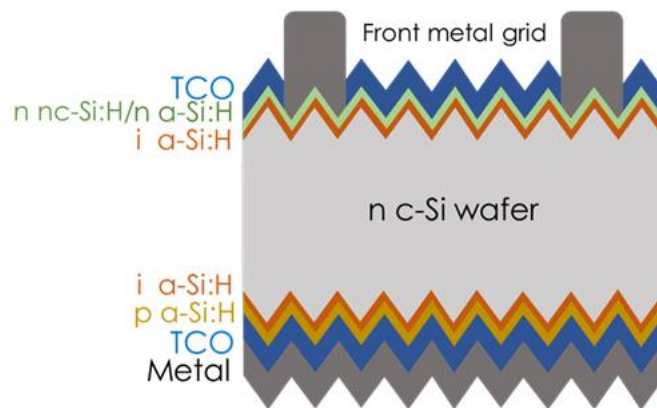


Figura 5 – (a) Schema della cella a eterogiunzione di Si (SHJ) su wafer di c-Si di tipo n float-zone testurizzato in configurazione con l'emettitore sulla parte posteriore della cella, che significa depositare lo strato trasportatore di lacune sulla parte posteriore del dispositivo. Gli spessori dei vari film utilizzati sono: 5 nm per lo strato i a-Si:H, 12 nm per lo strato p a-Si:H, 80 nm per gli strati di TCO, 500 nm di Al o Ag per completare il contatto esteso sulla parte posteriore della cella e qualche micron di Al o Ag per le griglie frontali. Tipologia e spessore dello strato sottile di silicio di tipo n sono stati variati nei vari esperimenti.

7.2.1 Test di realizzazione di celle SHJ con differenti spessori di film amorfo di tipo n

Una prima sperimentazione, svolta in parallelo a quella sullo sviluppo di film drogati a struttura nanocristallina, ha voluto valutare l'effetto sulle prestazioni dei dispositivi dello spessore dello strato n amorfo ($n\text{-a-Si:H} - \text{O}_2$), già utilizzato nella sperimentazione svolta in precedenza [3]. Sono stati utilizzati tre differenti valori di spessore: 3, 5 e 7 nm. Dalla figura 6(a) e dai dati di tabella 2 si vede che l'utilizzo di uno strato troppo sottile, 3 nm, comporta la riduzione del FF e si intravede una forma ad "S" nella curva JV: probabilmente la zona di svuotamento generata dal contatto col TCO è maggiore dello spessore dello strato n che quindi non riesce ad essere un buon contatto selettivo per gli elettroni. Sebbene quindi la riduzione dello spessore dello strato n comporti un miglioramento della risposta spettrale a basse lunghezze d'onda grazie al minore assorbimento della luce (figura 6b), risulta più conveniente utilizzare uno strato di almeno 5 nm di silicio amorfo drogato di tipo n.

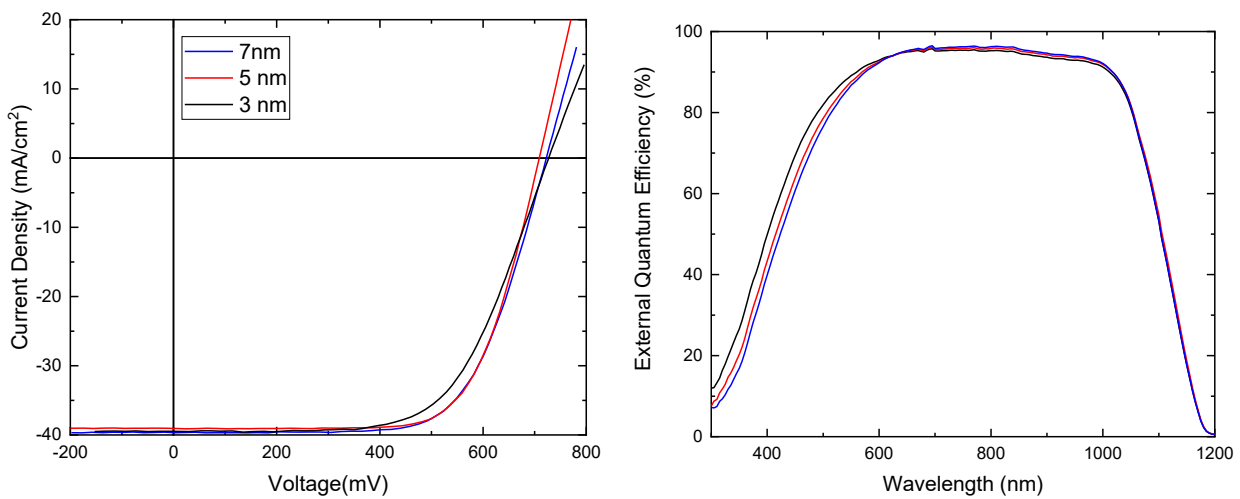


Figura 6 - (a) Curve JV e (b) curve di efficienza quantica esterna misurata al variare dello spessore dello strato sottile di silicio drogato di tipo n amorfo ($n\text{-a-Si:H}$) utilizzato sulla parte frontale del dispositivo.

Tabella 3 -- Parametri FV delle celle le cui JV sono mostrate in figura 6 (a). *La Voc più bassa misurata sul dispositivo da 5 nm è probabilmente stata causata dalla necessità di ritagliare la cella in seguito alla rottura del campione con un contributo del bordo non passivato alla prestazione complessiva della cella.

Spessore (nm)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF (%)	η (%)
3	728	39.5	62.3	17.9
5	710*	39.1	69.1	19.2
7	728	39.7	66.7	19.2

7.2.2 Test di realizzazione di celle SH con film sottili nanocristallini di tipo n

Successivamente allo studio dei film di silicio drogati di tipo n cresciuti in condizioni tali da favorire la presenza di fase nanocristallina e discusso nella precedente sezione si è passati alla valutazione dei potenziali effetti di tali strati sulle celle solari SHJ.

Un primo esperimento ha considerato il processo di deposizione utilizzato per il campione Onc18 di tabella 1 ($\text{PH}_3/\text{SiH}_4=0.015$) che è stato così cresciuto sullo strato passivante esposto all'aria prima della deposizione del film n nc-Si:H ($\text{O}_2 + \text{nc-Si}$). Sono stati testati 3 differenti spessori: 6, 12 e 18 nm. Dalle curve JV di figura 7 si vede che 6 nm del materiale di tipo n in studio sono del tutto insufficienti per generare un buon contatto selettivo nel dispositivo a causa probabilmente di una drastica riduzione del drogaggio e quindi della conducibilità di tale strato e di un completo svuotamento dello strato drogato. Si osserva infatti una brusca riduzione della V_{oc} e anche la EQE (curva nera di figura 7b) mostra problemi di raccolta, sebbene si osservino migliori valori di EQE alle basse lunghezze d'onda. Anche utilizzando spessori maggiori per lo strato n si osserva una forma ad "S" delle curve JV, probabilmente dovute ad una non ottimale interfaccia i/n.

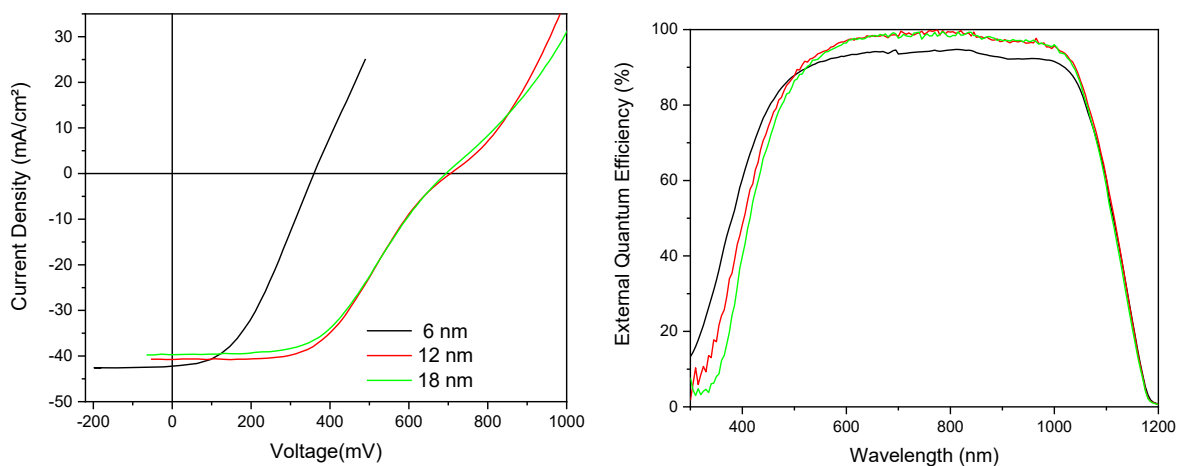


Figura 7 – (a) Curve JV e (b) curve di efficienza quantica esterna misurata al variare dello spessore dello strato sottile di silicio drogato di tipo n nanocristallino (condizioni di deposizioni simili a quelle del campione Onc18 - $\text{O}_2 + \text{nc-Si}$ di tabella 1) sulla parte frontale del dispositivo.

A partire da questa prima indagine, fissando lo spessore dello strato n nc-Si:H a 12 nm, sono stati realizzati diversi dispositivi dove sono stati utilizzati tutti i pretrattamenti considerati e discussi nella precedente sezione sempre a parità di drogaggio ($\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 0.015$). Per confronto sono anche stati realizzati due ulteriori dispositivi uno con n amorfo (n a -Si:H) e uno con strato di n nc-SiO_x depositato nel vecchio sistema PECVD (MVSystem). Come è possibile vedere tutte le curve JV (figura 8b) dei dispositivi dove la deposizione dello strato n è avvenuto dopo un'esposizione all'aria ($\text{O}_2 + \text{nc-Si}$) o effettuando sulla superficie del passivante un plasma di CO₂ evidenziano un peggioramento del FF, con un evidentissimo controdiodo nel caso di utilizzo del plasma di CO₂. Dal punto di vista elettrico, dunque, al momento lo strato n migliore è quello a struttura amorfa con spessore pari a circa 5-6 nm.

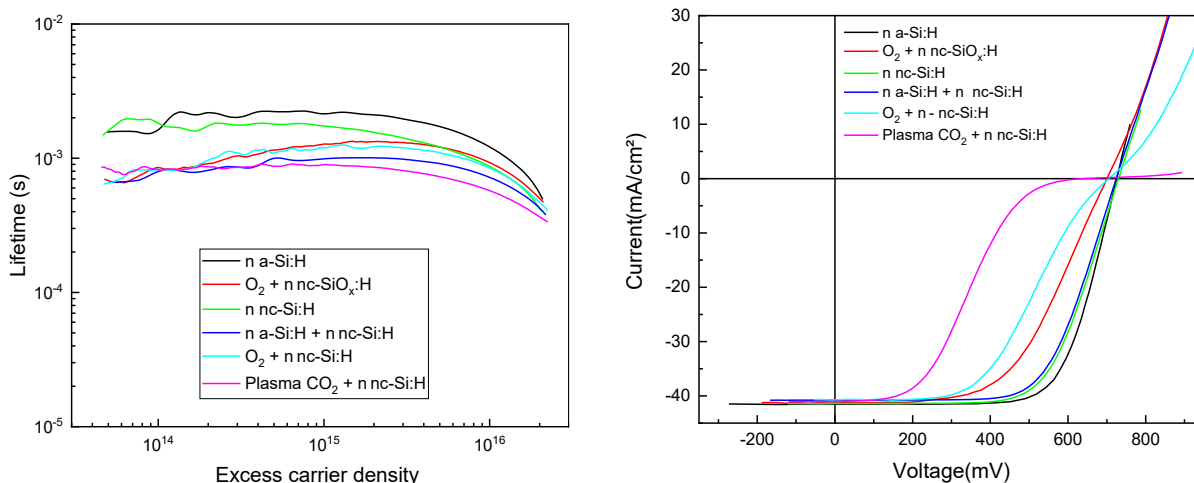


Figura 8 – (a) Tempo di vita dei portatori di strutture semifinite realizzate cioè depositando il passivante e i film drogati sulle due superfici del wafer che evidenziano una riduzione sia della qualità della passivazione (riduzione del lifetime ad alte iniezioni) che dell'effetto campo generato dalla presenza degli strati drogati (riduzione del lifetime a basse iniezioni) per i film depositati dopo esposizione all'aria della superficie del passivante o a valle del plasma di CO₂ sullo stesso film passivante; (b) Curve JV dei dispositivi finiti.

Dal punto di vista ottico, invece, è possibile valutare le ottime potenzialità dei film studiati, a partire dal confronto delle curve EQE misurate sui vari dispositivi (figura 9). Nella figura sono riportati anche i valori di J_{sc} ottenuti integrando la curva di EQE con lo spettro della radiazione incidente: come si vede valori di circa 40 mA/cm² sono stati ottenuti per il dispositivo con n nanocristallino depositato dopo esposizione all'aria del passivante ($O_2 + n$ nc-Si). Da notare anche l'effetto dello strato di ossido di silicio che comporta un ulteriore miglioramento di valori di EQE alle basse lunghezze d'onda.

Nel complesso, dall'analisi dei risultati appare che ulteriore sperimentazione è necessaria per migliorare l'interfaccia tra intrinseco passivante e film sottili di Si nanocristallini drogati, probabilmente studiando condizioni appropriate di plasma di CO₂ che consentano processi ripetibili e di maggiore interesse industriale.

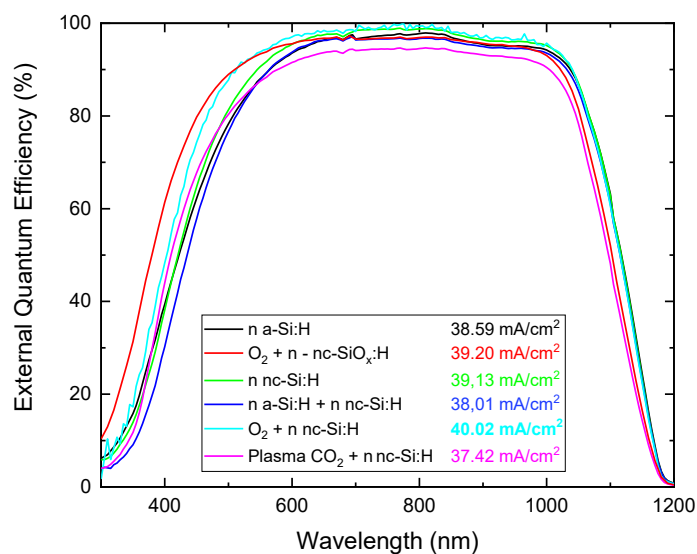


Figura 9 – Curve di efficienza quantica esterna misurate su dispositivi SHJ con differenti strati sottili di silicio di tipo n.

7.2.3 Prototipi di cella ad eterogiunzione di Si su wafer M2 (156 x 156 mm²)

La realizzazione di prototipi di larga area è stata effettuata utilizzando gli strati drogati con struttura amorfa visto che al momento sono quelli che garantiscono le migliori prestazioni dal punto di vista elettrico. In figura 10(a) è possibile visualizzare il dispositivo completato in collaborazione con l'istituto svizzero CSEM che ha effettuato il processo di metallizzazione al momento non disponibile presso i laboratori ENEA. La misura JV del prototipo realizzato (figura 10b) evidenzia problemi di shunt nel dispositivo causati dalla deposizione del TCO che è stata effettuata su tutto il wafer senza proteggere i bordi, come confermato da misure PL effettuate sulla cella al variare dell'illuminazione (figura 11).

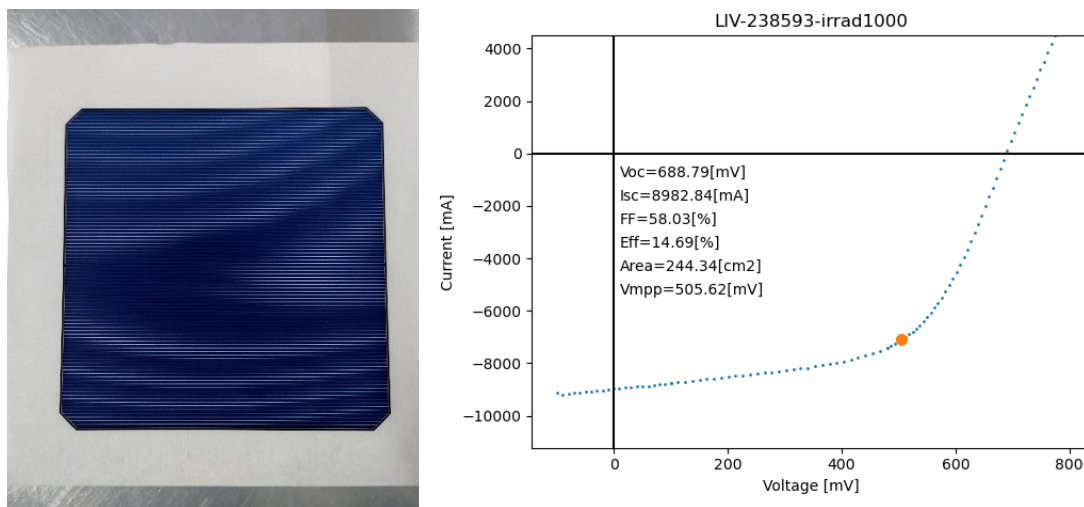


Figura 10 - (a) Prototipo di cella SHJ su wafer M2 e (b) caratteristica JV del dispositivo.

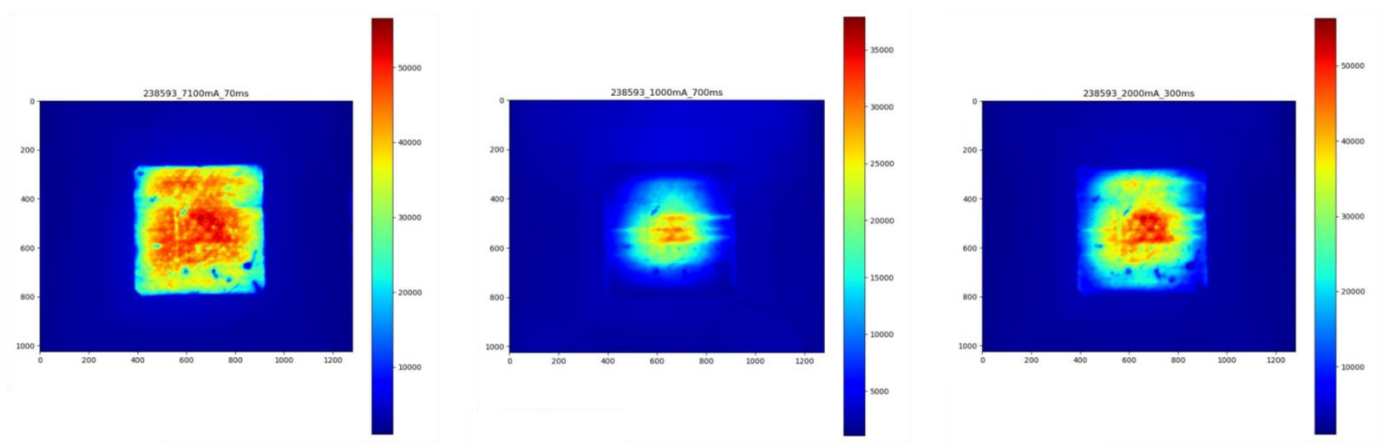


Figura 11 - Immagini di fotoluminescenza ottenute a differenti livelli di iniezione che evidenziano la presenza di shunt sui bordi che determinano una riduzione del segnale PL.

Ulteriori test di realizzazione di celle a eterogiunzione di Si su wafer M2 saranno programmati, definendo in maniera appropriata la geometria dei dispositivi per superare le problematiche che hanno limitato le prestazioni misurate.

Bibliografia

- [1] Mercaldo, L.V.; Bobeico, E.; Usatii, I.; Della Noce, M.; Lancellotti, L.; Serenelli, L.; Izzi, M.; Tucci, M.; Delli Veneri, P. Potentials of Mixed-Phase Doped Layers in p-Type Si Heterojunction Solar Cells with ZnO:Al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2017, 169, 113–121.
- [2] Yang Li, et al., Flexible silicon solar cells with high power-to-weight ratios, *Nature*, Vol 626, 2024, 105
- [3] E. Bobeico, et al. Sviluppo di celle ad eterogiunzione di silicio nel sistema PECVD idoneo per lo scaleup della tecnologia (LA1.20), Report RdS_PTR22-24_PR1.1_048, giugno 2023.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non è stata utilizzata alcuna consulenza.

9 Pubblicazioni scientifiche

- F. Menchini, S. Rakhshani, L. Serenelli, L. Martini, E. Salza, P. Mangiapane, M. Izzi, A. Latini, M. Tucci, Lithium-doped nickel oxide grown by different PVD methods for hole-selective contacts in silicon-based heterojunctions, Proceedings of 40th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition - 10.4229/EUPVSEC2023/1CV.3.28 020052-001
- F. Menchini, L. Martini, L. Serenelli, E. Salza, M. Izzi, M. Tucci, Dopant-free base contacts for silicon heterojunctions, Proceedings of 40th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition - 10.4229/EUPVSEC2023/1CV.3.35 020055-001

10 Eventi di disseminazione

- F. Menchini, S. Rakhshani, L. Serenelli, L. Martini, E. Salza, P. Mangiapane, M. Izzi, A. Latini, M. Tucci, Lithium-doped nickel oxide grown by different PVD methods for hole-selective contacts in silicon-based heterojunctions, 40th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition- Lisbona, Settembre 2023 -presentazione poster.
- F. Menchini, L. Martini, L. Serenelli, E. Salza, M. Izzi, M. Tucci, Dopant-free base contacts for silicon heterojunctions, 40th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition- Lisbona, Settembre 2023 -presentazione poster.
- L. Lancellotti, E. Bobeico, V. Fiandra, L. Sannino, C. Andreozzi, P. Delli Veneri, F. Buonocore, R. Chierchia, N. Lisi, Investigation on encapsulated Graphene/Silicon solar cells, 40th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition- Lisbona, Settembre 2023 -presentazione poster.
- C. Malerba, L. Serenelli, L. Martini, F. Menchini, A. Mittiga, E. Salza, G. Stracci, M. Tucci, AZO Thin Films as a Low Work Function TCO For Heterojunction Solar Cells Applications, 41th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Vienna, Settembre 2024 - presentazione poster
- L. Lancellotti, E. Bobeico, M. Della Noce, G. Nasti, E. Santoro, I. Usatii, L.V. Mercaldo, P. Delli Veneri, Dipole induced Work function shift at n side back contact in dopant free Si HJ solar cell, 41th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Vienna, Settembre 2024 - presentazione poster