



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di film sottili di ossido di silicio di tipo p da utilizzare come emitter di celle ad eterogiunzione di silicio

M. Della Noce, E. Bobeico, L. Lancellotti,
L.V. Mercaldo, I. Usatii, L. Verdoliva, P. Delli Veneri

SVILUPPO DI FILM SOTTILI DI OSSIDO DI SILICIO DI TIPO P DA UTILIZZARE COME EMITTER DI CELLE AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO

M. Della Noce¹, E. Bobeico¹, L. Lancellotti¹, L.V. Mercaldo¹, I. Usatii^{1,2}, L. Verdoliva¹, P. Delli Veneri¹

¹ENEA – DTE FSN DIN, Centro Ricerche Portici

²Università Del Sannio- Dipartimento di Ingegneria

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si – Subtask b.1: Ottimizzazione dell'architettura della cella solare a eterogiunzione di silicio per l'utilizzo in celle tandem

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 MATERIALI.....	6
2.2 DISPOSITIVI.....	11
3 CONCLUSIONI.....	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	13
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	14

Sommario

Il presente rapporto tecnico descrive le attività sperimentali svolte per ottimizzare celle solari ad eterogiunzione in silicio amorfo/cristallino (a-Si/c-Si) basate su wafer di c-Si sia di tipo n (n-c-Si) che di tipo p (p-c-Si). L'obiettivo è per questa annualità quello di trovare la migliore architettura di un dispositivo fotovoltaico ad eterogiunzione in silicio (Silicon Heterojunction, SHJ) per inserirlo successivamente in una struttura tandem monolitica (a due terminali) nella quale la cella frontale è basata su di un elemento assorbitore in perovskite.

Sono in particolare riportati i risultati ottenuti dalla sintesi, caratterizzazione e confronto di differenti contatti selettivi per lacune a base di silicio, da utilizzare come emitter o come contatto posteriore su wafer di c-Si di tipo n o p, rispettivamente. L'introduzione (capitolo 1) inquadra e definisce la problematica affrontata, motivando l'attività sperimentale condotta al fine di analizzare e migliorare la struttura a film sottili di una cella ad eterogiunzione in silicio.

Il capitolo 2 è dedicato alla descrizione delle attività sperimentali ed ai relativi risultati ottenuti. In particolare, nel paragrafo 2.1 sono mostrati e commentati i risultati relativi alla caratterizzazione optoelettronica di film sottili drogati di tipo p (p-layer) a base di silicio ed ossido di silicio (p-SiOx), ottenuti con differenti strutture morfologiche. Sulla base di tali risultati sono stati realizzati e caratterizzati diversi dispositivi fotovoltaici SHJ basati su n-c-Si, descritti nel paragrafo 2.2, utilizzando i p-layer ottimizzati come emitter. Nelle conclusioni del cap.3 vengono infine discussi i risultati ottenuti, ponendo soprattutto in risalto le interessanti proprietà optoelettroniche del p-layer in ossido di silicio ma anche le relative criticità legate alla crescita a film sottile durante il processo di fabbricazione di un dispositivo SHJ.

1 Introduzione

La tecnologia fotovoltaica basata sul silicio cristallino (c-Si), attualmente dominante il mercato del fotovoltaico, consente di realizzare celle solari con efficienza superiore al 26%, valore ormai prossimo al limite teorico del 29.4% [1]. E' tuttavia possibile superare questo limite con architetture di dispositivi a multigiunzione, formati cioè da più celle basate su assorbitori della radiazione solare caratterizzati da bandgap differenti che oltre ad allargare la banda spettrale di assorbimento pertinente ad una cella a singola giunzione, permette al contempo di ridurre le perdite per termalizzazione. Recentemente si è ad esempio ottenuto un'efficienza di conversione del 32.8% con un dispositivo a doppia giunzione (tandem) con assorbitori in silicio ed una combinazione di materiali III – V [2], sebbene con costi elevati legati alle tecnologie di deposizione di tali materiali. Una valida alternativa a basso costo, come materiale assorbitore da coniugare con il c-Si in una struttura tandem, è fornita dalla perovskite, materiale caratterizzato da una bandgap tunabile in un range appropriato (1.5 – 1.8 eV) per un dispositivo tandem a base di c-Si. Tale proprietà della perovskite, insieme alla sua particolare forma dello spettro di assorbimento, rendono teoricamente possibile il raggiungimento di efficienze di conversione di oltre il 30% [3] per dispositivi tandem in perovskite-silicio. La struttura di un tale dispositivo è essenzialmente composta da una cella frontale in perovskite e da una cella in c-Si sul retro, connesse in serie, la cui architettura più semplice è costituita da un dispositivo monolitico a due terminali. Una strategia per contenere ulteriormente i costi di produzione consiste nel realizzare sul retro della cella tandem un dispositivo ad eterogiunzione SHJ in silicio amorfo/cristallino in quanto la fabbricazione non comporta processi tecnologici ad elevate temperature (< 200 °C), così come avviene per la cella frontale in perovskite. Nel presente rapporto tecnico viene appunto affrontata la tematica riguardante l'ottimizzazione della struttura di una cella SHJ da coniugare con una cella a perovskite per la realizzazione di un dispositivo tandem.

Una cella solare ad eterogiunzione SHJ è fondamentalmente composta da un wafer di silicio cristallino drogato interposto tra sottili layer di materiale semiconduttore drogato, dove nel c-Si si verifica l'assorbimento della radiazione ottica incidente e la conseguente fotogenerazione di cariche elettriche libere, elettroni e lacune, che vengono selettivamente trasmesse ai contatti elettrici esterni grazie ai layer drogati. Tra la superficie del wafer ed il layer drogato viene interposto un sottile strato di semiconduttore intrinseco atto alla passivazione degli stati di difetto superficiali del c-Si (dangling bonds) [4], tipicamente in silicio amorfo idrogenato (a-Si:H), la cui funzione principale è quella di garantire che le cariche fotogenerate non si ricombinino prima di essere trasmesse ai layer drogati e quindi ai contatti esterni. Affinché il layer drogato si comporti come una membrana selettiva, cioè efficiente nel trasmettere un portatore di carica e al contempo nel bloccare la carica opposta, la sua conducibilità deve risultare fortemente sbilanciata in favore del tipo di portatore che lo deve attraversare [5] ed inoltre deve essere caratterizzato da una funzione lavoro opportuna (Work Function, WF) [6], che concorra cioè alla formazione di una barriera energetica che blocchi il portatore indesiderato verso i contatti ohmici esterni. Il livello di drogaggio per tali materiali è un parametro fondamentale per il controllo delle relative proprietà elettroniche ma non sempre si sposa con le volute proprietà ottiche. E' noto ad esempio che la fase microcristallina del silicio ($\mu\text{-Si}$) consente un maggior drogaggio del materiale rispetto ad una fase amorfa, benché quest'ultima sia caratterizzata da una band gap maggiore che può risultare utile per un profilo ottimale del diagramma energetico a bande e/o per una maggiore trasparenza nel caso il layer drogato funzioni da elemento frontale (emitter) in una cella solare SHJ. Le attività di ricerca delle precedenti annualità, mirate al miglioramento di celle SHJ basate su silicio cristallino p-type, hanno condotto ad esempio alla messa a punto di un innovativo layer drogato di tipo n (n-layer) in ossido di silicio (n-SiO_x:H) con struttura a fase mista amorfo/microcristallino [7], ottenuto mediante deposizione a film sottile con tecnologia PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Tale tecnologia consente infatti di ottenere diverse conformazioni morfologiche e strutturali in funzione dei parametri di processo di deposizione, quali sono le strutture amorfe, microcristalline e nanocristalline. Risulta in generale più problematico ottenere alti drogaggi di tipo p in quanto le impurità introdotte (atomi donori) nella matrice a base silicio creano maggiori difetti nella band gap rispetto alla controparte di tipo n. In tale ambito è stato ad esempio

sperimentato nella precedente annualità un innovativo p-layer in ossido di molibdeno (MOx), ottenendo interessanti risultati riguardanti le relative proprietà opto-elettroniche, ma risultando al contempo un materiale instabile sia a tipici trattamenti termici necessari per la fabbricazione di un dispositivo SHJ, sia ad aggressione chimica quando esposto in aria. Nell’ottica di trovare la migliore architettura di una cella SHJ per un dispositivo tandem in perovskite/silicio, partendo da una struttura in cui si sono già assestati i materiali per il layer intrinseco passivante (a-Si:H) e per il layer di tipo n (n-SiOx), si è proceduto in questa annualità ad uno studio su differenti p-layer in silicio. In particolare è stato operato un confronto tra le proprietà opto-elettroniche di film sottili in silicio amorfo (p-a-Si:H), silicio microcristallino (p- μ c-Si) e nell’innovativo ossido di silicio idrogenato (p-SiOx:H, p-SiOx) a fase mista amorfo/microcristallino. In linea di principio ci si aspetta che grazie alla fase cristallina sia possibile ottenere un elevato drogaggio, maggiore di quello che si ottiene con il convenzionale p-layer in silicio amorfo (p-a-Si:H). Bisogna inoltre considerare che nel dispositivo tandem perovskite/silicio la cella frontale in perovskite funziona anche da filtro ottico per la cella SHJ sottostante ed è quindi auspicabile che il layer frontale della cella SHJ sia quanto più trasparente possibile. In tal senso il p-SiOx potrebbe risultare ottimale in quanto ci si aspetta una migliore trasparenza rispetto a quella di p-a-Si:H e p- μ c-Si, proprietà che conseguirebbe da una maggiore ampiezza di bandgap, dal valore di circa 1.9 eV.

2 Attività svolte e risultati

2.1 Materiali

E’ stato inizialmente operato un confronto tra le caratteristiche opto elettroniche di tre differenti p-layer in silicio, basati cioè sul convenzionale silicio amorfo idrogenato (p-a-Si:H), silicio micro-cristallino (p- μ c-Si:H, p- μ c-Si) e sull’innovativo ossido di silicio idrogenato a fase mista (p-SiOx:H, p-SiOx), dove per fase ci si riferisce alla struttura amorfa o cristallina. I materiali oggetto di studio sono realizzati a film sottile mediante deposizione per PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) con un sistema multicamera (MVSystems Inc.). Il silicio amorfo e microcristallino drogati p sono materiali già assestati nelle precedenti annualità, mentre per il p-SiOx:H si è condotto uno studio in funzione dei parametri di processo da ottimizzare (diluizione di idrogeno, potenza, pressione etc.) tenendo in considerazione le ulteriori criticità presenti rispetto alla crescita di silicio amorfo e/o microcristallino drogati p. La crescita del p-SiOx prevede infatti l’immissione di anidride carbonica (CO₂) nel reattore come fonte di Ossigeno da incorporare nella struttura del materiale, che come avviene per il gas diborano (B₂H₆) utilizzato come fonte di elemento drogante (Boro), rende più critica la crescita di fase cristallina del materiale. Sono stati quindi realizzati vari campioni con film di spessore 30 nm depositati su vetro (Corning Eagle) utilizzando una frequenza di eccitazione del plasma non standard a 40 MHz. In Tab.1 sono riportati i principali parametri di processo per i campioni più rappresentativi, specificando oltre che la pressione di processo e la densità di potenza applicata agli elettrodi, anche i rapporti dei flussi dei gas tecnici utilizzati, ovvero idrogeno (H₂), silano (SiH₄), diborano ed anidride carbonica.

Tab.1 - Parametri di processo di deposizione per PECVD di materiali p-type in silicio

Layer p-type	H ₂ /SiH ₄	B ₂ H ₆ /(SiH ₄ +H ₂)	CO ₂ /SiH ₄	Pressione (Torr)	Densità di potenza (mW/cm ²)
a-Si:H	1	5%	-	0.4	40
μ c-Si:H	100	5%	-	1	100
SiO _x :H – A	130	6%	0.15	1	100
SiO _x :H – B	130	6%	0.25	1	100
SiO _x :H – C	130	6%	0.5	1	100

La prima colonna della Tab.1 riporta il rapporto tra i flussi di idrogeno e silano, parametro legato all'attuazione della fase cristallina nel materiale depositato: a più alta diluizione di silano in idrogeno corrisponde una maggiore probabilità di crescita con fase cristallina nella struttura del materiale. Il rapporto tra diborano e silano + idrogeno, relativo alla seconda colonna di Tab.1, si riflette sul drogaggio del materiale mentre il rapporto CO_2/SiH_4 è utilizzato per variare la quantità di ossigeno da incorporare nel layer, che a sua volta dovrebbe riflettersi su di una variazione della bandgap del materiale e quindi sulla trasmittanza. Le proprietà ottiche dei layer p-type depositati secondo i parametri di Tab.1, ovvero il coefficiente di assorbimento e l'indice di rifrazione, sono state valutate mediante ellissometria spettroscopica ad angolo variabile (VASE, J.A. Wollam Co.), fittando i dati secondo il modello di dispersione di Tauc-Lorentz. In Fig.1 è riportato l'andamento spettrale del coefficiente di assorbimento dei materiali depositati nelle condizioni di processo riportate in Tab.1.

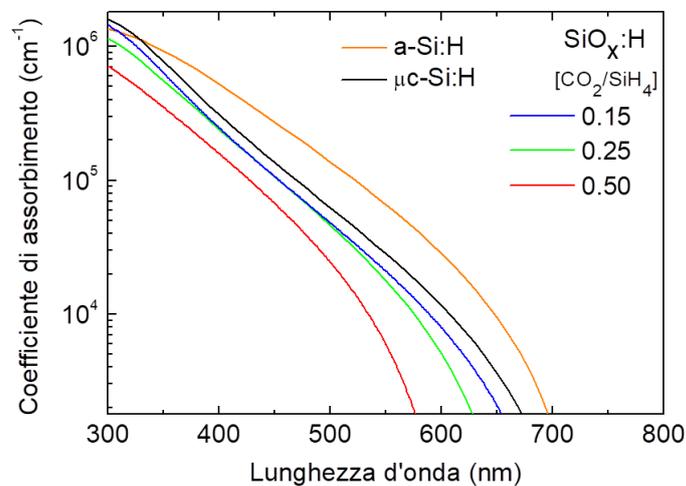


Fig.1 – Coefficiente di assorbimento di p-layer in silicio

I risultati mostrati nei grafici di Fig.1 indicano in primo luogo una tipica maggior trasparenza del p- $\mu\text{c-Si}$ rispetto al film p-type in silicio amorfo, fenomeno atteso visto che l'assorbimento di un fotone nella fase cristallina è meno probabile che nella fase amorfa in quanto la transizione energetica dell'elettrone è indiretta, assistita cioè dalla presenza di un fonone. E' interessante notare dalla Fig.1 che il p-SiOx è in generale il materiale più trasparente e che al crescere del contenuto di ossigeno il coefficiente di assorbimento diminuisce su tutto lo spettro interessato, dovuto probabilmente ad un aumento della bandgap. L'indice di rifrazione di un materiale incide sulla riflettanza che manifesta un tipico stack di strati sottili presenti nell'architettura di un dispositivo ad eterogiunzione, tenendo presente che il coefficiente di riflessione tra due layer adiacenti è maggiore quanto più grande è il contrasto tra gli indici di rifrazione dei materiali a contatto. In particolare sul p-layer viene tipicamente depositato un layer sottile di ossido conduttivo trasparente (Transparent Conductive Oxide, TCO), caratterizzato mediamente da un indice di rifrazione intorno a 2 per una lunghezza d'onda di 600 nm, e sarebbe quindi auspicabile ottenere un p-layer con indice di rifrazione quanto più vicino a tale valore per concorrere a minimizzare la riflettanza dello stack. In Fig.2 è mostrato l'indice di rifrazione dei vari p-layer oggetto di studio in funzione del rapporto tra i flussi di CO_2 e silano, valutati alla significativa lunghezza d'onda di 600 nm.

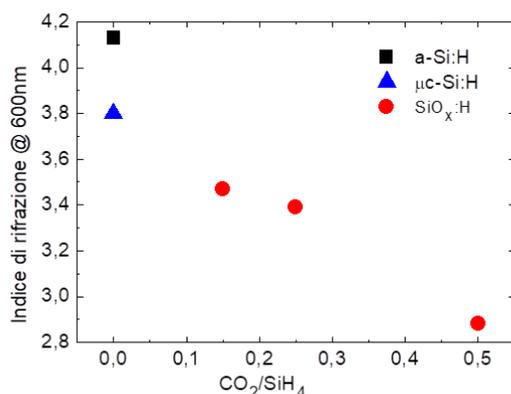


Fig.2 – Indice di rifrazione a lunghezza d’onda di 600 nm di p-layer in silicio

E’ interessante notare dalla Fig.2 come l’indice di rifrazione del p-SiOx sia in generale minore di quello degli altri p-layer in silicio e che inoltre decresca al crescere del contenuto di ossigeno.

In definitiva, controllando il flusso di CO₂ nel processo di deposizione del p-SiOx per PECVD, si può ottenere la contemporanea diminuzione del coefficiente di assorbimento e dell’indice di rifrazione, aprendo quindi la possibilità di migliorare le prestazioni di un dispositivo fotovoltaico ad eterogiunzione basato sul convenzionale p-a-Si:H, soprattutto in termini di una potenziale maggiore corrente di corto circuito.

Le proprietà elettriche dei p-layer sono state valutate misurandone la conducibilità in condizioni di assenza di luce, partendo sempre da film di spessore 30 nm depositati su vetro. Il campione test si ottiene depositando sul p-layer in esame due sottili contatti metallici coplanari, con geometria e distanza opportunamente definiti, tra i quali si opera una misura tensione-corrente dalla quale si valuta la conducibilità “laterale” tenendo in considerazione lo spessore del p-layer. Tale misura può tipicamente sottostimare il valore di conducibilità del p-layer quando inserito in una struttura ad eterogiunzione nella quale il p-layer è attraversato da corrente in modo perpendicolare, ciò a causa di eventuali anisotropie derivanti dal processo di crescita del film. Ci si aspetta comunque che ad un maggior livello di drogaggio corrisponda generalmente una maggiore conducibilità grazie ad una maggiore densità di portatori di carica liberi. E’ inoltre opportuno sottolineare che la misura di conducibilità è stata convenientemente effettuata su film con spessore leggermente maggiore di quello che viene poi utilizzato in un dispositivo ad eterogiunzione, nel qual caso ci si può potenzialmente aspettare una conducibilità diversa in funzione del grado di assestamento della struttura del film durante la fase di crescita. In Fig.3 sono mostrate le misure di conducibilità dei p-layer in funzione del rapporto CO₂/SiH₄.

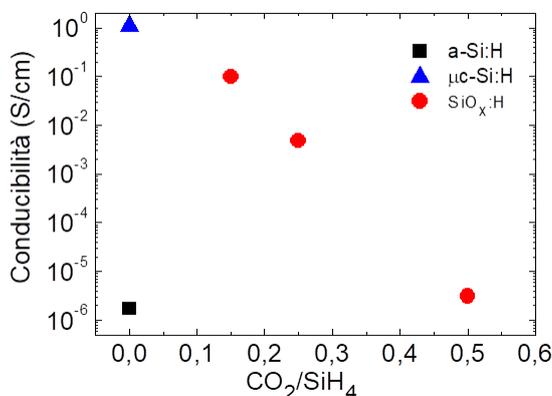


Fig.3 – Conducibilità al buio dei p-layer in silicio

La notevole differenza tra le conducibilità dei p-layer in silicio amorfo e microcristallino, di quasi 6 ordini di grandezza (Fig.3), dipende probabilmente dalla presenza di fase cristallina, come già spiegato in precedenza, grazie alla quale il p- μ c-Si esibisce un ottimo valore di circa 1.1 S/cm. Il layer in p-SiOx è caratterizzato da interessanti conducibilità dal valore di 0.1 e $4.8 \cdot 10^{-3}$ S/cm, rispettivamente per i rapporti CO_2/SiH_4 di 0.15 e 0.25, mentre diventa simile a quella del p-a-Si:H quando il rapporto è pari a 0.5. La diminuzione della conducibilità del p-SiOx mostrata in figura può derivare da una minore cristallinità, sfavorita appunto dal maggiore contenuto di ossigeno. Per valutare il livello di frazione cristallina nella struttura dei materiali sono state effettuate misure con spettroscopia Raman, i cui risultati sono mostrati in Fig.4. Il picco intorno a 520 cm^{-1} nel grafico relativo al p- μ c-Si è quanto ci si aspetta da un film microcristallino, così come è tipico l'andamento relativo al film in a-Si:H. Il p-SiOx mostra un grado di cristallinità simile a quello del silicio microcristallino per una frazione CO_2/SiH_4 pari a 0.15 e tende a quello del silicio amorfo al crescere della frazione. Quanto osservato conferma l'ipotesi che la conducibilità del p-SiOx, e quindi il relativo drogaggio, sono principalmente legati alla frazione cristallina nella struttura del materiale.

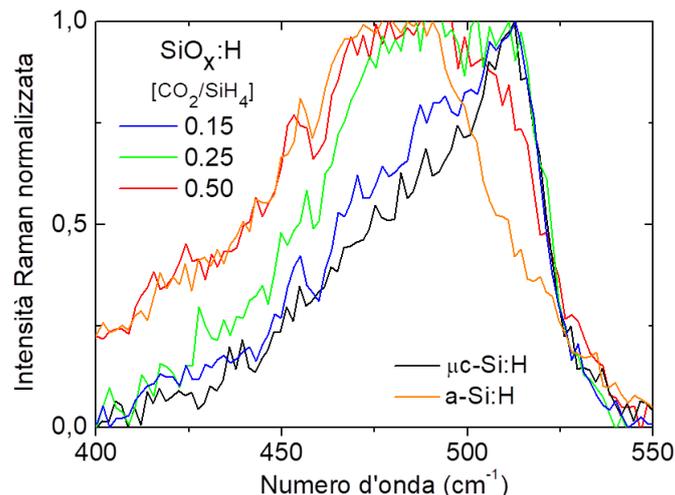


Fig.4 – Spettro Raman per i p-layer in silicio

Le superiori proprietà opto elettroniche riscontrate per p- μ c-Si:H e p-SiOx, rispetto a quelle del convenzionale p-a-Si:H, possono da sole non essere sufficienti per migliorare le prestazioni di un dispositivo fotovoltaico ad eterogiunzione. Bisogna infatti considerare che il processo stesso di fabbricazione di una cella ad eterogiunzione può modificare le caratteristiche morfologiche, ottiche ed elettroniche dei sottili layer drogati, così come può modificare la struttura dei materiali sui quali sono depositati, dove il fenomeno può essere il risultato di una combinazione di meccanismi sia tecnologici che fisici. Ad esempio il processo di deposizione per PECVD di un layer drogato sul sottilissimo layer intrinseco passivante può essere sufficientemente aggressivo a causa del bombardamento ionico, causando danni anche strutturali al layer intrinseco deteriorandone le capacità passivanti. Di contro, la deposizione per PECVD del film drogato su quello intrinseco, ottenuta in condizioni di alta diluizione in idrogeno, può apportare benefici alla passivazione chimica grazie a possibili fenomeni di idrogenazione all'interfaccia a-Si/c-Si. Anche la successiva deposizione del necessario strato in TCO può influire sulla passivazione attraverso lo svuotamento di cariche nel layer drogato sottostante che a sua volta può modificare l'effetto campo della giunzione tra layer drogato e c-Si. La valutazione dell'impatto sulla passivazione, dovuto alla deposizione di p- μ c-Si e p-SiOx, è stata effettuata mediante misura del tempo di vita media effettivo dei portatori di carica in eccesso (lifetime effettivo, τ_{eff}) mediante tecnica Quasi Steady State Photo-Conductance Decay (QSSPCD)

(WCT-120, Sinton Consulting) in differenti step di fabbricazione di una cella ad eterogiunzione SHJ la cui struttura incompleta è schematizzata in Fig.5.

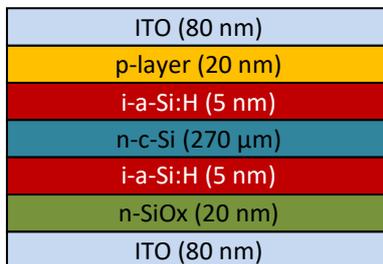


Fig.5 – Struttura del precursore di una cella SHJ per misure di lifetime effettivo

In pratica si misura inizialmente il lifetime effettivo di un wafer in c-Si passivato con silicio amorfo intrinseco di spessore circa 5 nm ed a valle della deposizione del layer n-SiOx, quest’ultimo ottenuto per PECVD a frequenza standard di eccitazione del plasma (13.56 MHz). Il wafer utilizzato è monocristallino Floating Zone (FZ), n-type (n-c-Si), con resistività 1-5 Ωcm di spessore 270 μm. La misura viene quindi ripetuta sia dopo la deposizione del p-layer che dopo quella del TCO, quest’ultimo costituito da un film di 80 nm di Indio-Ossido di Stagno (ITO) di spessore 80 nm depositato per RF-Sputtering (MRC, mod.643) a 13.56 MHz. I p-layer sono realizzati per PECVD i cui parametri di processo sono riportati in Tab.1, dove per il p-SiOx si è utilizzato un rapporto CO₂/SiH₂ pari a 0.2. In Fig.6 sono mostrate le misure di τ_{eff} in funzione del livello di iniezione di carica in eccesso.

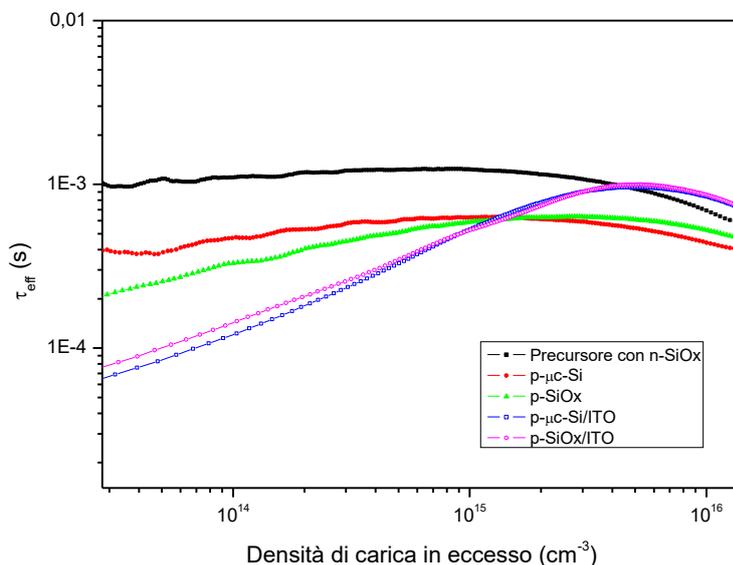


Fig.6 – Lifetime effettivo: confronto tra p-μc-Si e p-SiOx su cella SHJ semifinita

La diminuzione del lifetime effettivo riscontrate per la struttura con p-layer (curve verde e rossa), rispetto a quello relativo alla struttura di riferimento (curva nera) è probabilmente dovuto alla concomitanza di un deterioramento della passivazione chimica (diminuzione omogenea di τ_{eff}) [8] e di un abbassamento dell’effetto campo (ulteriore diminuzione per bassa iniezione di carica) [9], quest’ultimo presente soprattutto nel caso del layer in p-SiOx. L’ulteriore diminuzione del lifetime per la struttura completata con ITO (curve blu e magenta), per bassi livelli di iniezione, potrebbe essere dovuto ad un parziale svuotamento di cariche libere nel sottile p-layer attuato dalla differenza tra la relativa work function e quella dell’ITO. Tale comportamento può influire negativamente sul fill factor (FF) di una cella finita. Per completezza si è

voluto studiare anche il caso senza layer in n-SiOx, materiale ben assestato nelle precedenti annualità, utilizzando una struttura simmetrica come schematizzato in Fig.7.

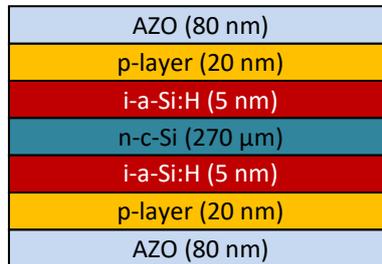


Fig.7 – Struttura simmetrica per la valutazione dell’impatto del p-layer sulla passivazione

La struttura di riferimento è questa volta rappresentata dal wafer passivato per la quale si misura inizialmente il lifetime, per poi ripetere le misure sia dopo la deposizione del p-layer che dopo quella del TCO, in questo caso realizzato con AZO depositato per RF-Sputtering a causa di una momentanea indisponibilità di ITO.

A causa di un malfunzionamento dell’impianto di deposizione per PECVD è stato possibile effettuare misure di lifetime sulla sola struttura simmetrica con p-SiOx per problemi legati ad una disuniformità di spessore del layer in p- $\mu\text{c-Si}$. In Fig.8 sono riportate le misure di lifetime per la struttura di figura con p-layer in p-SiOx per le quali non si riscontrano significative differenze di comportamento rispetto a quelle ottenute con la struttura asimmetrica (vedi Fig.6). Il lifetime del solo wafer passivato risulta non eccellente (generalmente minore di 1 ms) probabilmente dovuto ad un wafer di c-Si risultato con qualità inferiori alle aspettative.

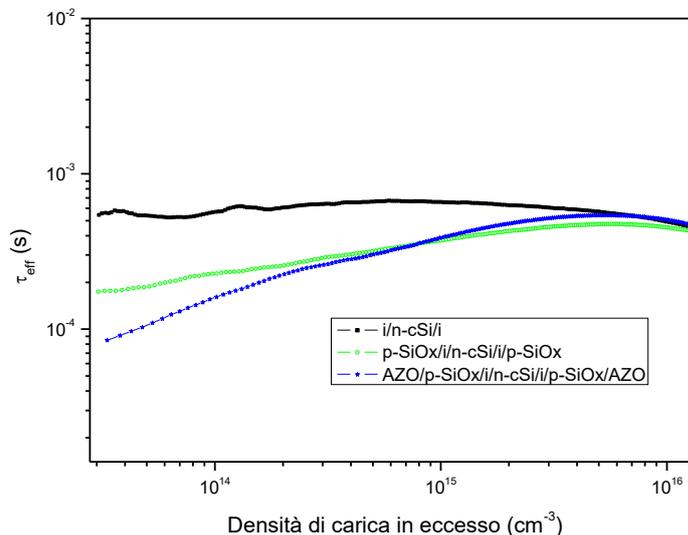


Fig.8 – Lifetime effettivo per struttura simmetrica con p-SiOx ed AZO

2.2 Dispositivi

Si è infine proseguito nel testare i p-layer come emitter in dispositivi SHJ, realizzati secondo lo schema di Fig.9. Il processo di fabbricazione ricalca quello già descritto in precedenza per la struttura di Fig.5, completato con contatti metallici in alluminio ottenuti mediante evaporazione per e-gun. Sul retro il contatto è costituito da un layer di spessore 500 nm depositato sull’intera superficie della cella, mentre sul fronte della cella viene realizzata una griglia di spessore 5 μm mediante un’opportuna maschera metallica

che determina la geometria finale del dispositivo di area 4 cm². Si è preferito utilizzare un layer in ITO sul fronte ed un layer in AZO sul retro per ottimizzare i contatti ohmici con il layer drogato sottostante.

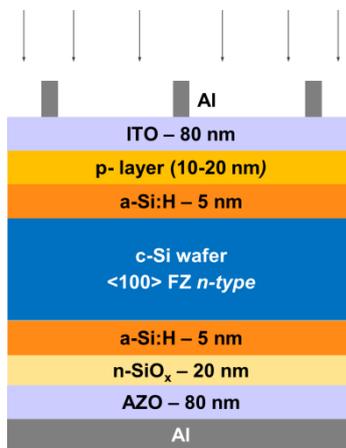


Fig.9 – Architettura di un dispositivo ad eterogiunzione basato su n-c-Si

L’indisponibilità del p- μ c-Si, come accennato in precedenza, ha reso possibile il confronto delle prestazioni delle celle solo con emitter standard in p-a-Si:H e con l’innovativo p-SiOx. Da misure tensione-corrente (J-V) eseguite con illuminazione con spettro AM1.5G (simulatore solare WACOM, classe AAA) è risultato che l’emitter in p-SiOx comporta un incremento della densità di corrente in corto circuito (J_{sc}), rispetto al caso con p-a-Si:H, fino ad un massimo di circa 1.2 mA/cm² per un moderato contenuto di ossigeno nella struttura del p-layer, mentre per contenuti maggiori si sperimenta un deterioramento della curva J-V (S-shaped). In Tab.2 sono riportati i parametri J_{sc} e la tensione a circuito aperto (V_{oc}) ottenuti dalle misure J-V per i dispositivi più significativi in corrispondenza dei p-layer utilizzati come emitter.

Tab.2 – J_{sc} e V_{oc} da misure J-V su dispositivi SHJ con emitter in p-a-Si:H e p-SiOx

p-layer	CO ₂ /SiH ₄	Spessore (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)
p-a-Si:H	0	10	32.5	680
p-SiOx:H -A	0.15	20	33.1	698
p-SiOx:H -B	0.25	20	33.7	702

La maggiore densità di corrente con emitter in p-SiOx è riconducibile alla maggior trasparenza di tale materiale rispetto a quella di p-a-Si:H, come era da aspettarsi dai risultati delle relative misure di assorbimento (vedi Fig.1) e come testimoniato da misure di efficienza quantica operate in condizioni di corto circuito (Bentham, PVE300) e con un bias ottico di intensità intorno ad 1 sole. In particolare, da misure di efficienza quantica esterna e da misure spettrali di riflettanza (Perkin Elmer, λ -900) si estrae la cosiddetta efficienza quantica interna (IQE) per eliminare gli effetti ottici della riflettanza dei layer frontali del dispositivo SHJ. In Fig.10 sono mostrate le misure di IQE dei dispositivi riferiti alla Tab.2.

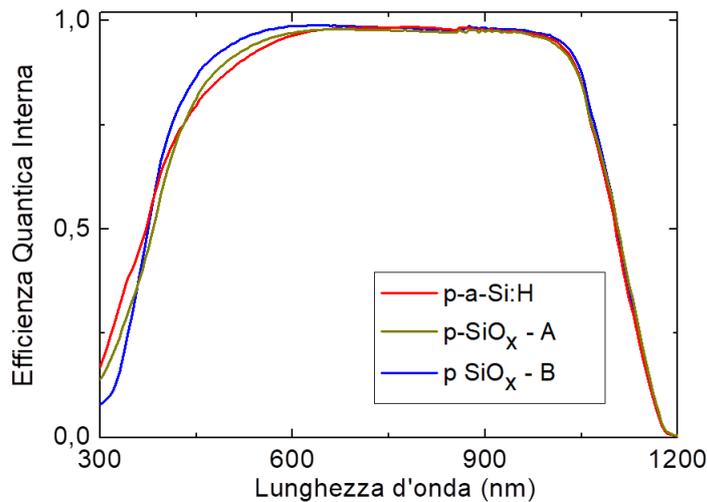


Fig.10 – Efficienza quantica interna di dispositivi SHJ con emitter in p-a-Si:H e p-SiO_x

I dispositivi con emitter in p-SiO_x comportano infatti una migliore raccolta di cariche elettriche fotogenerate per lunghezze d'onda minori di 650 nm, zona spettrale controllata dagli elementi frontali del dispositivo. È importante anche notare che dai valori di Tab.2 risulta una migliore Voc per i dispositivi con p-SiO_x, risultato che può essere parzialmente attribuito ad un miglioramento della passivazione chimica grazie all'elevata diluizione in idrogeno utilizzata per la deposizione del p-SiO_x, che a sua volta può comportare una benefica diffusione di idrogeno verso l'interfaccia a-Si/c-Si. Di contro è risultato un minore FF delle celle con p-SiO_x rispetto a quelle con p-a-Si:H (circa il 60% contro il 71% con emitter standard) che probabilmente è dovuto ad una conducibilità insufficiente del p-SiO_x quando cresciuto sul layer passivante di silicio amorfo intrinseco.

3 Conclusioni

L'utilizzo di un p-layer in p-SiO_x come emitter in un dispositivo SHJ comporta un aumento della corrente di corto circuito di circa 1.2 mA/cm² rispetto al convenzionale p-layer in silicio amorfo. Si è riscontrato anche un aumento della tensione a circuito aperto, probabilmente dovuto anche all'apporto di idrogeno all'interfaccia a-Si/c-Si causato dalle condizioni di alta diluizione in idrogeno nel processo di deposizione. Il Fill Factor di contro risulta insufficiente (circa 60%) quando si utilizza p-SiO_x come emitter, probabilmente dovuto ad una minore conducibilità di quella riscontrata in fase di caratterizzazione del materiale. Sono attualmente in corso degli studi per migliorare la conducibilità del p-SiO_x durante la fabbricazione di un dispositivo controllando anche lo spessore della fase amorfa di incubazione durante la crescita del materiale sul layer sottostante in a-Si:H.

4 Riferimenti bibliografici

1. A. Richter, M. Hermle, S. Glunz, "Crystalline silicon solar cells reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells", IEEE J. Photovoltaics, 3 (2013), 1184-1191.
2. S. Essig et al, "Raising the one-sun conversion efficiency of III-V/Si solar cells to 32.8% for two junctions and 35.9% for three junctions", Nat. Energy, 2 (2017), 17144.
3. J. Werner, B. Niesen, C. Ballif, "Perovskite/silicon tandem solar cells: Marriage of convenience or true love story? – An overview", Advanced materials Interfaces, 5 (2018), 1700731.

4. K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%, *Nat. Energy* 2 (2017), 17032.
5. M. Bivour, J. Temmler, H. Steinkemper, M. Hermle, "Molybdenum and tungsten oxide: High work function wide band gap contact materials for hole selective contacts of silicon solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 142 (2015), 34-41.
6. S. De Wolf, A. Descoedres, Z.C. Holman, C. Ballif, "High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review", *Green* 2 (2012), 7–24.
7. L.V. Mercaldo, E. Bobeico, I. Usatii, M. Della Noce, L. Lancellotti, L. Serenelli, M. Izzi, M. Tucci, P. Delli Veneri, "Potentials of mixed-phase doped layers in p-type Si heterojunction solar cells with ZnO:Al", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 169 (2017), 113-121.
8. S. De Wolf, M. Kondo, "Nature of doped a-Si:H/c-Si interface recombination", *Journal of Applied Physics* 105 (2009), 103707.
9. C. Leendertz, N. Mingirulli, T. F. Schulze, J. P. Kleider, B. Rech and L. Korte, "Discerning passivation mechanisms at a-Si:H/c-Si interfaces by means of photoconductance measurements", *Applied Physics Letters* 98 (2011), 212108.

5 Abbreviazioni ed acronimi

a-Si	silicio amorfo
a-Si:H	silicio amorfo idrogenato
AZO	Aluminum doped Zinc Oxide, ZnO:Al
c-Si	silicio cristallino
EQE	External Quantum Efficiency
FF	Fill Factor
FZ	Floating Zone
IQE	Internal Quantum Efficiency
ITO	Indium Tin Oxide
Jsc	densità di corrente di corto circuito
JV	caratteristica tensione-densità di corrente
MoO _x	ossido di molibdeno sub-stechiometrico
n-c-Si	silicio cristallino drogato n
n-SiO _x	ossido di silicio micro-cristallino drogato n
p-a-Si	silicio amorfo idrogenato drogato p
p-c-Si	silicio cristallino drogato p
p-μc-Si	silicio micro-cristallino drogato p
p-SiO _x	ossido di silicio a fase mista amorfo/microcristallino drogato p
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
SHJ	Silicon Hetero-Junction
τ _{eff}	vita media effettiva di portatori minoritari, lifetime
TCO	Transparent Conductive Oxide
Voc	Tensione di circuito aperto
WF	Work Function