



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di materiali e architetture per celle solari tandem perovskite/silicio

E. Bobeico, A. De Maria, M. Della Noce, M. Ferrara, V. La Ferrara, L. Lancellotti, L. V. Mercaldo, G. Rametta, G. V. Sannino, A. Romano, I. Usatii, L. Martini, L. Serenelli, F. Matteocci, A. Agresti, M. Tucci, P. Delli Veneri

## SVILUPPO DI MATERIALI E ARCHITETTURE PER CELLE SOLARI TANDEM PEROVSKITE/SILICIO

E. Bobeico<sup>1</sup>, A. De Maria<sup>1</sup>, M. Della Noce<sup>1</sup>, M. Ferrara<sup>1</sup>, V. La Ferrara<sup>1</sup>, L. Lancellotti<sup>1</sup>, L. V. Mercaldo<sup>1</sup>, G. Rametta<sup>1</sup>, G. V. Sannino<sup>1,4</sup>, A. Romano<sup>1</sup>, I. Usatii<sup>1</sup>, L. Martini<sup>2</sup>, L. Serenelli<sup>2</sup>, F. Matteocci<sup>3</sup>, A. Agresti<sup>3</sup>, M. Tucci<sup>2</sup>, P. Delli Veneri<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ENEA C. R. Portici

<sup>2</sup>ENEA, C.R. Casaccia

<sup>3</sup>Università di Roma Tor Vergata - Dipartimento di Ingegneria Elettronica

<sup>4</sup>Università di Napoli "Federico II" – Dipartimento di Chimica

Aprile 2021

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package: Fotovoltaico Piano

Linea di attività: LA 2.9 Celle solari ad alta efficienza: Sviluppo di materiali e architetture per il miglioramento delle prestazioni di celle tandem perovskite/silicio

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1. INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SVILUPPO DI CELLE TANDEM MONOLITICHE.....	6
2.1.1 Valutazione della giunzione tunnel a base di film sottili di silicio per la cella tandem monolitica.....	6
2.1.2 Cella in perovskite con contatto frontale trasparente.....	13
2.1.1 Celle tandem perovskite/silicio monolitiche.....	15
2.2 CELLA TANDEM PEROVSKITE SILICIO COLLEGATA MECCANICAMENTE.....	17
3 CONCLUSIONI.....	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	22

## Sommario

Nel presente report sono illustrati i risultati dell'attività sperimentale svolta sullo sviluppo di celle solari tandem perovskite/silicio. I dispositivi tandem sono stati realizzati sia in configurazione monolitica, in cui la cella in perovskite viene cresciuta direttamente su quella in silicio, sia mediante accoppiamento meccanico tra la cella in silicio e la cella in perovskite realizzata su substrato di vetro e terminata con un contatto semitrasparente.

L'attività sulle celle tandem connesse meccanicamente è stata volta a valutare la possibilità di applicare questa tipologia di connessione con celle in silicio di tipo commerciale. L'approccio si è dimostrato valido, misurando un'efficienza massima del 23%.

Per quanto riguarda le celle tandem di tipo monolitico sono stati approfonditi gli studi sullo sviluppo della giunzione tunnel necessaria alla connessione elettrica delle due celle componenti e sullo sviluppo del contatto frontale del dispositivo tandem. Gli studi hanno consentito di mettere a punto un processo di fabbricazione ripetibile col quale è stata ottenuta una cella tandem monolitica di efficienza prossima al 18%.

## 1. Introduzione

Lo sviluppo di tecnologie fotovoltaiche (FV) ad alta efficienza può determinare la riduzione dei costi degli impianti (FV) legati all'area occupata dallo stesso impianto, a condizione però che le tecnologie siano sviluppate senza un significativo incremento dei costi di processo. Infatti utilizzare meno suolo grazie a moduli più efficienti ha come conseguenza la riduzione dei costi di balance-of-system (BOS), proporzionali, eccetto che per l'inverter, all'area dell'impianto. Sono, infatti, proprio i costi del BOS che dominano attualmente il levelized cost of electricity per un sistema fotovoltaico [1]. La tecnologia basata sulle celle in silicio cristallino attualmente domina il mercato dei moduli fotovoltaici grazie ai bassi costi di fabbricazione di celle e moduli ed alla alta affidabilità della stessa tecnologia. I record di efficienza per le celle in silicio stanno approssimando il valore del 27%, con un record certificato dalla Kaneka ottenuto con una cella ad eterogiunzione di silicio (SHJ) del 26,7% [2]. Quindi ci sono piccoli margini di miglioramento in termini di performance, considerando il limite teorico pari a 29,4% [3] per celle a singola giunzione in silicio cristallino, limite dovuto a fattori quali ad esempio la trasparenza dello strato assorbitore ai fotoni sotto-gap e le perdite per termalizzazione nel caso dei fotoni ad alta energia [4]. Il modo migliore per ridurre questi fattori limitanti è combinare vari materiali assorbitori con differenti bandgap nei dispositivi a multigiunzione. L'uso di materiali ad alta energia di gap consente di ridurre le perdite per termalizzazione, mentre la raccolta della parte rimanente della luce può avvenire con strati assorbitori a più bassa bandgap. La cella solare tandem, che combina due celle componenti, rappresenta la più semplice configurazione a multigiunzione. Nelle celle tandem il silicio rappresenta un'ottima scelta per la cella componente posteriore grazie alla gap del materiale, 1,1 eV, alla tensione di circuito aperto che può arrivare fino a 750 mV e alla possibilità di utilizzare processi realizzativi a basso costo. In letteratura sono riportate delle simulazioni di efficienza prossime al 40% per celle tandem realizzate a partire da una cella in silicio come base [5]. Per quanto riguarda la componente frontale del dispositivo tandem, la perovskite è uno dei materiali attualmente più studiati e proprio il suo utilizzo ha permesso di realizzare una cella tandem perovskite/silicio con un'efficienza record pari al 29,15% [2], valore quindi già superiore al record di efficienza della cella a singola giunzione in c-Si.

Dal punto di vista realizzativo, le celle tandem possono essere monolitiche o accoppiate meccanicamente. La cella tandem monolitica è realizzata crescendo direttamente la cella in perovskite su quella in silicio che quindi rende quest'ultima una sorta di substrato per la cella componente frontale. Quando invece i due dispositivi sono realizzati separatamente e poi accoppiati meccanicamente si può parlare di cella stacked o di wafer bonding, in tal caso la cella tandem può essere contattata con due o con quattro terminali.

Il lavoro svolto ha studiato entrambe le configurazioni di cella, monolitica e wafer bonding, ed in entrambi i casi le celle sono state contattate con due terminali. L'attività ha visto il coinvolgimento dell'Università di Tor Vergata che ha lavorato all'ottimizzazione della cella a singola giunzione in perovskite.

L'attività sperimentale ha avuto come risultato la realizzazione di una cella tandem monolitica con efficienza massima pari al 17,7%. Per quanto riguarda le celle solari tandem con accoppiamento meccanico che ha consentito nel primo anno di progetto di ottenere un'efficienza superiore al 26% [6], è stato testato l'accoppiamento meccanico della cella in perovskite con celle in silicio commerciali e sono stati compiuti degli studi per sostituire l'ITO (ossido di indio e stagno) con l'IWO (ossido di indio e tungsteno come materiale trasparente e conduttivo (TCO) da utilizzare per il contatto semitrasparente del dispositivo.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Sviluppo di celle tandem monolitiche

L'architettura di cella solare tandem monolitica (figura 1), nella quale il dispositivo è realizzato crescendo direttamente la componente frontale su quella posteriore, rappresenta la configurazione con il maggior potenziale in termini di riduzione di costi ed è quindi ritenuta di maggiore interesse dal punto di vista industriale. È proprio con una cella di tipo monolitico che attualmente è stato ottenuto il record mondiale per celle tandem perovskite/Si [2], nonché diversi eccellenti risultati in alcuni dei laboratori di maggior rilievo del settore [7-11]. La messa a punto di tale configurazione è resa complessa dalla necessità di assicurare la compatibilità di tutti i processi che entrano in gioco nella fabbricazione dell'intero stack di strati.

La sperimentazione di seguito descritta ha avuto l'obiettivo di migliorare le prestazioni delle celle solari tandem monolitiche precedentemente realizzate (efficienza pari al 16.3% misurata nello scorso triennio della ricerca di sistema [12]), utilizzando per la cella in perovskite la cosiddetta configurazione n-i-p, configurazione con la quale al momento nel progetto sono state realizzate le celle in perovskite con le migliori efficienze. In particolare sono state studiate: la giunzione tunnel necessaria per connettere le due celle componenti, il contatto frontale semitrasparente ed è stata valutata la possibilità di inserire uno strato antiriflesso a base di fluoruro di litio (LiF). Parte degli studi svolti hanno visto una prima fase di sperimentazione sulle giunzioni singole (in silicio e in perovskite), in modo da comprendere alcuni dei fenomeni coinvolti. I risultati di questi studi preliminari sono stati poi verificati e rivalutati sulla cella solare tandem. Le attività descritte nel seguito sono collegate alle sperimentazioni portate avanti nelle linee specifiche che si occupano dello sviluppo delle celle in perovskite e delle celle solari ad eterogiunzione di silicio (silicon heterojunction - SHJ).

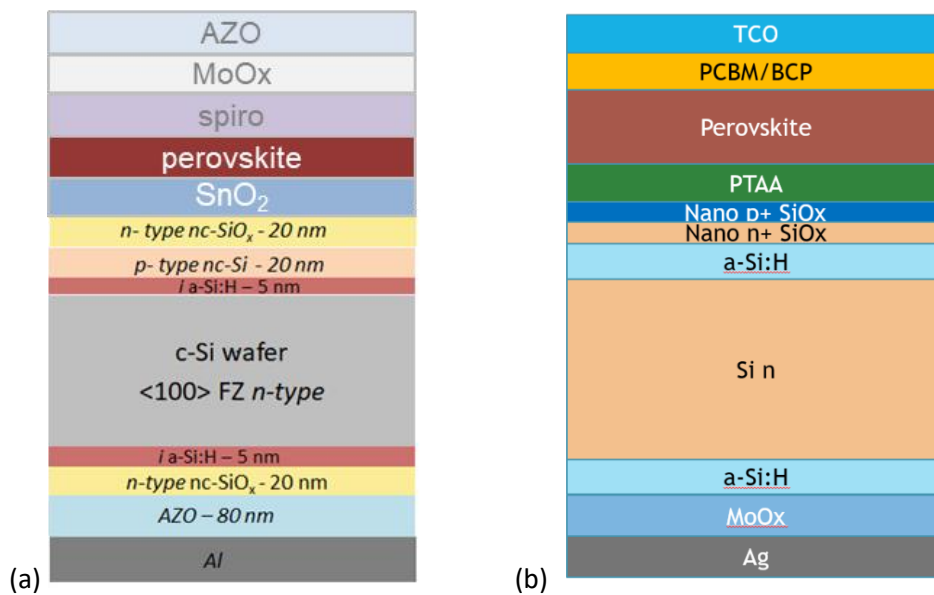


Figura 1. Differenti architetture di celle tandem monolitiche con cella posteriore ad eterogiunzione di silicio con wafer di c-Si n-type: (a) cella SHJ con emitter sul front e cella in perovskite a giunzione n-i-p; (b) cella in silicio con emitter sul back e cella in perovskite con architettura p-i-n.

#### 2.1.1 Valutazione della giunzione tunnel a base di film sottili di silicio per la cella tandem monolitica

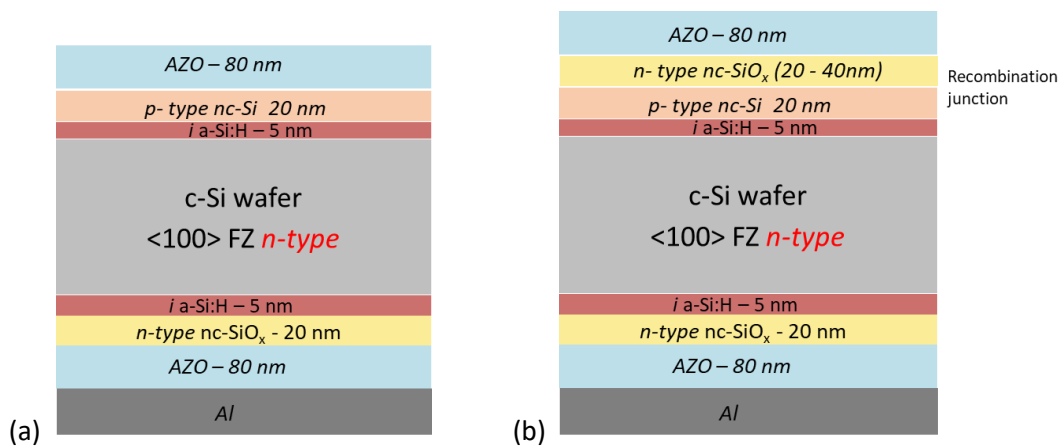
##### 2.1.1.1 Giunzione tunnel per una cella SHJ su wafer n con emitter frontale

Una cella tandem monolitica utilizza una giunzione tunnel tra le due celle componenti che deve consentire ai portatori provenienti da una cella componente di ricombinarsi con i portatori di carica opposta provenienti dall'altra cella componente, possibilmente senza introdurre perdite ottiche o elettriche. Molti gruppi di

ricerca utilizzano film di ossido trasparente conduttivo (TCO) come strati ricombinanti in celle tandem monolitiche [7,9]. Tali strati funzionano in maniera efficace, anche se presentano degli svantaggi quali: l'assorbimento parassita alle lunghezze d'onda superiori a 800 nm dovuto all'assorbimento da elettroni liberi [13], un matching non ottimale dell'indice di rifrazione col silicio che causa un innalzamento delle perdite per riflessione all'interfaccia TCO/silicio [14] e un'alta conducibilità laterale, che promuove percorsi di shunt attraverso la cella superiore [15].

La strategia adottata nell'attività svolta in precedenza nell'ambito del progetto è stata quella di introdurre una giunzione costituita da film sottili di silicio drogati del tipo n/p o p/n a seconda del tipo di architettura di cella tandem. Questa strategia è già adottata con successo da altri gruppi [10,16] nel caso di celle tandem perovskite/Si ed è spesso utilizzata in celle tandem a film sottile di silicio [17].

Mettere a punto la giunzione tunnel è di fondamentale importanza per il corretto funzionamento della cella tandem. Uno degli aspetti rilevanti da considerare è, ad esempio, la possibilità che la giunzione tunnel possa funzionare da giunzione parassita per la cella tandem, determinando una forma ad "S" nella curva caratteristica J-V del dispositivo. D'altronde ottimizzare la giunzione tunnel direttamente sulla cella tandem è complesso in quanto il dispositivo richiede un lungo processo di fabbricazione e la messa a punto di altre parti dello stack che potrebbero loro stesse contribuire a limitare le prestazioni del dispositivo, come ad esempio il contatto frontale semitrasparente della cella tandem, rendendo così più complessa l'analisi del funzionamento della semplice giunzione tunnel. Si è, pertanto, valutata la necessità di effettuare uno studio preliminare della giunzione tunnel partendo dalla cella a singola giunzione di silicio. Sono state quindi preparate delle celle a eterogiunzione di silicio standard (figura 2a) e delle celle in cui allo strato trasportatore di lacune (un film sottile di silicio nanocristallino drogato di tipo p) viene sovrapposto un film sottile di ossido di silicio drogato di tipo n (figura 2b), realizzando così quella che sarà la giunzione tunnel di un dispositivo tandem.



**Figura 2. (a) Cella SHJ su wafer di tipo n, (b) cella SHJ completata con una giunzione tunnel sulla parte frontale.**

L'architettura finale del dispositivo tandem a cui si sta puntando prevede uno schema semplificato: si è, infatti, deciso di testare la possibilità di utilizzare come giunzione tunnel del tipo p/n un bilayer silicio nanocristallino/ossido di silicio nanocristallino (figura 2b) con il primo strato che funziona anche da trasportatore per le lacune della cella bottom a differenza delle architetture utilizzate in [10,16], dove viene utilizzato uno strato dedicato come contatto selettivo della cella SHJ a cui viene, poi, sovrapposta una giunzione p-n a film sottile di silicio.

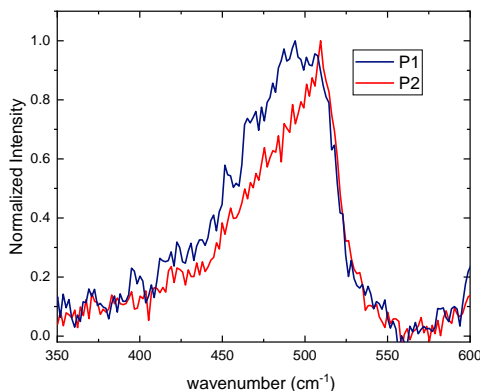
Le celle sono state realizzate a partire da wafer di silicio monocristallino (c-Si) Floating Zone (FZ), n-type, con resistività 1-5 Ωcm e di spessore 270 μm, le cui superfici sono state passivate con uno strato di 5 nm di silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) depositato mediante PECVD con i processi di deposizione già individuati nel precedente triennio. Sulle superfici passivate del wafer di silicio vengono poi depositati i materiali trasportatori di lacune ed elettroni realizzati rispettivamente con film a base di silicio drogati di tipo p e di tipo n depositati anch'essi per PECVD. Tutti gli strati sottili di silicio necessari alla fabbricazione della cella

solare SHJ vengono realizzati nel sistema PECVD a multicamera MVSystem, utilizzando tre camere di deposizione differenti rispettivamente per i film di a-Si:H e per i film di Si drogati di tipo n e di tipo p. Nella tabella 1 sono riportati i principali parametri di processo e le conducibilità misurate sui film nanocristallini di silicio drogato di tipo p (p-type nc-Si:H) e di ossido di silicio drogato di tipo n (n-type nc-SiO<sub>x</sub>:H) di circa 30 nm depositati su vetro utilizzati in questo studio. In particolare sono stati preparati due differenti strati drogati di silicio di tipo p con l'idea di testare, come strato trasportatore di lacune e primo layer della giunzione tunnel, materiali caratterizzati da differente conducibilità e differente struttura per valutare eventuali effetti sul funzionamento della giunzione.

**Tabella 1. Parametri di deposizione e conducibilità dei film di silicio drogati utilizzati in questo studio misurata su campioni di 30 nm depositati su vetro.**

<i>sample</i>	Pressione (Torr)	Temperatura (°C)	SiH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> o PH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> /SiH <sub>4</sub> (%)	σ (S/cm <sup>-1</sup> )
P1 (p-type nc-Si:H)	1	140	1.12	0.5	-	1.7 x 10 <sup>-2</sup>
P2 (p-type nc-Si:H)	1	140	1.0	0.56	-	2.3x10 <sup>-1</sup>
N (n-type nc-SiO <sub>x</sub> :H)	2.5	150	0.74	2	0.68	6.0 x10 <sup>-2</sup>

In sostanza i film di silicio di tipo p sono stati depositati variando leggermente la diluizione di idrogeno che ha un effetto fondamentale sulla crescita della fase ordinata nei film di silicio nanocristallino. Dal confronto tra gli spettri Raman dei campioni P1 e P2 (figura 3) si evidenzia per il campione P2, depositato a più alta diluizione di idrogeno, una fase cristallina maggiore, correlata al picco a 520 cm<sup>-1</sup>, rispetto al campione P1, dove invece è più intenso il picco caratteristico della fase amorfa centrato a 480 cm<sup>-1</sup>. Grazie alla migliore efficacia del drogaggio della fase cristallina nei film di silicio caratterizzati da una fase mista amorfo-cristallina, il campione P2 presenta una maggiore conducibilità rispetto al campione P1.



**Figura 3. Spettro Raman dei film sottili di silicio nanocristallini drogati di tipo p utilizzati per lo studio.**

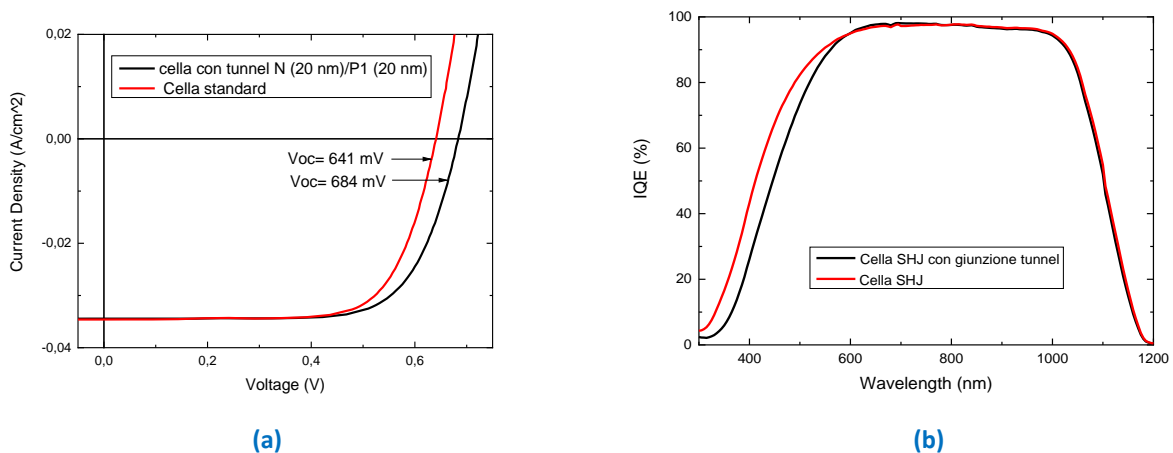
È stato, quindi, realizzato un primo esperimento in cui il campione P1 è stato inserito in una cella SHJ standard e in una con una giunzione tunnel nella parte frontale (figura 2). L'esperimento è stato condotto nel modo seguente: 1) il wafer è stato inserito nella camera PECVD e sono stati realizzati tutti gli strati intrinseci e drogati necessari per formare una cella solare SHJ; 2) il wafer è stato, quindi, estratto dalla camera, tagliato in due parti e per uno dei due campioni, sopra allo strato drogato di tipo p, sono stati depositati 20 nm di ossido di silicio drogato di tipo n; 3) entrambi i dispositivi semi-finiti, cella standard e cella con n/p sul front sono stati completati contemporaneamente con un film di AZO su entrambe le superfici e con i contatti metallici in alluminio evaporato (contatto esteso sul back e griglia metallica sul front).

In figura 4 sono riportate le misure di caratterizzazione J-V eseguite sulle due tipologie di celle solari. L'assenza di una S-shape nella curva J-V (figura 4a) evidenzia che la giunzione tunnel in analisi (N (20 nm)/P1



(20 nm)) non introduce alcuna giunzione parassita nel dispositivo. Per entrambi i dispositivi si è valutato un FF di circa 71%, mentre una tensione di circuito aperto di circa 40 mV maggiore è stata misurata quando si è utilizzata la giunzione n/p sulla parte frontale del dispositivo. L'aumento della Voc in questo caso è probabilmente dovuto al trattamento in temperatura a cui il dispositivo è implicitamente sottoposto quando sullo strato drogato p viene depositato lo strato n-SiO<sub>x</sub>, processo che avviene in presenza di alte diluizioni di idrogeno, il cui effetto finale è quello di passivare ulteriormente i difetti superficiali del wafer di c-Si.

Il confronto tra le misure di Efficienza Quantica Interna (IQE) dei dispositivi (figura 4b) mostra una perdita nella regione 300-600 nm dovuta al maggiore assorbimento della parte frontale del dispositivo realizzato col bi-layer n/p, ma non presenta alcun assorbimento parassita nella regione 800-1200 nm. Questa osservazione è fondamentale in quanto nella cella tandem la parte visibile dello spettro solare viene assorbita dalla cella top, per cui la perdita a basse lunghezze d'onda non costituisce un problema per il dispositivo tandem, mentre è importante che la giunzione tunnel non introduca assorbimenti parassiti nella regione 800-1200 nm, che deve essere utilizzata dalla componente bottom della cella tandem.



**Figura 4. Confronto tra (a) curva caratteristica J-V e (b) efficienza quantica interna misurata sul dispositivo standard e su quello con giunzione tunnel.**

Successivamente si è valutato l'effetto del layer P2, caratterizzato da una fase cristallina e da valori di conducibilità maggiori rispetto allo strato P1, sulla giunzione tunnel, lasciando invariato il drogato di tipo n (20 nm del film N di tabella 1). Inoltre si è realizzata una cella ulteriore, sempre completata col bi-layer n/p sulla parte frontale, in cui ai 20 nm del film P2 sono stati sovrapposti 40 nm dello strato N. Quest'ultima prova è stata condotta con lo scopo di analizzare una struttura che, se funzionante dal punto di vista elettrico, potrebbe consentire un migliore utilizzo della radiazione solare, come evidenziato da simulazioni ottiche.

Dal punto di vista sperimentale i processi di fabbricazione sono stati molto simili a quanto descritto in precedenza con una differenza legata al fatto che nei due run di deposizione non è stata completata una cella SHJ di tipo standard (front della cella con il solo film di tipo p per il trasporto delle lacune). Questo ha comportato rispetto al caso precedente che la giunzione tunnel è stata completata senza interruzione del vuoto tra la deposizione dello strato p e quella dello strato n, cosa necessaria invece per separare un pezzo da completare per realizzare una cella di tipo standard come fatto in precedenza.

In figura 5 vengono mostrate le curve J-V delle due differenti celle e in tabella 2 sono riportati i parametri elettrici valutati per esse.

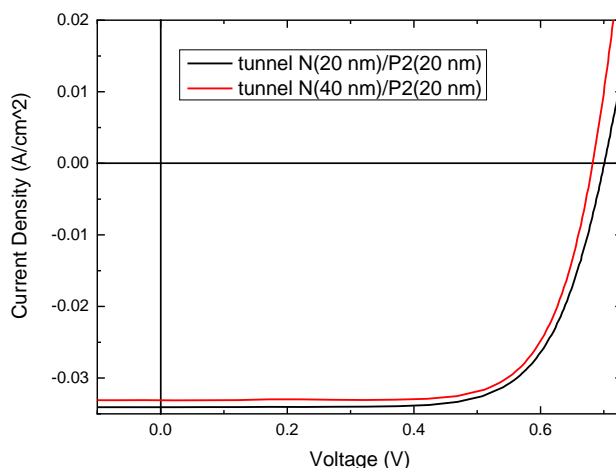


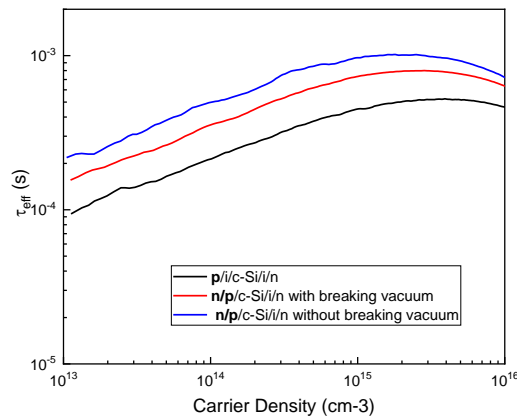
Figura 5. Caratteristica J-V delle celle con due differenti tunnel: N(20 m)/P2(20 nm) curva nera e N(40nm)/P2(20 nm) curva rossa.

Tabella 2. Parametri elettrici delle celle ricavati dalle curve J-V di figura 5.

<i>Tunnel</i>	Voc (mV)	FF (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	PCE (%)
N(20 nm)/ P2 (20 nm)	701	70.9	34.1	16.9
N(40 nm)/P2 (20 nm)	682	72.7	33.1	16.4

Anche in questo caso entrambe le celle sono funzionanti e non evidenziano la presenza di controdiodi. Vale la pena notare che la cella realizzata con lo strato P2, lasciando invariato spessore e tipologia del drogato di tipo n, evidenzia una Voc migliore rispetto al caso precedente. È stata infatti misurata una Voc di 701 mV, rispetto al valore di 684 mV ottenuto nel run precedente. Questa variazione potrebbe essere dovuta o alle proprietà differenti dello strato p, oppure ad un diverso livello di passivazione indotta sul wafer grazie per esempio al processo di fabbricazione utilizzato in questi ultimi run che non ha visto una interruzione del vuoto tra la deposizione del film di silicio di tipo p e quella del film di tipo n.

Nella figura 6 sono riportati i valori del tempo di vita dei portatori minoritari ( $\tau_{eff}$ ) in funzione del livello di iniezione di carica in eccesso misurati su una cella semifinita (completata cioè solo con i film di silicio intrinseco e drogati) di tipo standard e su due celle semi-finite con giunzione tunnel n/p sul front, N(20nm)/P2(20nm), per le quali in un caso è stato interrotto il vuoto tra la deposizione dei due strati drogati e nell'altro caso no. Tale misura consente di valutare la qualità del processo di passivazione e, in particolare, alti valori di  $\tau_{eff}$  sono fondamentali per ottenere dispositivi con alti valori di Voc. Dall'andamento delle curve di figura 6 è possibile rilevare un aumento del  $\tau_{eff}$  nel caso in cui sia presente la giunzione tunnel, probabile conseguenza, come già accennato, dell'ulteriore annealing a cui il dispositivo è sottoposto durante la deposizione dello strato n-SiOx che migliora la passivazione chimica precedentemente raggiunta sulle superfici del wafer. I valori più alti di  $\tau_{eff}$  si ottengono nel caso in cui il wafer non sia esposto all'aria prima della deposizione dello strato di tipo n, cosa che spiega i migliori valori di tensione di circuito aperto misurati quando questa procedura sia utilizzata. Evidentemente ridurre il numero di esposizioni delle superfici del wafer all'aria durante il processo di fabbricazione dei dispositivi migliora la qualità delle stesse superfici.

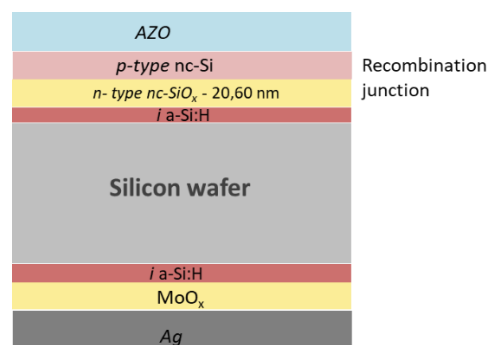


**Figura 6. Tempo di vita dei portatori minoritari in funzione del livello di iniezione di carica in eccesso misurati su una cella semi-finita di tipo standard (curva nera) e su due celle semi-finite con giunzione tunnel n/p sul front, N(20nm)/P2(20nm), con interruzione del vuoto tra la deposizione dei due strati drogati (curva rossa) e senza interruzione del vuoto (curva blu).**

In conclusione possiamo affermare che la giunzione tunnel n/p realizzata rispettivamente con film nanocristallini a base di ossido di silicio e di silicio risulta essere perfettamente funzionante. Le prestazioni elettriche dei differenti dispositivi SHJ completati sulla parte frontale con una giunzione tunnel sono abbastanza simili sebbene la migliore tensione di circuito aperto sia stata ottenuta quando si è evitato di esporre all'aria la superficie del film di silicio di tipo p prima della deposizione del film di ossido di silicio di tipo n e utilizzando per quest'ultimo strato uno spessore più sottile (20 nm).

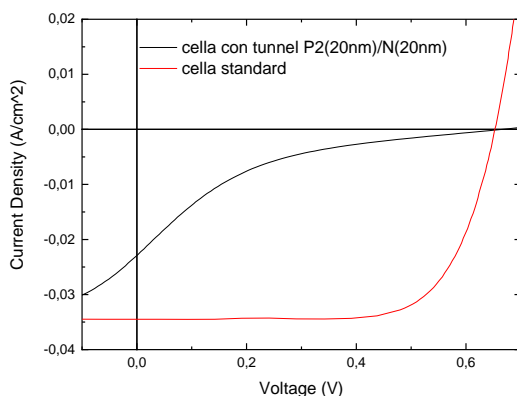
#### 2.1.1.1 Giunzione tunnel per una cella SHJ su wafer n con emitter posteriore

Con l'obiettivo di studiare un'architettura di cella bottom in grado di ospitare una cella in perovskite di tipo p-i-n (secondo lo schema riportato in figura 1 b), si è avviato anche uno studio della giunzione tunnel sempre realizzata con film sottile di silicio depositata su una cella SHJ su wafer di c-Si di tipo n con emettitore sul back. L'emettitore è realizzato con un film di ossido di molibdeno seguito dal contatto metallico in Ag (per i dettagli su questa tipologia di cella si veda [18]). Rispetto al caso precedente si tratta di invertire l'ordine di deposizione degli strati a film sottile drogati, ma la struttura risultante può avere delle proprietà molto differenti da quanto rilevato in precedenza, in quanto la crescita dei film nanocristallini dipende fortemente dagli strati sottostanti, in particolare per quel che riguarda lo strato p, più complesso da crescere con le appropriate proprietà opto-elettroniche.



**Figura 7. Cella SHJ con emitter sul back utilizzata per sviluppare una giunzione tunnel p/n adatta ad ospitare una cella in perovskite di tipo p-i-n per la realizzazione della cella tandem monolitica.**

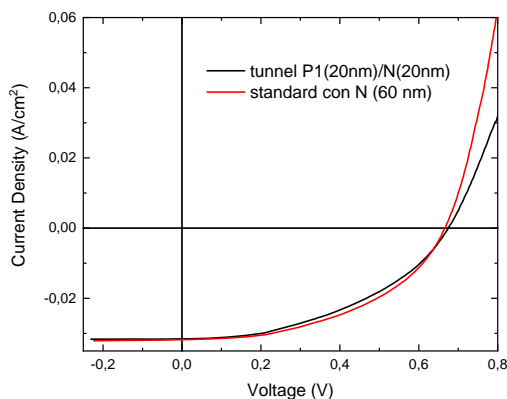
Nel primo esperimento è stata realizzata una giunzione tunnel con 20 nm di n-SiOx (N di tabella 1) sul quale è stato poi depositato uno strato di 20 nm del campione P2 (maggiore frazione cristallina) e le prestazioni di esso sono state confrontate con un dispositivo di controllo, realizzato cioè depositando il TCO direttamente sui 20 nm di n-SiOx (il resto degli strati sono stati co-depositati). Le caratteristiche J-V dei due dispositivi, mostrate in figura 8, evidenziano la presenza di una “S-shape” nella curva del dispositivo realizzato con la tunnel; in questo caso quindi la giunzione tunnel si comporta come una giunzione parassita, inficiando le prestazioni complessive del dispositivo.



**Figura 8. Confronto della curva caratteristica J-V misurata su una cella standard (curva rossa) e su una cella SHJ completata con una giunzione tunnel p/n.**

Per spiegare ciò, si è ipotizzato che, come accennato in precedenza, il film P2, depositato sull'n-SiOx sia molto differente da quello depositato quando lo strato p è cresciuto sullo strato passivante in silicio amorfo. In particolare la presenza dello strato sottostante nanocristallino a base di ossido di silicio potrebbe favorire a tal punto la crescita di fase ordinata nel layer p da determinare una difficoltà del materiale ad inglobare in maniera efficace atomi droganti, comportando così un drastico deterioramento delle proprietà elettriche della giunzione tunnel.

Un elemento a supporto di tale ipotesi è venuto dal secondo esperimento nel quale si è utilizzato il film P1, caratterizzato da una fase cristallina meno forte come valutato dalla spettroscopia Raman (figura 3). Nello stesso run, accanto alla cella con giunzione tunnel P1(20 nm)/N(20nm), è stato completato un dispositivo con il semplice strato trasportatore di elettroni drogato di tipo n con spessore di 60 nm, al fine di valutare una struttura che potrebbe comportare vantaggi in termini ottici nella cella complessiva [19]. In figura 9 sono mostrate le curve J-V misurate sui due dispositivi.



**Figura 9. Confronto tra una cella SHJ di tipo standard con strato trasportatore di elettroni di 60 nm (curva rossa) e una cella completata con una giunzione tunnel p/n sul front.**

In entrambi i casi le curve non hanno evidenziato forme ad “S”, sebbene i FF di entrambi i dispositivi si attestino su valori bassi (circa 50%). Possiamo così dire che, sebbene l’utilizzo dello strato drogato di tipo p più amorfo (P1) abbia consentito di mitigare i problemi osservati nel run precedente, le prestazioni elettriche sia del dispositivo completato con un semplice trasportatore di elettroni con spessore maggiore che quelle ottenute con la giunzione tunnel in esame non sono ancora soddisfacenti per utilizzare tale architettura in celle tandem. Ulteriori test sono stati programmati, considerando anche la possibilità di realizzare un film ricombinante di ITO tra le due celle componenti.

### 2.1.2 Cella in perovskite con contatto frontale trasparente

Una volta messa a punto la giunzione tunnel adatta alla connessione della cella bottom in silicio con la cella in perovskite di tipo n-i-p e prima di realizzare i dispositivi tandem, si è voluto testare il contatto semitrasparente da cui viene illuminata la cella tandem. Tale contatto è realizzato con uno strato di TCO depositato mediante sputtering, tecnica di deposizione che può danneggiare lo strato organico con cui è realizzato il trasportatore di lacune, HTL, della cella in perovskite (spiro-MeOTAD nel caso del presente studio). Il danneggiamento si manifesta in genere sul dispositivo con l’insorgere di una forte resistenza serie o di una forma ad “S” nella curva caratteristica J-V del dispositivo, causati dal peggioramento in termini elettrici dell’HTL o da una barriera all’interfaccia tra HTL e TCO.

Sono state realizzate delle celle in perovskite con contatto posteriore semitrasparente ottenuto con un film di ZnO:Al (AZO), secondo lo schema riportato in figura 10. L’utilizzo di un TCO a base di ZnO può presentare il vantaggio di ridurre l’assorbimento da elettroni liberi nell’infrarosso rispetto all’ITO, determinando così un potenziale vantaggio per l’applicazione nella cella tandem, dove è fondamentale che la cella in silicio riceva una quantità sufficiente di radiazione per lunghezze d’onda maggiori di 800nm.

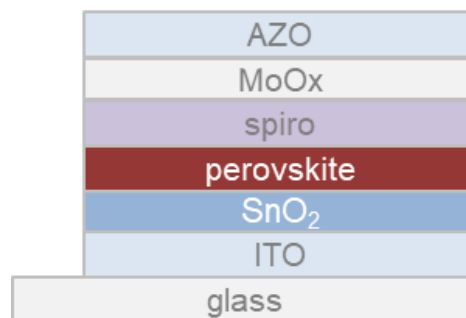
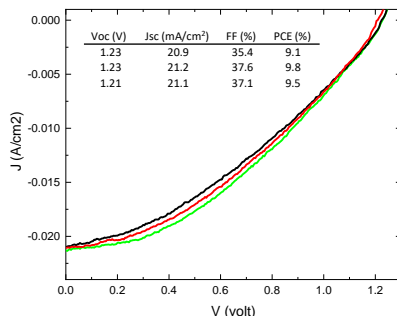


Figura 10. Schema della cella in perovskite realizzata per studiare il contatto semitrasparente.

Le celle sono state realizzate su substrati di vetro/ITO di tipo commerciale caratterizzati da una resistenza di sheet pari a circa 10  $\Omega$ /cm, utilizzando come strato trasportatore di elettroni (ETL) un film di SnO<sub>2</sub> depositato per spin-coating. La soluzione di SnO<sub>2</sub> è preparata a partire da SnO<sub>2</sub> commerciale al 15% wt (Alfa Aesar), diluito con acqua deionizzata (1:5). La perovskite utilizzata è a catione e alogenuro misto del tipo Cs<sub>0.05</sub>FA<sub>0.8</sub>MA<sub>0.15</sub>PbI<sub>2.5</sub>Br<sub>0.5</sub> (Cs; FA = formamidinium; MA = methylammonium), caratterizzata da una gap di 1.64 eV. I film di perovskite sono stati preparati in glove box in atmosfera di azoto, spinnando la soluzione dei precursori in DMF/DMSO, aggiungendo clorobenzene come antisolvente [20,21]. I campioni di perovskite sono stati poi annealati a 100°C per 20 min. Lo strato trasportatore di lacune è realizzato depositando sempre mediante spin coating un film di Spiro-OMeTAD. Per ulteriori dettagli sul processo di realizzazione delle celle in perovskite si veda [22].

Sono stati preparati diversi run di celle realizzati completando la cella direttamente con uno strato di AZO, oppure introducendo uno strato buffer di MoOx evaporato tra HTL e AZO con l’obiettivo di proteggere lo Spiro-OMeTAD da eventuali danneggiamenti legati al processo di sputtering [23]. È risultato, infatti che le celle ottenute senza buffer o con un buffer di 5 nm di MoOx presentavano delle curve J-V con “S-shape”, dato che conferma il danno al dispositivo probabilmente dovuto al bombardamento ionico durante il processo di sputtering. Utilizzando invece un o strato buffer di 10 nm sono stati ottenuti dispositivi

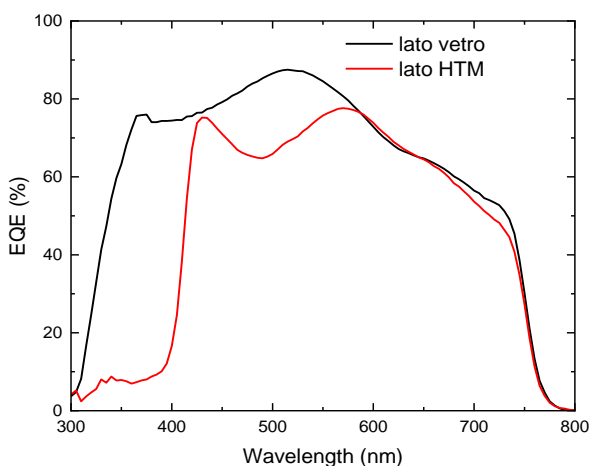
funzionanti come è evidente dalla figura 11 nella quale sono riportate le curve J-V dei dispositivi ottenuti (per le misure J-V le celle sono state illuminate dal vetro).



**Figura 11. Curve caratteristiche J-V misurate su celle in perovskite completate con contatto trasparente sul back realizzato con un film di AZO e utilizzando uno strato buffer di 10 nm di MoOx. Nessuna griglia metallica di raccolta è stata utilizzata sui dispositivi. Le misure sono state eseguite illuminando le celle dal vetro.**

In questo caso le curve non presentano forme ad “S”, mentre i valori limitati di FF sono probabilmente dovuti alla necessità di utilizzare una griglia metallica sul TCO per ridurre la resistenza serie del dispositivo.

In figura 12 viene anche riportata la misura di efficienza quantica esterna (EQE) misurata illuminando la cella semitrasparente dal vetro (modalità tipica per la cella a singola giunzione in perovskite completata con contatto opaco) e illuminandola dall’altro lato, cioè facendo entrare la luce dal lato dell’HTM, che corrisponde allo schema di illuminazione a cui la cella in perovskite viene sottoposta quando inserita in una giunzione tandem. La riduzione del segnale nella regione a basse lunghezze d’onda quando la cella è illuminata dall’HTM è dovuta all’assorbimento parassita dello spiro-OMeTAD e anche alla necessità di ottimizzare dal punto di vista ottico questa parte del dispositivo, mediante aggiustamenti di spessore e utilizzo di strati antiriflesso, per ridurre le perdite per riflessione della luce incidente.

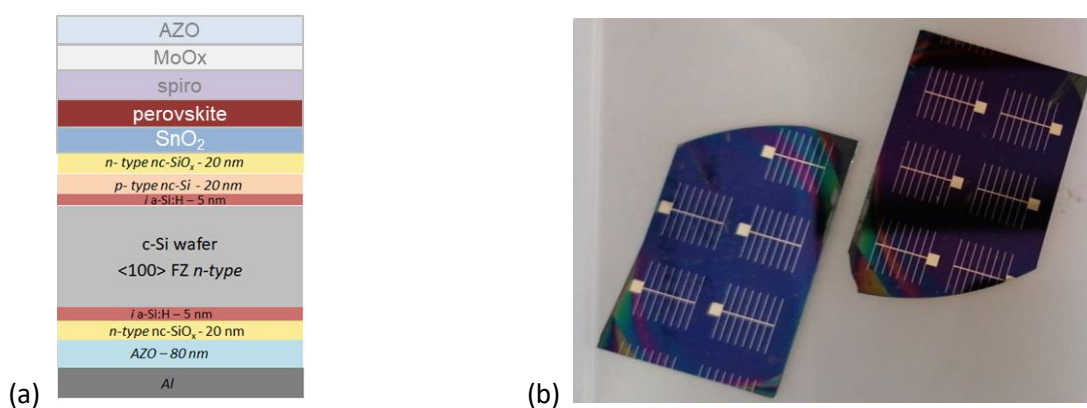


**Figura 11. Curve di risposta quantica esterna (EQE) di una cella in perovskite semitrasparente misurate illuminando la cella dal lato del vetro o da quello dello strato trasportatore di lacune, spiro-OMeTAD.**

In conclusione, dallo studio effettuato sulla cella in perovskite semitrasparente, si può affermare che 10 nm di MoO<sub>x</sub> possono costituire uno strato buffer appropriato per consentire la necessaria protezione dell’HTM durante la deposizione del TCO a base di ZnO:Al.

### 2.1.1 Celle tandem perovskite/silicio monolitiche

Una volta definiti in linea di massima la giunzione tunnel e il contatto frontale si è proceduto a realizzare dei dispositivi tandem con l'obiettivo di validare gli studi eseguiti sulle singole giunzioni. Lo schema con cui vengono realizzate le celle è quello mostrato in figura 1a, che viene nuovamente riportato nella figura seguente per semplicità di lettura. Le celle tandem sono state completate con una griglia metallica in oro (figura 12b) e ritagliate ottenendo delle celle di area 1 cm<sup>2</sup>. Si fa presente che, essendo la cella tandem monolitica ottenuta fabbricando la cella in perovskite sulla cella in silicio, bisogna mettere in conto eventuali problematiche legate alla compatibilità dei processi/materiali studiati sulle singole giunzioni e/o eventuali problemi di deposizione di strati o della loro adesione che possono derivare da differenti cause (differenti bagnabilità delle superfici in gioco nei vari processi di crescita, stress, etc.).



**Figura 12. (a) Schema delle celle tandem realizzate; (b) foto dei dispositivi a valle della evaporazione della griglia metallica in oro.**

Sono stati realizzati differenti run di celle tandem con lo scopo di testare la ripetibilità dell'intero processo di fabbricazione e in diversi esperimenti sono state ottenute celle funzionanti. In figura 13 sono riportate le curve caratteristiche delle celle tandem monolitiche migliori ottenute, utilizzando due differenti spessori per lo spiro-OMeTAD. L'assenza di forme ad "S" sia nelle curve mostrate che più in generale in quasi tutti i dispositivi realizzati, confermano la validità degli studi effettuati in precedenza sulle giunzioni tunnel con film sottili di silicio e sul contatto frontale.

La cella con prestazioni migliori è stata ottenuta con un HTM più spesso, per la quale è stata valutata un'efficienza (power conversion efficiency - PCE) di 17,7 %, con tensione di 1.66 mV che si avvicina alla somma delle tensioni delle singole celle componenti (circa 0.68 V per la cella in silicio e circa 1 V per quella in perovskite) e un FF pari a 63.4%. Anche con l'HTM più sottile sono state ottenute simili PCE (migliore PCE 17.5%). In entrambi i casi si può evidenziare la quasi totale assenza di fenomeni di isteresi, che si manifestano in una differenza tra la misura in scansione diretta (dalla condizione di corto circuito verso circuito aperto) e quella in scansione inversa (polarizzando la cella partendo dalla condizione di circuito aperto verso corto circuito).

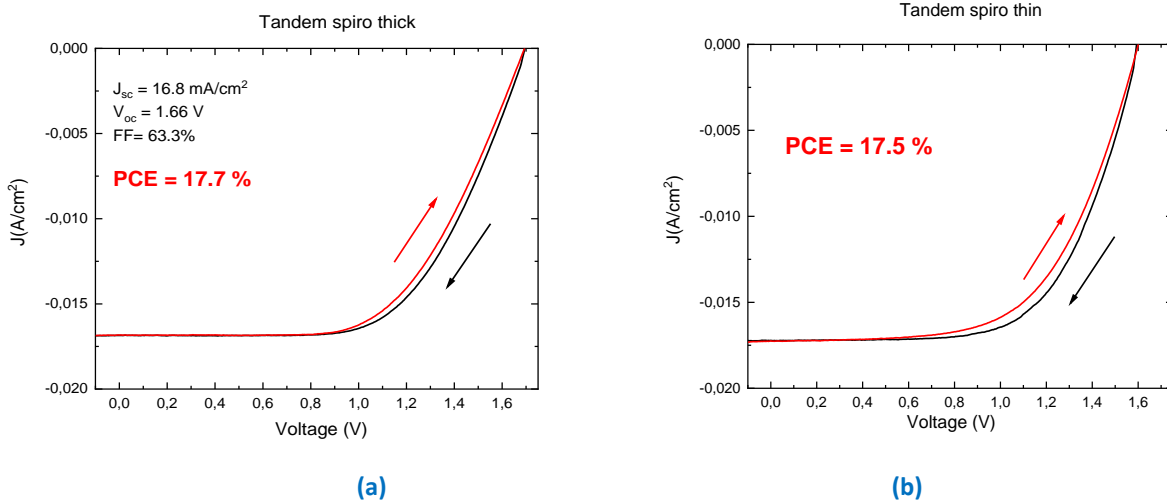


Figura 13. Curve J-V delle migliori celle tandem ottenute in questo studio utilizzando due differenti spessori di HTM.

Con l’obiettivo di incrementare la luce che entra nel dispositivo tandem è stato effettuato uno studio preliminare finalizzato ad indagare le potenzialità dell’utilizzo di uno strato antiriflesso sulla parte frontale del dispositivo. Lo strato antiriflesso è costituito da un film di fluoruro di litio, materiale già utilizzato allo scopo in celle tandem ad alta efficienza [6] e studiato nel progetto anche come strato trasportatore di elettroni per celle ad eterogiunzione di silicio.

Si è preliminarmente completata una cella tandem perovskite/silicio, la si è misurata per controllare che la cella fosse funzionante e su di essa sono stati evaporati 100 nm di LiF. Per evidenziare le potenzialità ottiche dell’approccio considerato, in figura 14 vengono mostrate le curve di EQE della cella tandem misurate prima e dopo la deposizione del film di LiF. Dal confronto delle curve si può notare come lo strato antiriflesso comporti un incremento della EQE di entrambe le celle componenti che quindi si traduce in un incremento della corrente di corto circuito delle stesse componenti (integrale delle curve di EQE delle singole componenti pesato sullo spettro solare). Anche la somma delle correnti delle singole celle componenti aumenta in presenza dello strato antiriflesso (la parte eccedente è evidenziata dalla regione blu in figura), indicando come lo strato antiriflesso favorisca l’ingresso della luce all’interno del dispositivo.

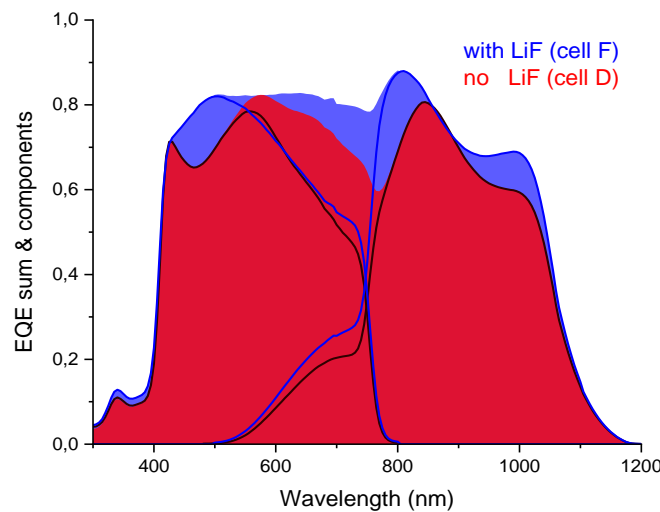


Figura 14. Curve EQE misurate sulle celle tandem perovskite/silicio prima (linea nera) e dopo (linea blu) la deposizione dello strato antiriflesso in LiF. L’area definita evidenziata in blu permette di valutare l’aumento della somma delle correnti delle singole celle componenti per il dispositivo con LiF.



Gli esperimenti fin qui condotti hanno consentito di assestare il processo di fabbricazione della cella tandem nell'architettura fin qui studiata e di valutare la compatibilità e l'efficacia di uno strato antiriflesso realizzato con un film di LiF.

Il passo successivo è stato quello di testare la possibilità di migliorare il FF della cella. In prima battuta si è valutata la possibilità di migliorare elettricamente il dispositivo e, in particolare, di ridurre la resistenza serie, definita dalla pendenza della curva intorno alla tensione di circuito aperto. Supponendo che tale resistenza serie fosse almeno in parte dovuta allo strato di SnO<sub>2</sub>, trasportatore di elettroni della cella in perovskite, che va ad aggiungersi alla giunzione tunnel realizzata col bi-layer n-p a film sottile di silicio, sono state realizzate altre celle modificando le condizioni di deposizione dell'SnO<sub>2</sub>, realizzato in precedenza mediante una doppia deposizione di nano-particelle di ossido di stagno [12]. Sulla giunzione tunnel n/p si è depositato un solo strato di nanoparticelle di SnO<sub>2</sub> ed è stato anche realizzato un bi-layer costituito da uno strato di nanoparticelle di SnO<sub>2</sub> e da un ulteriore strato di SnO<sub>2</sub> ottenuto a partire da una soluzione di SnCl<sub>2</sub> in etanolo (0.1M) seguito da trattamento termico a 180°C per 1 ora (materiale in fase di test nel progetto come ETL per celle in perovskite). Questi test vogliono valutare la possibilità di assottigliare lo strato di ossido di stagno oppure di provarne a modificare la formulazione e quindi le proprietà.

Nella tabella 3 sono riportati i parametri elettrici valutati dalle curve caratteristiche J-V dei dispositivi ottenuti sui due differenti ETL (in questo esperimento non è stato depositato lo strato antiriflesso sulle celle).

**Tabella 3. Parametri elettrici delle celle tandem con differente ETL ricavati dalle curve J-V.**

<i>ETL</i>	Voc (mV)	FF (%)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	PCE (%)
SnO <sub>2</sub> (single layer)	1.77	60.3	12.7	13.6
SnO <sub>2</sub> (bi-layer)	1.80	71.5	12.8	15.9

Va osservato innanzitutto che in questo run di celle tandem sono state ottenute Voc migliori rispetto a quelle riportate nei precedenti esperimenti. Ciò è dovuto in parte alla migliore Voc delle celle in silicio utilizzate come componente bottom (circa 20 mV maggiore rispetto a quelle utilizzate in precedenza) e in parte probabilmente deriva da un migliore allineamento delle bande tra tutti i materiali realizzati in questo esperimento e che dovrà essere ulteriormente verificato e approfondito. Le più basse correnti misurate sono imputabili ad un peggiore accoppiamento ottico tra le due celle componenti rispetto ai precedenti esperimenti (come valutato dalle misure EQE eseguite sulle tandem), che potrebbe essere almeno in parte legato ad uno spessore leggermente diverso del film di perovskite. Il FF ha superato il valore del 70%, obiettivo previsto per la linea, sebbene ulteriori miglioramenti siano attesi da una ulteriore ottimizzazione elettrica dell'intero dispositivo.

## 2.2 Cella tandem perovskite silicio collegata meccanicamente

Il lavoro svolto sullo sviluppo di celle tandem perovskite/silicio accoppiate meccanicamente ha avuto l'obiettivo di valutare il metodo di accoppiamento meccanico tra celle in perovskite e celle commerciali in silicio cristallino. Il lavoro è stato svolto nei laboratori dell'ENEA di Casaccia in collaborazione con l'Università di Tor Vergata che si è concentrata sulla ripetibilità del processo messo a punto negli anni scorsi. La deposizione dello strato di ossido trasparente e conduttivo (TCO) a base di ossido di indio drogato con stagno (ITO) necessario per la realizzazione del contatto semitrasparente della cella in perovskite è stata eseguita direttamente nei laboratori di Tor Vergata e non più in quelli della Casaccia, dove sono invece in corso le attività di ottimizzazione della deposizione di IWO, ossido di indio drogato con tungsteno. Il sistema di deposizione presente all'Università di Tor Vergata è dello stesso tipo di quello utilizzato in Casaccia (Kensystec in-line). I parametri di deposizione sono stati calibrati in modo da riprodurre quanto fatto in precedenza [24-25], sebbene alcuni dettagli dei due sistemi sono differenti, come ad esempio la mancanza di una camera di pre-vuoto per il caricamento dei campioni (Load Lock) e la dimensione del target. Ad ogni

modo i campioni di ITO ottenuti non variano di molto rispetto all'ITO prodotto in Casaccia. La resistività di strato dell'ITO è di  $42 \Omega/\text{cm}^2$  su uno spessore di 80 nm, con mobilità di  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  e densità dei portatori di  $4.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . In alcuni casi, tuttavia, le celle in perovskite completate con questo ITO non hanno riprodotto i risultati attesi, soprattutto in termini di FF per una serie di variabili ancora in fase di investigazione e risoluzione. Ad ogni modo le celle migliori hanno raggiunto valori di Voc superiori ad 1.1 V, e quindi paragonabili allo stato dell'arte delle scorse annualità.

Le celle commerciali in silicio a disposizione per l'accoppiamento meccanico tandem, di area  $240 \text{ cm}^2$ , sono state tagliate con area corrispondente a quella delle celle in perovskite e caratterizzate. I valori di Voc ottenuti vanno da 690 mV a 715 mV, con una distribuzione piccata attorno a 700-705 mV. L'area della cella è stata selezionata in una zona priva di busbars, così da minimizzare l'ombreggiamento per metallizzazione della cella in silicio. La misura della caratteristica J-V di una di queste celle è rappresentata in Figura 15a. I parametri fotovoltaici del dispositivo sono: Voc= 715mV, Jsc=  $37.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , FF=65.9%, Eff 17.7%. Da notare che il basso valore di Fill Factor è dovuto proprio al fatto che la cella, non avendo un busbar che connetta tutti i finger tra di loro, è stata misurata con un numero di sonde pari ai finger presenti nella cella, mentre il FF della cella originale era circa 80%. Chiaramente quando una cella di questo tipo è in configurazione tandem, il contributo al FF effettivo della cella in silicio è dovuto alla conducibilità laterale del TCO depositato sulla cella in perovskite. Sempre in Figura 15a è riportata la curva J-V della stessa cella illuminata attraverso una cella in perovskite, per simularne il comportamento in configurazione tandem. In questo caso i parametri fotovoltaici sono: Voc= 685mV, Jsc=  $17.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , FF=69.6%, Eff 8.6%.

Accoppiando meccanicamente questa cella con una cella in perovskite si è ottenuto come miglior risultato quello mostrato in Figura 15b. I parametri fotovoltaici sono: Voc= 1.795 V, Jsc=  $17.84 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , FF=71.9%, Eff **23%**, su un'area di  $1.44 \text{ cm}^2$ . Si può dunque affermare che il metodo dell'accoppiamento meccanico può essere applicato per celle in silicio di tipo commerciale ed è quindi potenzialmente utilizzabile per implementare una nuova tecnologia, quale quella del fotovoltaico in perovskite, sui classici sistemi FV basati su moduli in silicio cristallino.

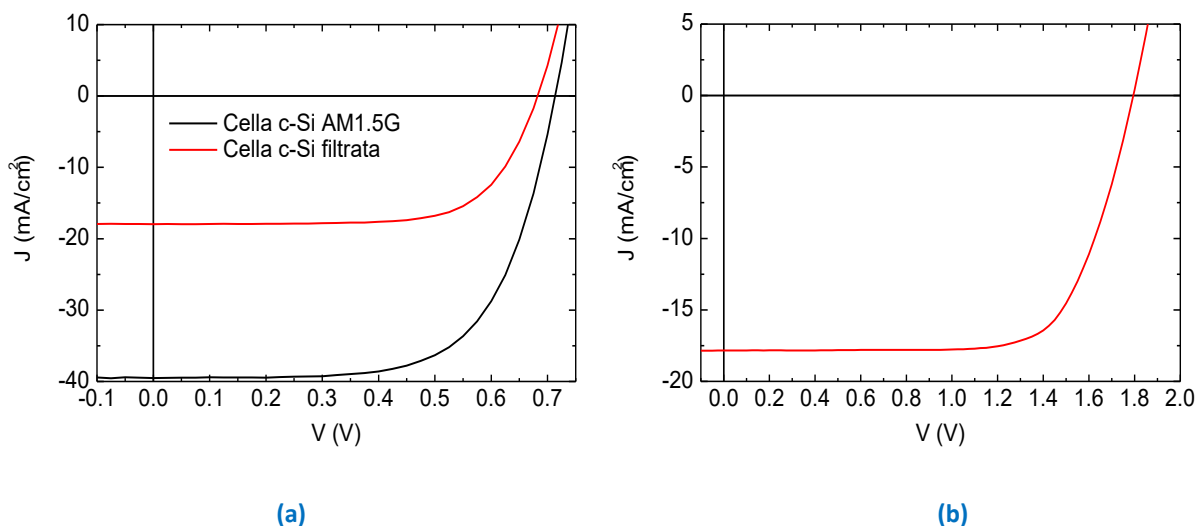


Figura 15. (a) Curva J-V della cella in silicio di tipo commerciale ottenuta filtrando (curva rossa) o non filtrando (curva nera) la luce con una cella in perovskite; (b) curva J-V della cella tandem perovskite/silicio connessa meccanicamente ottenuta con la cella in silicio di tipo commerciale utilizzata.

È stata condotta anche una sperimentazione per valutare le potenzialità dell'IWO in sostituzione dell'ITO. Film di IWO sono in fase di messa a punto nelle linee di progetto che si occupano dello sviluppo di celle ad eterogiunzione di silicio.

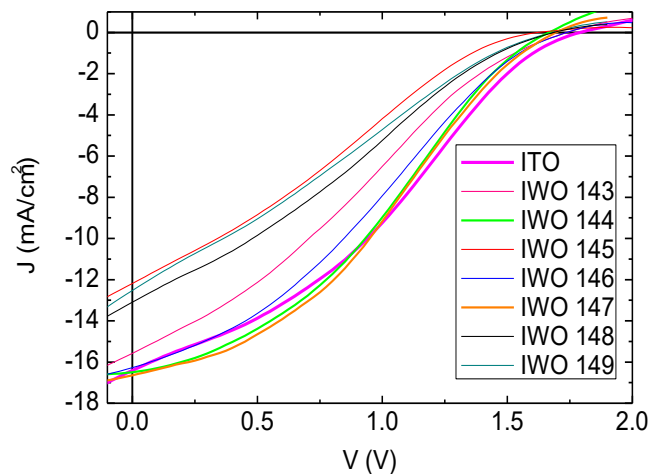
Le caratteristiche dell'IWO ottenute a valle di un trattamento termico a 200°C per 15 minuti in azoto sono particolarmente buone soprattutto per quanto riguarda la mobilità, che sfiora i  $70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , con densità di portatori sempre intorno a  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Per questo studio sono stati depositati strati di IWO in diverse condizioni su celle in perovskite provenienti da uno stesso lotto di fabbricazione, in cui erano presenti anche delle celle

di riferimento completate con il solito ITO. Le celle in perovskite sono state completate utilizzando film di IWO depositati in differenti condizioni (parametri di deposizione principali sono riportati in tabella 4. Da una prima caratterizzazione sulle celle in perovskite sono stati valutati simili Voc per le celle con ITO e per quelle completate con IWO di circa 1.1 eV.

**Tabella 4. Parametri di deposizione degli strati di IWO testati sulle celle in perovskite.**

Campione di IWO	Potenza RF (W)	Pressione (mbar)	Spessore (nm)
143	60	$1 \cdot 10^{-3}$	41
144	60	$5 \cdot 10^{-3}$	38
145	100	$1 \cdot 10^{-3}$	85
146	100	$5 \cdot 10^{-3}$	78
147	60	$5 \cdot 10^{-3}$	78
148	100	$1 \cdot 10^{-2}$	71
149	50	$5 \cdot 10^{-3}$	61

Sfortunatamente le prestazioni delle celle in perovskite realizzate per questi esperimenti sembrano essere state compromesse da un qualche problema nell'interfaccia Perovskite/PTAA, dato che le curve J-V misurate in configurazione tandem, sia per le celle di riferimento con ITO che per quelle con IWO sono risultate affette da una pesante S-Shape. Il fatto che questa sia dovuta a problemi intrinseci della cella in perovskite è confermato dal fatto che la S non è scomparsa nemmeno a valle di un light soaking effettuato mantenendo la cella al punto di massima potenza, pratica che è invece risultata efficace allorché una simile J-V era stata misurata subito dopo il completamento delle celle in perovskite. Le caratteristiche J-V delle celle misurate in configurazione tandem accoppiate meccanicamente sono riportate in Figura 16.

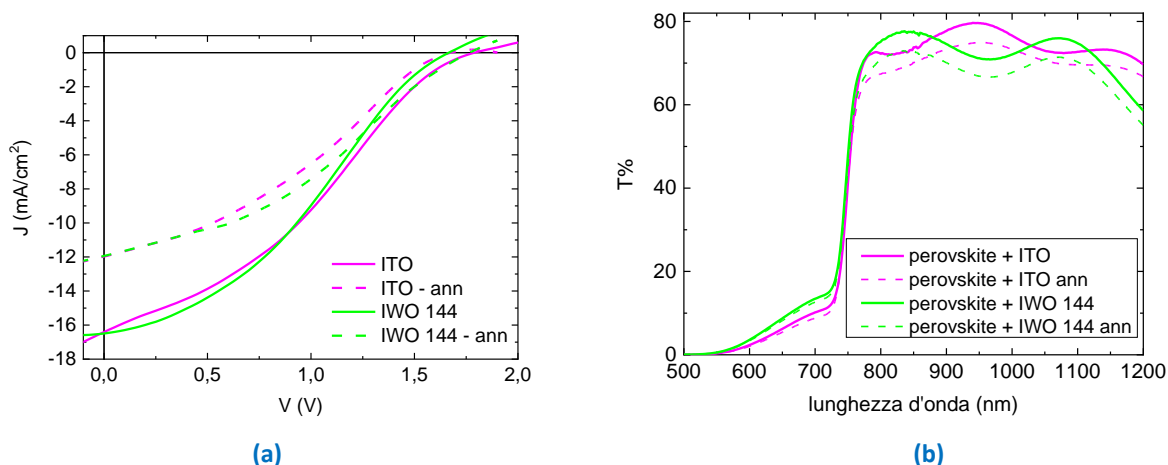


**Figura 16. Caratteristiche J-V delle celle tandem perovskite/silicio con i differenti IWO di Tabella 4. È riportata a titolo di riferimento anche la curva misurata per la cella di riferimento dello stesso lotto completata con ITO.**

Dato che le caratteristiche dell'IWO migliorano decisamente a valle di un trattamento termico, l'esperimento ha incluso un riscaldamento delle celle in perovskite in atmosfera di azoto, a temperature inferiori ai 180°C, temperatura alla quale gli strati della cella tendono a deteriorare. È stato, quindi, eseguito un trattamento termico a 150 °C per 10 minuti in atmosfera di azoto sia su una cella con IWO -144 che sulla cella di riferimento con ITO.

In Figura 17a sono riportate le caratteristiche J-V della cella con ITO e della cella con IWO-144 dopo annealing. Purtroppo le celle evidenziano ancora una S-Shape ed è possibile notare una diminuzione delle correnti della cella tandem in entrambi i casi. Poiché è noto che i TCO tendono ad aumentare la trasparenza in seguito a trattamento termico, il risultato è stato sorprendente. Per investigare questo fenomeno sono messe a

confronto in figura 17b le trasmittanze delle due celle prima e dopo l'annealing. È possibile notare un abbassamento conforme della percentuale di luce trasmessa sia per la cella in perovskite completata con IWO-144 che con ITO di circa un 10% su tutto lo spettro. Poiché nessun cambiamento è avvenuto nella lunghezza d'onda di taglio della trasmittanza, si può concludere che nessun cambiamento è avvenuto nell'assorbimento della perovskite. Pertanto è quasi certo che un deterioramento sia avvenuto nel PTAA, che è lo strato più sensibile alla temperatura di tutta la struttura.



**Figura 17. (a) Caratteristiche J-V delle celle tandem perovskite/silicio con IWO e ITO come strato TCO prima e dopo trattamento termico; (b) Trasmittanze delle celle in perovskite completate con ITO e IWO-144 prima e dopo l'annealing.**

Ulteriore lavoro sperimentale è già stato programmato per valutare meglio le potenzialità di film di IWO quando utilizzati in celle tandem perovskite/silicio.

### 3 Conclusioni

In questo report è descritto il lavoro svolto sullo sviluppo di celle tandem perovskite/silicio. Le celle tandem sono state realizzate secondo due possibili configurazioni di collegamento tra le celle componenti: la connessione meccanica (detta anche "wafer bonding") in serie tra i singoli dispositivi e la crescita diretta della componente frontale in perovskite su quella in silicio (cella tandem in configurazione monolitica). Entrambi gli approcci risultano di interesse in quanto, se da un lato la deposizione della cella top direttamente sulla bottom possiede probabilmente un maggiore potenziale in termini di riduzione dei costi e ottimizzazione delle performance, d'altro canto la connessione meccanica, non avendo limitazioni in termini di compatibilità dei processi tecnologici di realizzazione della cella frontale sulla cella posteriore, consente di utilizzare in maniera efficace tutti i migliori risultati ottenuti nello sviluppo delle singole celle componenti.

Per quanto riguarda lo sviluppo di celle tandem perovskite/Si connesse meccanicamente, l'attività ha valutato la fattibilità della connessione meccanica tra una cella in perovskite semitrasparente ed una cella in silicio commerciale, ottenendo un dispositivo tandem con efficienza pari al 23% e dimostrando la validità dell'approccio considerato in un contesto più generale.

Si è anche avviata la valutazione di una possibile alternativa ai film di TCO fin qui utilizzati per la realizzazione del contatto trasparente della cella in perovskite, valutando film di IWO. Purtroppo gli esperimenti condotti non sono stati esaustivi in quanto il lotto di celle in perovskite utilizzato per i test ha mostrato qualche problema, probabilmente legato alla qualità dell'HTM, limitando la possibilità di ottenere celle con buone prestazioni. Questo lavoro continuerà valutando sia film di IWO che altri TCO in fase di sviluppo nel progetto. Per quanto riguarda la cella tandem perovskite/Si monolitica, si sono approfonditi gli studi sulla giunzione tunnel che collega le due celle componenti e sul contatto frontale della cella tandem. La giunzione tunnel adatta ad essere utilizzata per una cella tandem che utilizzi una struttura n-i-p per la cella in perovskite è stata realizzata con un bi-layer di film sottili di silicio nanocristallini drogati n/p, rispettivamente ossido di

silicio e silicio. Si è verificato su celle singole ad eterogiunzione di silicio completate sul front con una giunzione tunnel n/p che tale giunzione tunnel funziona perfettamente sia elettricamente che otticamente. Essa, infatti, non introduce alcuna giunzione parassita nel dispositivo o extra-assorbimenti nella finestra spettrale 800 – 1200 nm, lunghezze d'onda che devono essere integralmente trasmesse al wafer di silicio per essere da esso assorbite. Inoltre le celle in silicio completate sul front con la giunzione tunnel consentono anche di migliorare di qualche decina di mV le tensioni di circuito aperto del dispositivo analizzato, grazie ad un effetto benefico sulla passivazione chimica del wafer di c-Si, ad opera probabilmente dei trattamenti termici a cui i film passivanti sono sottoposti durante i processi di deposizione dei film di silicio drogati. Il contatto semitrasparente della cella in perovskite è stato realizzato con AZO, utilizzando un buffer di 10 nm di MoO<sub>x</sub> tra il film di AZO e l'HTM, per evitare di danneggiare il film organico durante il processo di sputtering. Sono stati eseguiti vari esperimenti di fabbricazione di celle tandem monolitiche per verificare la bontà e la ripetibilità dell'intero processo messo a punto per la realizzazione delle celle tandem. È stata raggiunta un'efficienza massima pari a 17,7% e le caratteristiche J-V hanno mostrato la quasi totale assenza di fenomeni di isteresi, mentre su alcuni dispositivi sono stati ottenuti FF superiori al 70%. Infine l'utilizzo di uno strato antiriflesso in fluoruro di litio ha mostrato grandi potenzialità per migliorare la corrente dei dispositivi.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. ITRPV, International Technology Roadmap for Photovoltaic — 2016. Results, [http://www3.weforum.org/docs/WEF\\_Renewable\\_Infrastructure\\_Investment\\_Handbook.pdf](http://www3.weforum.org/docs/WEF_Renewable_Infrastructure_Investment_Handbook.pdf) (accessed: June 2017).
2. M. A. Green, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl - Ebinger, M. Yoshita, A. W.Y. Ho - Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 57)", *Progress Photovolt. Res. Appl.*, 29 (2021) 3–15.
3. A. Richter, M. Hermle, S. W. Glunz, Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells, *IEEE J. Photovoltaics*, 3, 2013,1184.
4. L. C. Hirst, N. J. Ekins-Daukes, Fundamental losses in solar cells, *Prog. Photovoltaics* 19, 2011, 286.
5. I. Almansouri, A. Ho-Baillie, S. P. Bremner, and M. A. Green, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5, 3, .968-976 (2015).
6. E. Lamanna, F. Matteocci, E. Calabrò, et al. "Mechanically Stacked, Two-Terminal Graphene-Based Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell with Efficiency over 26%", *Joule*, Volume 4, Issue 4, 2020, Pages 865-881.
7. Amran Al-Ashouri, Eike Köhnen, Bor Li, Artiom Magomedov, Hannes Hempel, Pietro Caprioglio, José A. Márquez, Anna Belen Morales Vilches, Ernestas Kasparavicius, Joel A. Smith<sup>6,7</sup>, Nga Phung<sup>6</sup>, Dorothee Menzel<sup>1</sup>, Max Grischek<sup>1,4</sup>, Lukas Kegelmann<sup>1</sup>, Dieter Skroblin, Christian Gollwitzer, Tadas Malinauskas, Marko Jošt, Gašper Matic, Bernd Rech, Rutger Schlatmann, Marko Topic, Lars Korte, Antonio Abate, Bernd Stannowski, Dieter Neher, Martin Stolterfoht, Thomas Unold, Vytautas Getautis, Steve Albrecht, Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction, *Science*, 370, 1300–1309 (2020)
8. P. Tonui, S.O. Oseni, G. Sharma, Q. Yan and G. Tessema Mola, "Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 91 (2018) 1025- 1044.
9. J. Xu, C. C. Boyd, Z. J. Yu, A. F. Palmstrom, D. J. Witter, B. W. Larson, R. M. France, J. Werner, S. P. Harvey, E. J. Wolf, W. Weigand, S. Manzoor, M. F. A. M. van Hest, J. J. Berry, J. M. Luther, Z. C. Holman and M. D. McGehee, Triple-halide wide-band gap perovskites with suppressed phase segregation for efficient tandems, *Science*, 367 (2020) 1097-1104.
10. F. Sahli, J. Werner, B.A. Kamino, M. Bräuninger, R. Monnard, B. Paviet Salomon, L. Barraud, L. Ding, J.J. Diaz Leon, D. Sacchetto, G. Cattaneo, M. Despeisse, M. Boccard, S. Nicolay, Q. Jeangros, B. Niesen, C. Ballif, "Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency", *Nat. Mater.* 17 (2018) 820- 826.
11. Shen H., Walter D., Wu Y., Fong K.C., Jacobs D.A., Duong T., Peng J., Weber K., White T.P., Catchpole K.R., Monolithic Perovskite/Si Tandem Solar Cells: Pathways to Over 30% Efficiency, *Advanced Energy Materials*, 10 (13),2020, Article number 1902840.
12. E. La Manna, E. Calabrò, F. Matteocci, N. Yaghoobi Nia, A. L. Palma, A. Agresti, S. Pescetelli, V. La Ferrara, M. Tucci, P. Delli Veneri, A. Di Carlo, "Realizzazione di celle solari a singola giunzione a base di perovskite ibrida organico/inorganico e di celle tandem perovskite/c-Si", Report RdS2018-001 (2019)
13. Z. C. Holman, A. Descoedres, L. Barraud, F. Z. Fernandez, J. P. Seif, S. De Wolf, C. Ballif, *IEEE J. Photovoltaics* 2012, 2, 7.
14. D. T. Grant, K. R. Catchpole, K. J. Weber, T. P. White, *Opt. Express*, 2016, 24, 1454.
15. M. Despeisse, G. Bugnon, A. Feltrin, M. Stueckelberger, P. Cuony, F. Meillaud, A. Billet, C. Ballif, *Appl. Phys. Lett.* 2010, 96, 73507.
16. A. Puaud, A-S Ozanne, L-L Senaud, D. Muñoz, and C. Roux, Microcrystalline Silicon Tunnel Junction for Monolithic Tandem Solar Cells Using Silicon Heterojunction Technology, *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 11, 1, 2021.
17. P. Delli Veneri, L. V. Mercaldo, I. Usatii, Improved micromorph solar cells by means of mixed-phase n-doped silicon oxide layers, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2013; 21:148–155.

18. M. L. Addonizio, E. Bobeico, M. Della Noce, L. Fusco, L. Lancellotti, L. Martino, F. Menchini, L. V. Mercaldo, I. Usatii, L. Verdoliva, M. Tucci, P. Delli Veneri, Film di MoOx e WOx come trasportatori di lacune in celle in silicio e processi di testurizzazione dei wafer di Si, Report RdS/PTR2019/154 (2020).
19. M. Jošt, E. Köhnen, A.B. Morales-Vilches, B. Lipovšek, K. Jäger, B. Macco, A. Al-Ashouri, J. Krč, L. Korte, B. Rech, R. Schlatmann, M. Topič, B. Stannowski and S. Albrecht, "Textured interfaces in monolithic perovskite/silicon tandem solar cells: Advanced light management for improved efficiency and energy yield", Energy Environ. Sci. DOI: 10.1039/c8ee02469c, 2018.
20. Y. Ren, B. Duan, Y. Xu, Y. Huang, Z. Li, L. Hu, T. Hayat, H. Wang, J. Zhu and S. Dai, "New insight into solvent engineering technology from evolution of intermediates via one-step spin-coating approach", Sci China Mater 60 (2017) 392-398.
21. Z. Arain, C. Liu, Y. Yang, M. Mateen, Y. Ren, Y. Ding, X. Liu, Z. Ali, M. Kumar and S. Dai, "Elucidating the dynamics of solvent engineering for perovskite solar cells", Sci China Mater 62 (2019) 161-172.
22. A. De Maria, V. La Ferrara, G. Rametta, G. Sannino, L.V. Mercaldo, M. L. Addonizio, M. Della Noce, A. Citarella, P. Delli Veneri, Sviluppo di strati trasportatori di elettroni e realizzazione di celle a perovskite, Report RdS/PTR(2019)/150 (2020).
23. J. Werner, Guy Dubuis, A. Walter, P. Löper, S.-J. Moon, S. Nicolay, M. Morales-Masis, S. De Wolf, B. Niesen, C. Ballif, Sputtered rear electrode with broadband transparency for perovskite solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells, 141 (2015) 407-413.
24. E. Lamanna, E. Calabrò, F. Matteocci, et al., "Realizzazione di celle tandem Perovskite/Silicio", Realizzazione di celle tandem Perovskite/Silicio. E. Lamanna, E. Calabrò, F. Matteocci, N. Yaghoobinia, A. L. Palma, M. Tucci, A. Di Carlo Report RdS/PAR2017/029 (2019).
25. L. Serenelli, L. Martini, E. Salza, et al., "Sviluppo di celle solari tandem perovskite/silicio", Report RdS/PTR2019/155 (2020).