



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



Ricerca di Sistema elettrico

## Definizione di processi e materiali per la realizzazione di celle ad eterogiunzione di silicio

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

## DEFINIZIONE DI PROCESSI E MATERIALI PER LA REALIZZAZIONE DI CELLE AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO

M. Della Noce, M. L. Addonizio, E. Bobeico, A. Citarella, M. Ferrara, L. Fusco, M. Izzi, L. Lancellotti, C. Malerba, P. Mangiapane, L. Martini, F. Menchini, L. V. Mercaldo, E. Salza, L. Serenelli, G. Stracci, I. Usatii, P. Scognamiglio, L. Verdoliva, M. Tucci, P. Delli Veneri  
ENEA – TERIN FSD

Dicembre 2021

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package 2: Fotovoltaico Piano

Linea di attività: LA2.6 Celle solari ad alta efficienza: Definizione di processi e materiali per la realizzazione di celle ad eterogiunzione di 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 FILM SOTTILI DI OSSIDO TRASPARENTE E CONDUTTIVO.....	6
2.1.1 <i>Sviluppo di film di ossido di indio e tungsteno (IWO)</i> .....	6
2.1.2 <i>Film di ITO in celle solari SHJ</i> .....	12
2.2 SVILUPPO DEL PROCESSO DI SERIGRAFIA PER CELLE AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO .....	18
2.3 SVILUPPO DI PROCESSI DI TEXTURING DI WAFER DI SILICIO .....	26
2.4 SVILUPPO DI CELLE AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO “DOPANT FREE”.....	29
2.5 CELLE SOLARI A ETEROGIUNZIONE DI SILICIO CON EMITTER FRONTALE IN FILM DI SILICIO CARBONIO DROGATO DI TIPO P.....	32
2.6 INSTALLAZIONE DI UN SISTEMA PECVD NEI LABORATORI DEL CENTRO ENEA DI PORTICI .....	35
2.6.1 <i>Descrizione del sistema PECVD</i> .....	35
2.6.2 <i>Installazione, collaudo e primi risultati</i> .....	41
3 CONCLUSIONI.....	44
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	44
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	46
6 APPENDICE.....	47

## Sommario

In questo rapporto è descritto il lavoro svolto con l'obiettivo di definire materiali e processi per la realizzazione di celle solari ad eterogiunzione di silicio. In particolare si è lavorato allo sviluppo di: ossidi trasparenti e conduttori da utilizzare nei dispositivi, celle solari con contatti selettivi innovativi, processi chimici per la testurizzazione dei wafer di silicio e processi di serigrafia per la deposizione dei metalli.

Sono state realizzate celle solari, cosiddette dopant free, in quanto esse non fanno uso dei film drogati di silicio tipicamente utilizzati per la realizzazione di celle standard, che hanno evidenziato risultati promettenti soprattutto per quanto riguarda le prestazioni ottiche. Inoltre, sono stati inseriti nella parte frontale della cella ad eterogiunzione di silicio, materiali passivanti e trasportatori di lacune trasparenti, a base rispettivamente di film sottili di ossido di silicio e silicio carbonio drogato di tipo p, che hanno mostrato grandi potenzialità per realizzare dispositivi con efficienze maggiori del 22%. È stato, infine, acquisito ed installato un nuovo sistema PECVD per la deposizione dei film sottili di silicio delle dimensioni utilizzate dalle industrie del settore.

## 1 Introduzione

Le celle solari ad eterogiunzione di silicio (Silicon Hetero Junction –SHJ) sono ritenute particolarmente interessanti per lo sviluppo di una tecnologia fotovoltaica (FV) ad alta efficienza con costi contenuti di realizzazione. Al momento con questa architettura di dispositivo è stato ottenuto il record di efficienza in laboratorio per quanto riguarda le celle solari a base di silicio dalla Kaneka (Giappone) che ha misurato un'efficienza del 26,7% su una cella ad eterogiunzione di silicio da 79 cm<sup>2</sup> con entrambi i contatti realizzati sulla superficie non illuminata del dispositivo [1,2]. Le celle solari SHJ sono state, poi, utilizzate per realizzare celle tandem perovskite/silicio con un record di efficienza di 29,5% [3].

Il processo di fabbricazione di un dispositivo SHJ richiede la realizzazione di uno stack di materiali a film sottile che vengono depositati secondo una determinata sequenza sulle superfici del wafer di silicio cristallino (c-Si) (figura 1). La realizzazione del multistrato avviene mediante: i) deposizione di uno strato molto sottile (circa 5 nm) di film a base di silicio su entrambe le facce del substrato allo scopo di saturare i difetti superficiali, passivando così il wafer, ii) deposizione degli strati trasportatori per gli elettroni (ETL) e le lacune (HTL), iii) deposizione su entrambe le superfici del wafer di uno strato trasparente e conduttore ed infine iv) realizzazione dei contatti metallici. Per incrementare la corrente ottenibile dal dispositivo i wafer di silicio vengono sottoposti prima della deposizione dei vari strati ad un preliminare processo di testurizzazione che riduce le perdite per riflessione della luce sulla superficie del wafer e migliora l'intrappolamento della componente della radiazione alle lunghezze d'onda che sono assorbite debolmente dal Si.

Le ricerche sul miglioramento delle celle a eterogiunzione si muovono verso lo sviluppo di strategie per migliorare le prestazioni del dispositivo, valutando materiali e processi alternativi agli attuali che consentano vantaggi in termini di processi produttivi.

In questo rapporto viene descritto il lavoro svolto sullo sviluppo di: ossidi trasparenti e conduttori (TCO) da utilizzare nei dispositivi, celle SHJ con contatti selettivi innovativi, processi wet per la testurizzazione dei wafer di silicio cristallino e processi di serigrafia. Sono state realizzate celle solari, cosiddette dopant free, in quanto esse non fanno uso dei film drogati di silicio tipicamente utilizzati per la realizzazione di celle SHJ standard; tali celle sono state fabbricate con un film di fluoruro di litio e ossido di molibdeno come strati trasportatori rispettivamente di elettroni e lacune. Materiali passivanti e trasportatori di lacune altamente trasparenti sviluppati in precedenza, a base di film sottili di ossido di silicio e silicio carbonio drogato di tipo p, sono stati inseriti in dispositivi che hanno mostrato correnti di poco inferiori a 40 mA/cm<sup>2</sup>. È stato, inoltre, acquisito ed installato un nuovo sistema PECVD per la deposizione dei film sottili di silicio su wafer di silicio delle dimensioni utilizzate dalle industrie del settore.

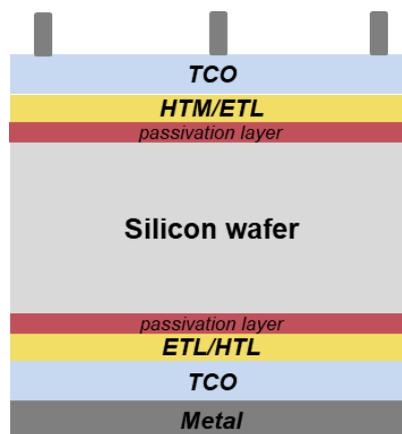


Figura 1. Schema generale di una cella ad eterogiunzione di silicio.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Sviluppo di film sottili di ossido trasparente e conduttivo

Le celle ad eterogiunzione a-Si/c-Si richiedono l'uso di film di ossido trasparente e conduttore (TCO) su entrambi i lati del dispositivo. In particolare il TCO frontale deve funzionare da strato antiriflesso della cella e deve garantire una efficace conduzione laterale dei portatori di carica generati. Le proprietà elettriche ed ottiche del TCO sono, così, determinanti al fine di ottenere dispositivi ad alta efficienza.

Film TCO utilizzati come elettrodo frontale nelle celle solari dovrebbero contemporaneamente avere alta conducibilità elettrica laterale, bassa resistenza di contatto con lo strato adiacente, basso assorbimento ottico dall'ultravioletto (UV) all'infrarosso (IR) e un indice di rifrazione appropriato per il migliore accoppiamento ottico utile a massimizzare la luce entrante nel dispositivo. Tuttavia, queste proprietà possono entrare in conflitto tra loro. Le "tradizionali" caratteristiche di trasparenza e conducibilità dei TCO vanno, quindi, attentamente ottimizzate sia in funzione delle proprietà antiriflesso che di quelle di trasporto elettrico delle cariche, in quanto queste ultime incidono fortemente sulle perdite ottiche ed elettriche originate da un film di TCO nel dispositivo.

Alle perdite ottiche che avvengono nel film di TCO concorrono due fenomeni: la riflessione alle interfacce aria/TCO frontale/a-Si:H e l'assorbimento ottico nel range UV-VIS-NIR nel layer di TCO da parte dei portatori liberi (FCA). In particolare, una elevata densità di portatori liberi comporta due effetti indesiderati: i) una diminuzione dell'indice di rifrazione  $n$  in tutto il range spettrale d'interesse con conseguente aumento delle riflessioni all'interfaccia TCO/a-Si:H; ii) un incremento dell'assorbimento ottico da elettroni liberi (FCA), con conseguente incremento del coefficiente di assorbimento  $k$  nella regione rosso-NIR e, complessivamente, incremento dell'assorbimento ottico parassita nel TCO.

Poiché la potenza persa per riscaldamento Joule durante la conduzione dei portatori attraverso il TCO fino alla griglia è proporzionale alla sheet resistance ( $R_{sh}$ ) del TCO, per ridurre al minimo le perdite di potenza elettrica la  $R_{sh}$  del TCO deve essere mantenuta a valori molto bassi, modulando opportunamente spessore dello strato, densità e mobilità dei portatori. Un incremento della densità dei portatori e/o dello spessore dello strato incidono negativamente sulla trasparenza del TCO nella regione NIR. Ne consegue che la riduzione delle  $R_{sh}$  deve essere perseguita prevalentemente attraverso il miglioramento delle proprietà di trasporto del portatore di carica. Questo spiega la ricerca di TCO con elevata mobilità degli elettroni [4 - 7], ( $\mu > 120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) rispetto a quelli tradizionalmente utilizzati (ITO, ZnO:Al).

Nel seguito viene descritta l'attività svolta sullo sviluppo di film di ossido di indio e tungsteno (IWO). Per quanto riguarda , invece, il più consolidato ossido di indio e stagno (ITO) è stata studiata la possibilità di ridurre gli spessori di tale strato nella parte frontale della cella e sono stati testati Film di ITO depositati a potenza di sputtering minore.

#### 2.1.1 Sviluppo di film di ossido di indio e tungsteno (IWO)

Durante l'attività svolta in precedenza erano stati ottimizzati i parametri di deposizione per film di IWO da impiegare come TCO in celle a eterogiunzione basate su silicio cristallino. In particolare, era stata verificata la possibilità di crescere film di IWO mediante sputtering a radiofrequenza in atmosfera di puro argon, senza usare gas reattivi come ad esempio l'ossigeno. I film ottenuti avevano caratteristiche che li rendevano adatti allo scopo dichiarato, e anche migliori di quelle dei film di ITO tradizionalmente impiegati in strutture analoghe. Inoltre tali film mostravano caratteristiche migliori rispetto ai quelli prodotti con metodo reattivo, ossia mediante l'introduzione di ossigeno in camera durante lo sputtering. I film di IWO erano infatti caratterizzati da elevata trasparenza e buona conducibilità, quest'ultima ottenuta grazie ad un'alta mobilità e una bassa densità di portatori liberi, che permette di limitare gli assorbimenti parassiti nei film stessi. Inoltre la deposizione dei film di IWO non danneggiava la passivazione dei wafer. Infine si era stimata una funzione lavoro dei film di IWO di circa 4.2 eV, che li rendeva quindi indicati per essere impiegati in un contatto di base [8].

Uno dei punti deboli riscontrati durante gli esperimenti su film di IWO era la non perfetta ripetibilità dei risultati ottenuti, che dava luogo ad ampie barre di errore nei grafici dei parametri caratteristici dei film.

Questo problema è ovviamente ben conosciuto e diffuso in tutti i laboratori di ricerca che, come avviene nei laboratori ENEA, non abbiano attrezzature dedicate ad un unico processo. In particolare, nel nostro sistema di sputtering multitarget vengono regolarmente depositati anche film di ZnO, FTO, MoS<sub>2</sub> e IWO reattivo, in diverse condizioni di lavoro in termini di pressione, potenza, temperatura e gas in camera. Inizialmente è stato ipotizzato che i film di IWO potessero essere contaminati da zolfo, un elemento particolarmente volatile che avrebbe potuto rimanere adsorbito su qualche componente dello sputtering per essere poi rilasciato durante le deposizioni successive. Un'analisi GDOES (mostrata in Figura 2) di un campione di IWO depositato subito dopo uno di MoS<sub>2</sub> ha però fugato ogni dubbio, mostrando l'assenza di zolfo nel campione.

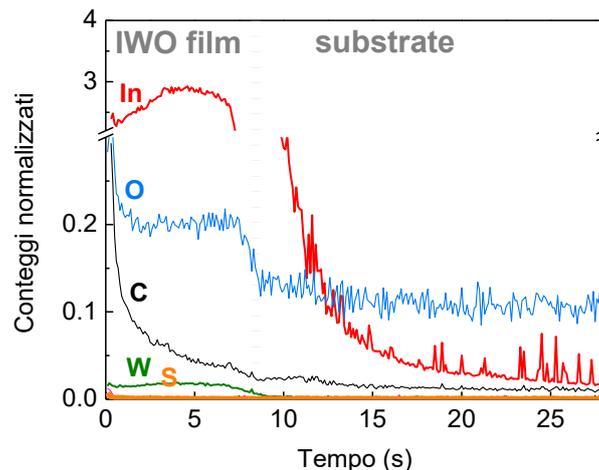


Figura 2. Profilo GDOES di un film di IWO depositato dopo un film di ZnS: non si osservano contaminazioni di S.

Per investigare meglio i motivi della variabilità delle caratteristiche dei film di IWO, sono stati quindi depositati sequenzialmente 6 campioni dello stesso spessore (circa 120 nm) nelle stesse condizioni di sputtering ( $P_{RF}=200$  W,  $p=0.01$  mbar, flusso di Ar=40 sccm, temperatura ambiente). Il risultato più evidente ad occhio nudo era la diversità di colore dei campioni: con il progredire delle deposizioni, i film apparivano sempre più scuri, come mostrato in Fig. 3a; l'apparenza corrispondeva a un'effettiva diminuzione della trasmittanza (T) dei campioni, mostrata in Fig. 3b. Sugli stessi campioni sono stati misurati, dopo un trattamento di annealing termico a 200°C per 15' in atmosfera di azoto, i parametri elettrici (mobilità, resistività e concentrazione dei portatori) mediante effetto Hall, e i risultati sono riportati nella Tabella 1. Si può notare un progressivo aumento di conducibilità, una diminuzione della mobilità e un aumento nella concentrazione di portatori liberi tra il primo e l'ultimo campione depositato.

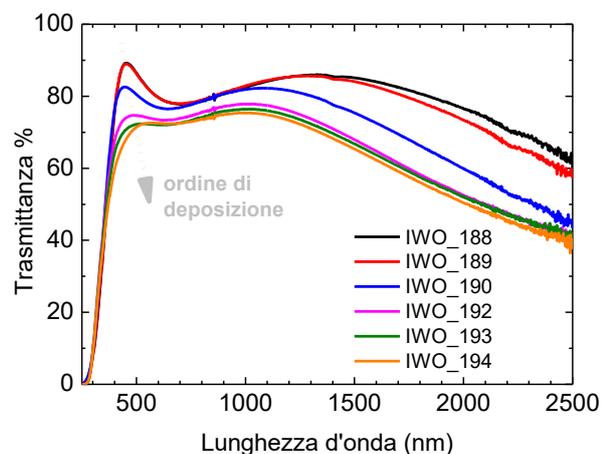
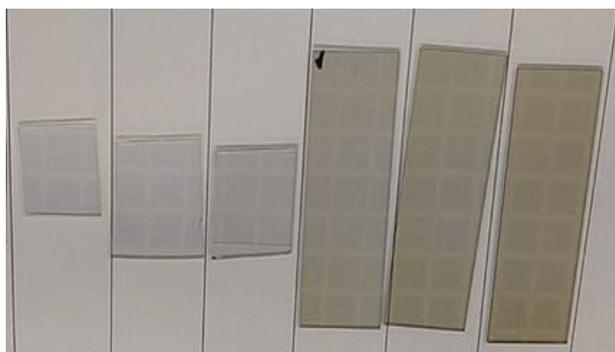


Figura 3. a) Foto e b) spettri di trasmittanza di 6 campioni di IWO depositati sequenzialmente nella stesse condizioni.

**Tabella 1. Parametri elettrici dei campioni di IWO mostrati in figura 3.**

#	R ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$\mu$ (V/cm·s)	N ( $\text{cm}^{-3}$ )
188	$6.1\times 10^{-4}$	53.1	$1.9\times 10^{20}$
189	$4.4\times 10^{-4}$	60.5	$2.3\times 10^{20}$
190	$3.8\times 10^{-4}$	50.3	$3.3\times 10^{20}$
194	$3.5\times 10^{-4}$	45.3	$3.9\times 10^{20}$

Come è noto [9] le proprietà di trasparenza e conducibilità dei materiali come l'IWO sono legate, oltre che alla concentrazione di drogante nel reticolo di  $\text{In}_2\text{O}_3$ , al contenuto di vacanze di ossigeno rispetto alla forma stechiometrica del materiale, che genera un compromesso ottimale fra trasparenza e conducibilità. Un aumento di vacanze comporta simultaneamente lo scurimento e l'aumento di conducibilità del film. Si potrebbe quindi ipotizzare che il progressivo scurimento e aumento di conducibilità osservati sui film depositati in sequenza derivino da un progressivo depauperamento del contenuto di ossigeno nel target.

Per questo motivo si è pensato di effettuare un pre-sputtering del target in plasma di  $\text{Ar}+\text{O}_2$  prima di ciascuna deposizione, per cercare di ripristinare il livello di ossigenazione del target dopo ogni deposizione (che - ricordiamo - avviene senza introdurre ossigeno in camera). Dopo breve sperimentazione si sono scelte per il pre-sputtering le seguenti condizioni: flusso di  $\text{O}_2$  di 2 sccm, pressione totale di 0.01 mbar, potenza di 200 W e durata di 10' a temperatura ambiente. Sono stati quindi depositati numerosi campioni, ciascuno preceduto dal pre-sputtering appena descritto e tutti comunque inframezzati da deposizioni di vari altri tipi di materiali, compresi altri film di IWO reattivo (ossia depositato con introduzione di ossigeno durante lo sputtering). Tutti i film sono stati caratterizzati otticamente ed elettricamente, e i risultati sono mostrati in figura 4; i simboli vuoti si riferiscono ai campioni prima del trattamento termico, quelli pieni ai campioni dopo il trattamento termico. Per tutti i campioni si è osservato che i parametri elettrici migliorano dopo il trattamento termico: la mobilità aumenta, la concentrazione dei portatori diminuisce e la resistività diminuisce, confermando quindi la necessità del trattamento termico post-deposizione. I valori misurati su una prima serie di campioni (grafici con simboli blu in figura 4) hanno mostrato nuovamente un'alta variabilità a parità di condizioni di deposizione, e l'assenza di un andamento monotono dei valori al succedersi delle deposizioni. Invece, inaspettatamente, la trasmittanza dei campioni non è mai scesa ai livelli di quelli misurati sui campioni "scuri". Questi risultati mostravano quindi che neanche l'introduzione del pre-sputtering in ossigeno aveva risolto il problema della ripetibilità. Inoltre il fatto che non si ottenessero più campioni con trasmittanze molto basse faceva sospettare una vera e propria variazione nella stechiometria del target.

Si è deciso quindi di effettuare un "condizionamento" forzato del target in termini di contenuto di ossigeno, effettuando un pre-sputtering molto lungo (1 ora) nelle stesse condizioni precedentemente descritte, ossia in presenza di ossigeno nel plasma, allo scopo di arricchire quanto più possibile il target di ossigeno. Quindi è stata depositata una seconda serie di campioni, sempre preceduti dal pre-sputtering da 10', e sempre inframezzati da deposizioni di altri materiali. Questi campioni hanno mostrato parametri (grafici con simboli arancioni in figura 4) lievemente scostati da quelli relativi alla prima serie ma, cosa notevole, un andamento monotono al succedersi delle deposizioni nelle stesse condizioni (freccette arancioni in figura 4). Quindi, all'interno della seconda serie, i campioni depositati per primi avevano caratteristiche elettriche e ottiche (non mostrate qui) meno buone rispetto a quelli depositati per ultimi.

Oltre alle caratteristiche optoelettroniche dei campioni, sono state valutate anche le loro work function con un metodo indiretto descritto in [8]. Mentre alcuni dei campioni della prima serie depositati con presputtering in ossigeno hanno mostrato una WF minore di 4.2 eV, requisito necessario a formare un buon contatto di base, per i campioni della seconda serie è stata sempre misurata un WF maggiore (pari a 4.3-4.4 eV).

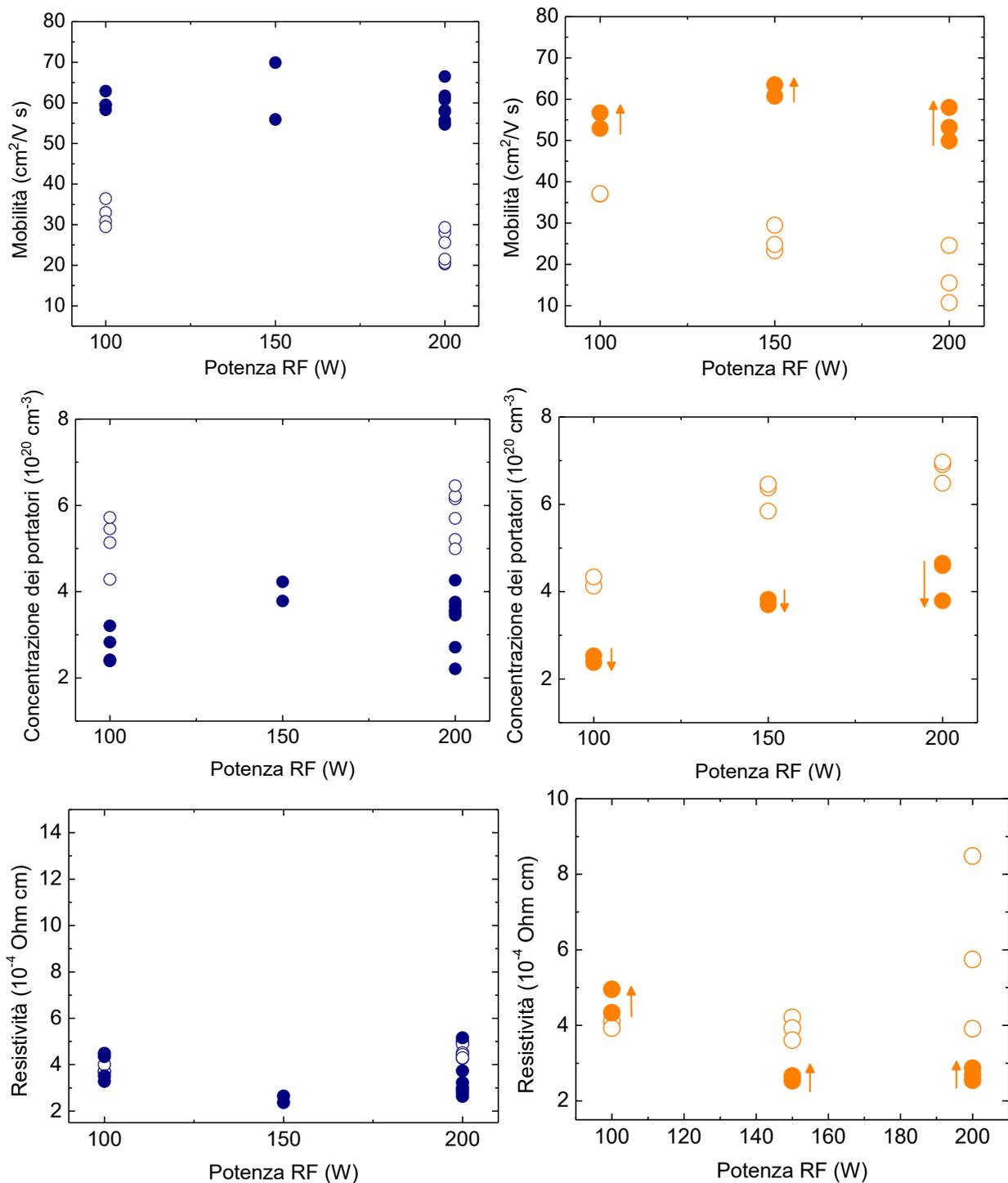


Figura 4. Andamento a varie potenze di deposizione di resistività, mobilità e concentrazione dei portatori in film di IWO depositati con presputtering in ossigeno (si veda testo per dettagli). Prima serie (simboli blu) e seconda serie (simboli arancioni) depositata dopo ricondizionamento del target. I simboli vuoti si riferiscono ai campioni misurati prima del trattamento termico, quelli pieni ai campioni misurati dopo il trattamento termico. Le frecce indicano la sequenza temporale di deposizione.

Tutti gli effetti descritti, ossia la variabilità dei valori dei parametri fotovoltaici e della trasparenza a parità di condizioni di deposizione e per differenti condizioni di pretrattamento del target, sembrano essere fortemente correlati alla presenza di ossigeno nel target, anche se una spiegazione comprensiva di tutti i fenomeni potrebbe essere molto complessa. Non è, inoltre, escluso che gli effetti descritti dipendano anche dal fenomeno dello sputtering reattivo, che potrebbe aver impoverito nel tempo il target di uno dei due metalli (In e W). In conclusione, quindi, è evidente che per ottenere dei film con caratteristiche ripetibili si debbano fare ulteriori sperimentazioni. Tuttavia i film, pur nel range di variabilità, presentano caratteristiche ottiche ed elettriche ampiamente soddisfacenti ai fini dell'utilizzazione come TCO in celle a eterogiunzione. In un'ottica di trasferimento del know-how, non sembra difficile immaginare che una sperimentazione specifica su un apparato dedicato al processo renda possibile individuare le condizioni di pre-sputtering e deposizione che portino ad ottenere campioni con caratteristiche ripetibili.

### Celle solari SHJ con IWO

Per testare il funzionamento dei film di IWO come TCO, alcune celle a eterogiunzione di tipo standard sono state completate con i suddetti film.

In particolare è stata prodotta la cella schematizzata in figura 5a. Il substrato di c-Si di tipo n testurizzato è stato passivato depositando per PECVD due film di a-Si:H intrinseco spesso 5.5 nm su entrambi i lati. I contatti selettivi sono stati realizzati con film di a-Si:H depositati per PECVD sui entrambi i lati della struttura e drogati rispettivamente n e p. Due film identici di IWO spessi circa 80 nm sono stati depositati per RF sputtering su entrambi i lati della cella, che è stata quindi sottoposta a trattamento termico a 200°C per 15 minuti e completata con la deposizione di due griglie di Ag per evaporazione termica. Le caratteristiche densità di corrente-tensione (J-V) della cella in luce e buio sono riportate in figura 5b, insieme alla tabella che ne riassume i parametri fotovoltaici. La caratteristica presenta una evidente S-shape, con una Voc inferiore a 650 mV, FF inferiore a 50% e quindi efficienza di circa 11%.

Per comprendere il perché di queste prestazioni non soddisfacenti, si è pensato di caratterizzare separatamente i due contatti della cella dopo aver rimosso chimicamente il lato opposto della eterogiunzione. Tale rimozione viene effettuata mediante bagno chimico in  $H_2O_2+HF$ , che causa una ossidazione/dissoluzione progressiva di tutti i film depositati sulla faccia trattata. La superficie del c-Si portata a nudo viene quindi contattata ohmicamente con InGa. Le "mezze celle" così ottenute sono state caratterizzate elettricamente e le curve J-V ottenute sono mostrate nelle figure 5c e 5d, relative rispettivamente al contatto di base (contatto per gli elettroni, ottenuto rimuovendo il lato del p-a-Si) e al contatto di emitter (contatto per le lacune, ottenuto rimuovendo il lato del n-a-Si). La misura del contatto di base mostra una caratteristica con un andamento molto vicino a quello lineare (figura 5c), rivelando che le bande dei materiali depositati su tale contatto si allineano favorevolmente a formare un contatto praticamente ohmico. Questo conferma il fatto auspicato, ossia che la WF del film di IWO sia inferiore o pari a 4.2 eV, e si allinei favorevolmente con le bande del contatto c-Si/i-a-Si/n-a-Si (figura 6). Al contrario, il contatto di emitter mostra una caratteristica rettificante (figura 5d), che rivela la presenza di una barriera al trasporto delle lacune. Tale barriera si colloca sicuramente all'interfaccia p-a-Si/IWO, e può essere spiegata nuovamente con la bassa WF del film di IWO, che però in questo caso è nociva al funzionamento del contatto.

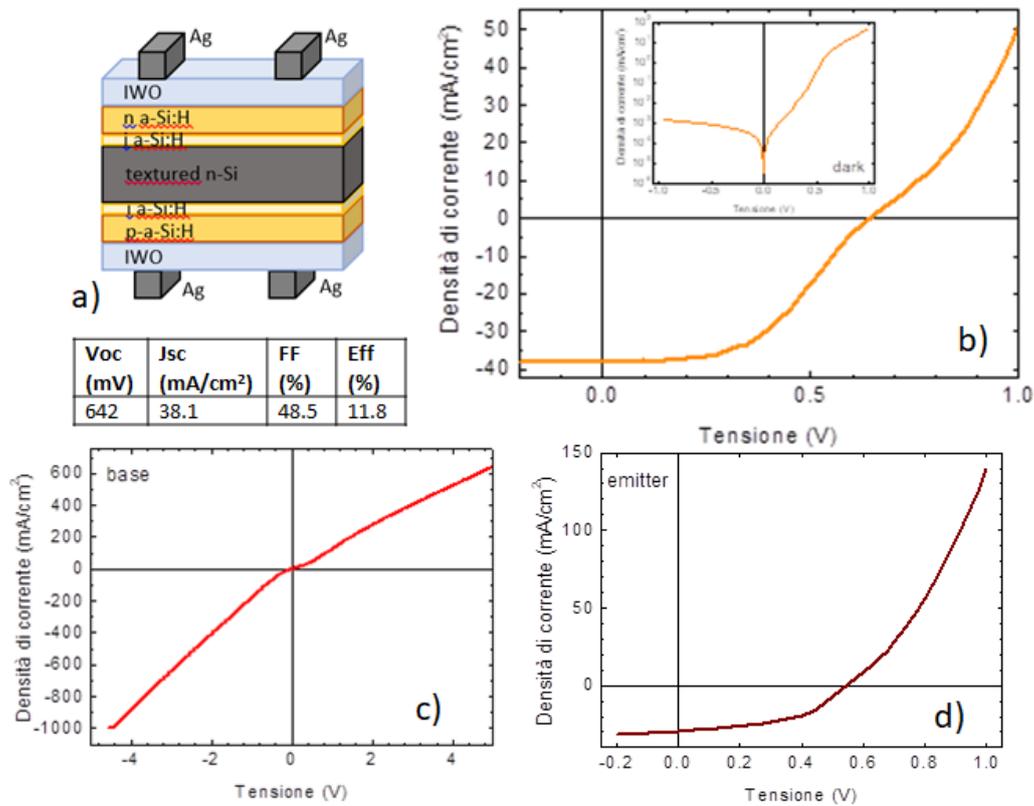


Figura 5. a) Schema della cella e parametri fotovoltaici; b) Caratteristica J-V in luce della cella; c) caratteristica J-V del solo contatto di base; d) caratteristica J-V del solo emitter.

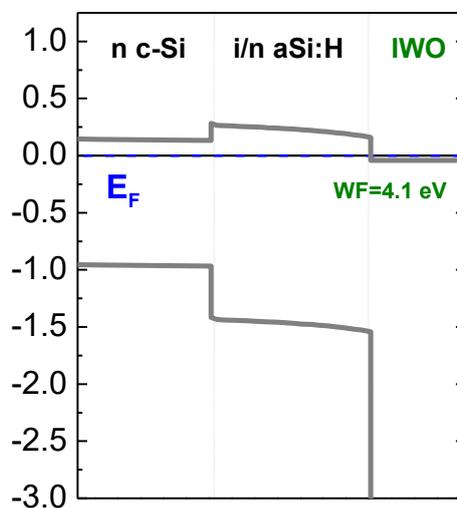


Figura 6. Diagramma a bande della giunzione c-Si/i-a-Si/n-a-Si:H/IWO per un valore di work function di 4.1 eV dell'IWO.

Diversi mesi dopo la realizzazione della cella appena descritta è stata realizzata una nuova cella, schematizzata in figura 7a, simile alla precedente, ma in cui la parte posteriore della cella era realizzata con un film di titanio continuo spesso 50 nm depositato per evaporazione termica, senza TCO. Sebbene i parametri fotovoltaici non siano ancora ottimali, la caratteristica J-V della cella mostrata in figura 7b non mostra S-shape, ad evidenziare il fatto che non ci sono barriere al trasporto delle lacune fuori dall'emitter. La figura 7c mostra la caratteristica J-V del solo contatto di base, che è perfettamente lineare. Queste due ultime osservazioni ci fanno concludere che i materiali depositati sull'emitter hanno livelli energetici tali da non formare barriere per le lacune. In questo caso, quindi, il risultato sembrerebbe suggerire che stavolta la work function dell'IWO sia maggiore, probabilmente più alta di 4.4 eV.

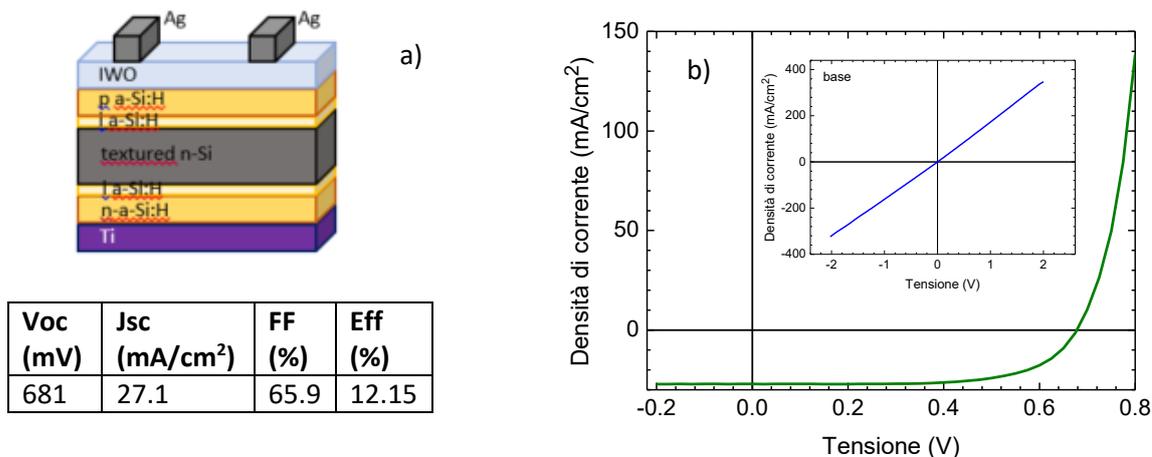


Figura 7. Schema della cella e parametri fotovoltaici; b) Caratteristica J-V in luce della cella; caratteristica J-V del solo contatto di base (inset).

La discussione dei risultati ottenuti sulle due celle contenenti film di IWO, insieme a quanto osservato nel paragrafo precedente riguardo alle caratteristiche dei film di IWO, ci porta quindi a concludere che anche la WF dei film di IWO è variata nel tempo. I dati sembrano indicare che i film in passato avevano prevalentemente WF bassa, mentre ora hanno una WF nettamente più alta.

In conclusione, i film di IWO continuano a mostrare ottime caratteristiche in termini di trasparenza e conducibilità, e possono essere impiegati con successo come TCO in celle a eterogiunzione sia sul contatto di base che su quello di emitter, con deposizioni a temperatura ambiente. Tuttavia le condizioni per le quali è possibile raggiungere questi risultati sembrano essere difficilmente stabilizzabili in un impianto da laboratorio destinato a molteplici scopi e deposizioni di diversi materiali. Di conseguenza si rendono necessarie ulteriori ottimizzazioni per riuscire a comprendere i meccanismi in base ai quali, a partire da uno stesso target, si possa scegliere di ottenere film di IWO con WF alta o bassa, così da poter essere utilizzati come contatti selettivi in celle a eterogiunzione.

### 2.1.2 Film di ITO in celle solari SHJ

#### ITO sottile

Tra i fattori che possono eventualmente limitare il successo industriale delle celle SHJ vi è l'utilizzo di alcuni elementi con limitate disponibilità, quali ad esempio l'indio che è ampiamente utilizzato negli elettrodi frontali delle celle SHJ. Alcune delle strategie per ridurre il consumo di indio sono: l'uso di ossidi trasparenti e conduttori (TCO) senza indio, quali ad esempio ossido di zinco drogato alluminio (AZO) [10] o il grafene [11], lo sviluppo di celle TCO-free [12] e la riduzione degli spessori di TCO nel dispositivo [13]. Quest'ultimo approccio appare essere promettente, visto che uno strato di TCO è comunque necessario come strato buffer tra contatto metallico e silicio per evitare i fenomeni di ricombinazione che si presentano nel caso di contatto diretto tra metallo e film di silicio. Dal punto di vista ottico lo strato di TCO frontale spesso 80 nm agisce come strato antiriflesso e tale effetto antiriflesso, insieme all'azione di buffer tra il silicio e il contatto di metallo, è operato anche sulla parte posteriore del dispositivo. Tuttavia l'FCA causato dai film di TCO su entrambi i lati del dispositivo è inevitabile e potrebbe essere ridotto grazie ad una riduzione degli spessori di TCO utilizzato nella cella. L'effetto antiriflesso potrebbe poi essere recuperato accoppiando al sottile strato di TCO uno strato antiriflesso (ARC) costituito da materiali quali MgF<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>, SiN<sub>x</sub> etc. Inoltre, la riduzione degli spessori del film di ITO nei dispositivi senza limitarne le prestazioni elettriche è resa possibile anche dalla alta qualità dei wafer di silicio che possono essi stessi provvedere al trasporto laterale dei portatori maggioritari. Partendo da queste considerazioni sono state realizzate delle sperimentazioni circa la possibilità di utilizzare un sottile strato di ITO (20 nm) su una cella SHJ realizzata su wafer di c-Si di tipo n con emitter posteriore. Sono state, quindi, realizzate celle con l'architettura mostrata in figura 8a, con area di 1 x 1cm<sup>2</sup>, e le

prestazioni sono state confrontate con quelle di dispositivi co-depositati (area  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ), completati con 80 nm di AZO. Le griglie metalliche frontali sono state realizzate per entrambi i dispositivi con un film di alluminio evaporato mediante fascio elettronico (e-beam). In figura 8 b sono confrontate le curve J-V dei due dispositivi i cui parametri fotovoltaici sono riportati nella tabella 2.

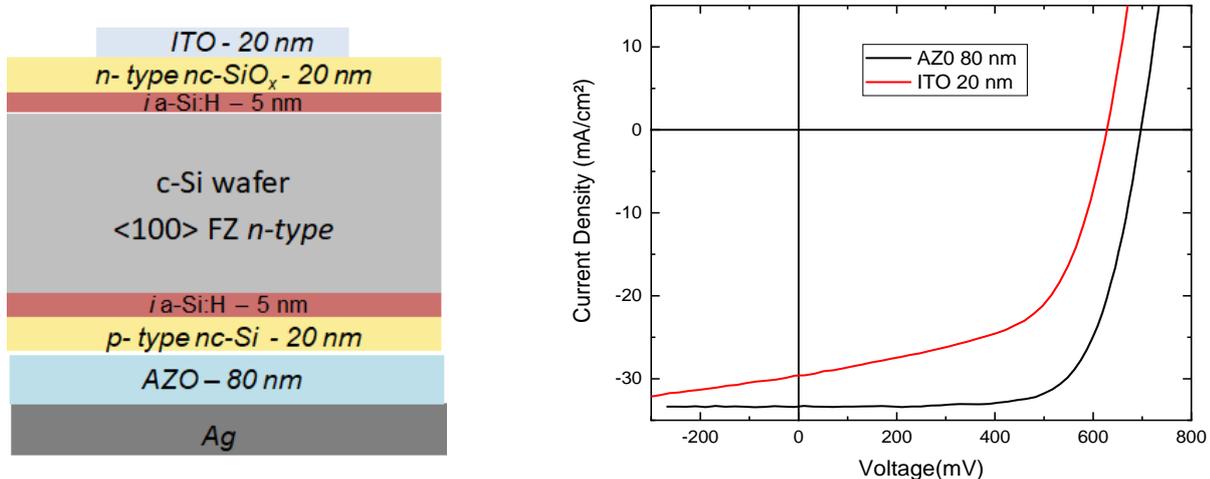


Figura 8: (a) schema di cella con emitter posteriore realizzata con ITO sottile (20 nm) sulla parte frontale; (b) curva J-v del dispositivo di figura 8 a confrontato con una cella completata con 80 nm di AZO.

Tabella 2. Parametri fotovoltaici ricavati dalle curve J-V di figura 8b.

TCO su front	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eff (%)
AZO (80 nm)	698	33.3	70.34	16.4
ITO (20 nm)	628	29.6	57.1	10.6

Dalla figura 8 b e dalla tabella è evidente il peggioramento delle prestazioni del dispositivo realizzato con 20 nm di ITO. In particolare si nota una forte riduzione della  $V_{oc}$  che passa da circa 700 mV per la cella con TCO di spessore standard (80 nm) a circa 628 mV per la cella con ITO sottile e la riduzione del FF che passa da un valore di circa il 70% ad un valore inferiore al 60%. Per quanto riguarda la corrente di corto circuito, la riduzione del valore della  $J_{sc}$  era atteso a causa dello spessore dell'ITO (20 nm) non ottimizzato per promuovere un'azione antiriflesso del TCO. La riduzione del FF può essere realisticamente attribuita ad un peggioramento del trasporto nel dispositivo, mentre la forte riduzione della  $V_{oc}$  deve essere imputata ad altri aspetti concomitanti che rendono peggiore la qualità della passivazione per la cella con ITO sottile. In particolare la riduzione della qualità della passivazione per la cella sottile potrebbe essere dovuta a due effetti: 1) le aree differenti delle celle confrontate in figura 8 ( $1 \text{ cm}^2$  per la cella con ITO sottile e  $4 \text{ cm}^2$  per quella con AZO di spessore standard) che inducono un effetto negativo sulla passivazione a causa dello sfavorevole rapporto area/perimetro per la cella di area più piccola; 2) la deposizione per e-beam delle griglie metalliche può degradare la qualità della passivazione, come già osservato in precedenti sperimentazioni [8], e tale effetto può essere considerevole per la cella con ITO sottile proprio a causa del ridotto spessore dello strato che non garantisce una sufficiente protezione alla passivazione durante la deposizione e-beam delle griglie, come invece avviene per la cella con TCO spesso.

Per valutare l'eventuale danneggiamento della qualità della passivazione causato dalla deposizione delle griglie è stato effettuato un nuovo esperimento nel quale il contatto frontale è stato ottenuto depositando 500 nm di Ag mediante evaporazione termica. In figura 9 (curva nera) è riportata la caratteristica J-V misurata in questo esperimento e in tabella sono riportati i parametri fotovoltaici. Come si vede dalla figura, in questo caso si ottiene un miglioramento della  $V_{oc}$  che si attesta a 661 mV. E', quindi, confermato che parte della perdita della  $V_{oc}$  era correlata al danneggiamento della passivazione durante il processo da e-beam, mentre il FF si attesta intorno al 60%, confermando un peggioramento del trasporto del dispositivo che richiede quindi un lavoro successivo di ottimizzazione, con un accurato studio mirato a ridurre la resistenza di contatto.

Nella figura 9 è anche riportata (curva verde) la caratteristica J-V della cella a valle della deposizione dello strato antiriflesso realizzato con 100 nm di LiF, dove è evidente l'incremento della corrente quando sia utilizzato lo strato ARC. La corrente valutata dalla misura JV del dispositivo con strato di LiF potrebbe, tuttavia, essere sovrastimata a causa della difficoltà di allineare la maschera metallica utilizzata durante le misure J-V per il dispositivo dopo la deposizione dello strato di LiF.

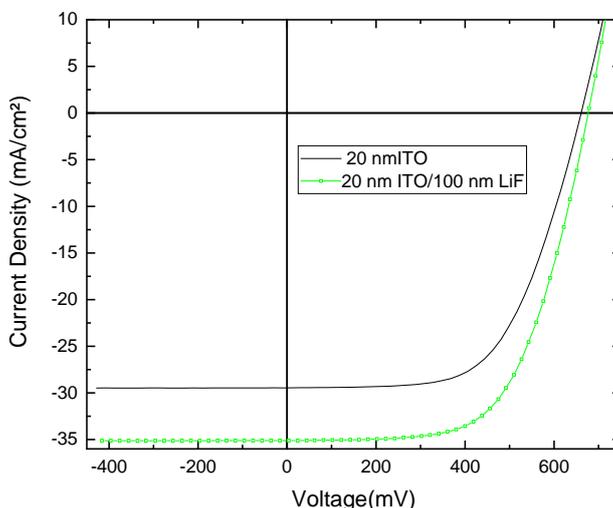


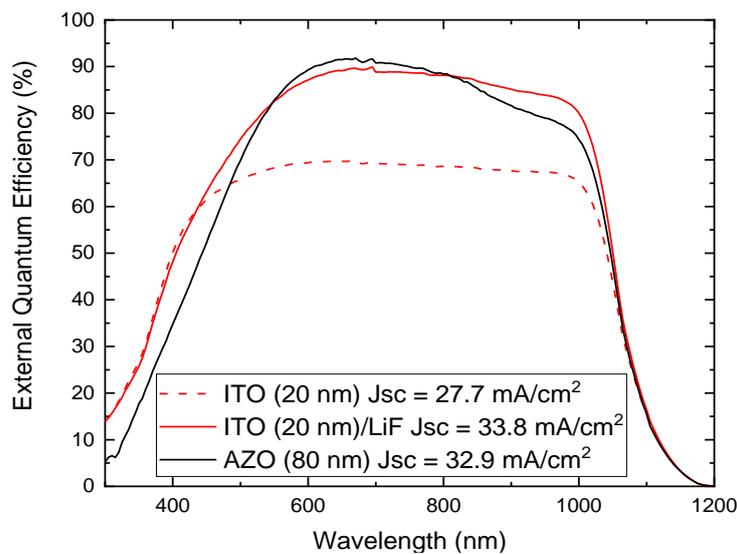
Figura 9: Curve J-V misurate sul dispositivo con ITO sottile prima (curva nera) e dopo (curva verde) la deposizione di uno strato ARC realizzato con 100 nm di LiF.

Tabella 3. Parametri fotovoltaici ricavati dalle curve J-V di figura 9.

Front	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eff (%)
ITO (20 nm)	661	29.5	60.4	11.8
ITO (20 nm)/LiF (100 nm)	677	35.11	61.3	14.6

Per avere una valutazione della J<sub>sc</sub> scevra da eventuali sovrastime, si è fatto ricorso alla misura di efficienza quantica esterna (EQE). In figura 10 sono confrontate le curve EQE delle celle con ITO sottile con e senza antiriflesso e la curva del dispositivo standard realizzato con uno strato TCO da 80 nm (curva nera). E' evidente il guadagno in termini di corrente ottenibile per il dispositivo con ITO sottile quando su di esso venga depositato lo strato di LiF: la J<sub>sc</sub> valutata dalla EQE passa dal valore di 27.7 mA/cm<sup>2</sup> (cella senza ARC) al valore di 32.9 mA/cm<sup>2</sup> dopo la deposizione del LiF. La stessa figura evidenzia per il dispositivo con ITO/LiF sulla parte frontale una EQE più squadrata rispetto a quella misurata sul dispositivo standard, quello cioè che utilizza uno strato di TCO con spessore di 80 nm. Inoltre, alle basse lunghezze d'onda, sul dispositivo con ITO sottile, con e senza LiF, si ottiene un guadagno in termini di EQE dovuto alla maggiore trasparenza dell'ITO quando esso sia utilizzato con uno spessore ridotto.

In conclusione possiamo affermare che l'utilizzo nelle celle SHJ di un film di ITO sottile (con spessore ridotto di 4 volte rispetto allo standard) è promettente in quanto consente di ridurre il consumo di indio e di migliorare le prestazioni ottiche del dispositivo quando lo strato sia accoppiato con un opportuno antiriflesso. Ulteriore lavoro è necessario per migliorare il FF dei dispositivi, ottimizzando la resistenza di contatto dell'ITO con gli strati sottostanti della cella.



**Figura 10: Curve EQE del dispositivo con ITO sottile con (linea rossa continua) e senza (linea rossa tratteggiata) lo strato antiriflesso realizzato con 100 nm di LiF. In figura è riportata per confronto la EQE di una cella standard con 80 nm di AZO (linea nera).**

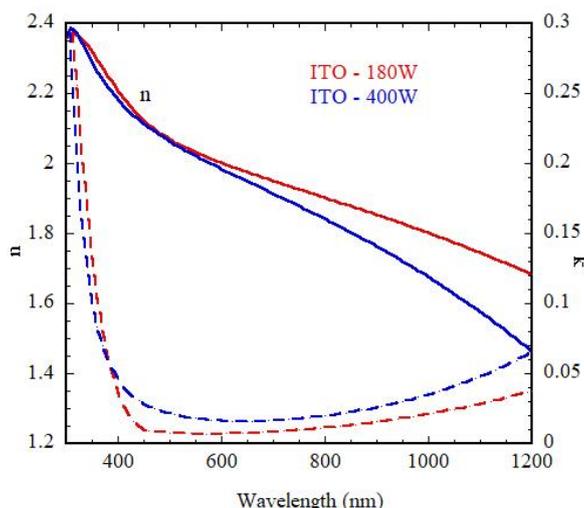
#### **ITO depositato a potenza di sputtering ridotta**

I film di TCO vengono tipicamente depositati mediante sputtering, tecnica che, sebbene di grande interesse industriale, può avere lo svantaggio di generare degli effetti deleteri sul dispositivo quando esso venga utilizzato a valle di processi molto delicati, quali ad esempio la passivazione delle superfici del wafer di silicio, e più in generale su uno stack di film, come ad esempio nel caso di celle tandem perovskite/silicio dove l'elettrodo trasparente è depositato negli step finali del processo di fabbricazione. È noto che, per le celle SHJ, l'effetto del danneggiamento indotto sulla passivazione della superficie del wafer di silicio durante lo sputtering del TCO può essere recuperato con un appropriato trattamento termico [14], ma per altre architetture di celle il danneggiamento da sputtering può generare delle forme ad "S" nelle caratteristiche JV dei dispositivi che non scompaiono anche a seguito di trattamenti termici. È, quindi, comprensibile la grande utilità di una sperimentazione che abbia l'obiettivo di individuare regimi di sputtering più "soft" per le celle solari al fine di ridurre l'impatto del processo sugli strati sottostanti.

È stato, pertanto, condotto uno studio circa la possibilità di ridurre la potenza del processo di sputtering durante la deposizione dell'ITO. I film di ITO messi a punto nei laboratori dell'ENEA di Portici e utilizzati nella sperimentazione descritta in precedenza sono depositati a 400 W, valore che aveva consentito di ottimizzare le proprietà elettriche del materiale, minimizzandone, in particolare, la resistività e di avere delle velocità di crescita del materiale appropriate per un utilizzo industriale. A partire dalle condizioni definite, è stato depositato un set di campioni di ITO di spessore pari a quello tipicamente utilizzato nelle celle SHJ (circa 80 nm) a differenti valori della potenza di sputtering e su alcuni di essi sono state eseguite le misure di effetto Hall per determinarne il numero di portatori e la loro mobilità. La tabella 4 riassume i parametri elettrici misurati sui campioni. Come si vede, riducendo la potenza di sputtering da 400 W (ITO-400) a 180 W (ITO-180) si osserva un leggerissimo incremento della resistività che passa da  $3.57 \times 10^{-4}$  ohm\*cm a  $5.32 \times 10^{-4}$  ohm\*cm, con una riduzione del numero dei portatori liberi e un incremento della mobilità. L'alta mobilità accompagnata dalla riduzione della densità dei portatori liberi per l'ITO-180 potrebbero determinarne dei vantaggi per l'utilizzo nei dispositivi. In particolare la riduzione della densità dei portatori liberi valutata per il campione depositato alla potenza più bassa determina per tale materiale l'incremento dell'indice di rifrazione  $n$  in tutto il range spettrale d'interesse, come rilevato dall'analisi ellissometrica dei campioni mostrata in figura 11, con conseguente riduzione delle riflessioni all'interfaccia TCO/a-Si:H. Inoltre il campione di ITO - 180 presenta minori valori del coefficiente di estinzione  $k$  rispetto a quello depositato a 400 W in tutto il range UV/Vis/NIR ed in particolare si osserva una riduzione dell'FCA grazie al più basso numero di portatori liberi presente nell'ITO depositato a 180 W.

**Tabella 4. Proprietà elettriche valutate per campioni di ITO al variare della potenza del processo di sputtering**

Campione	Pw (W)	Rsh (ohm/sq)	Spessore (nm)	Resistività (x 10 <sup>-4</sup> ) ohm*cm	N x 10 <sup>20</sup> (cm <sup>-3</sup> )	Mobilità (cm <sup>2</sup> /Vs)
ITO-180	180	68,9	77,0	5,32	1.76	42
ITO-230	230	54,3	75,5	4,11		
ITO-300	300	52.4	73.5	3.85		
ITO-400	400	46,5	76,2	3,57	3.50	23



**Figura 11: Confronto tra le costanti ottiche, indice di rifrazione n e coefficiente di estinzione k, di film di ITO depositati a 180 W (linea rossa) e 400 W (linea blu).**

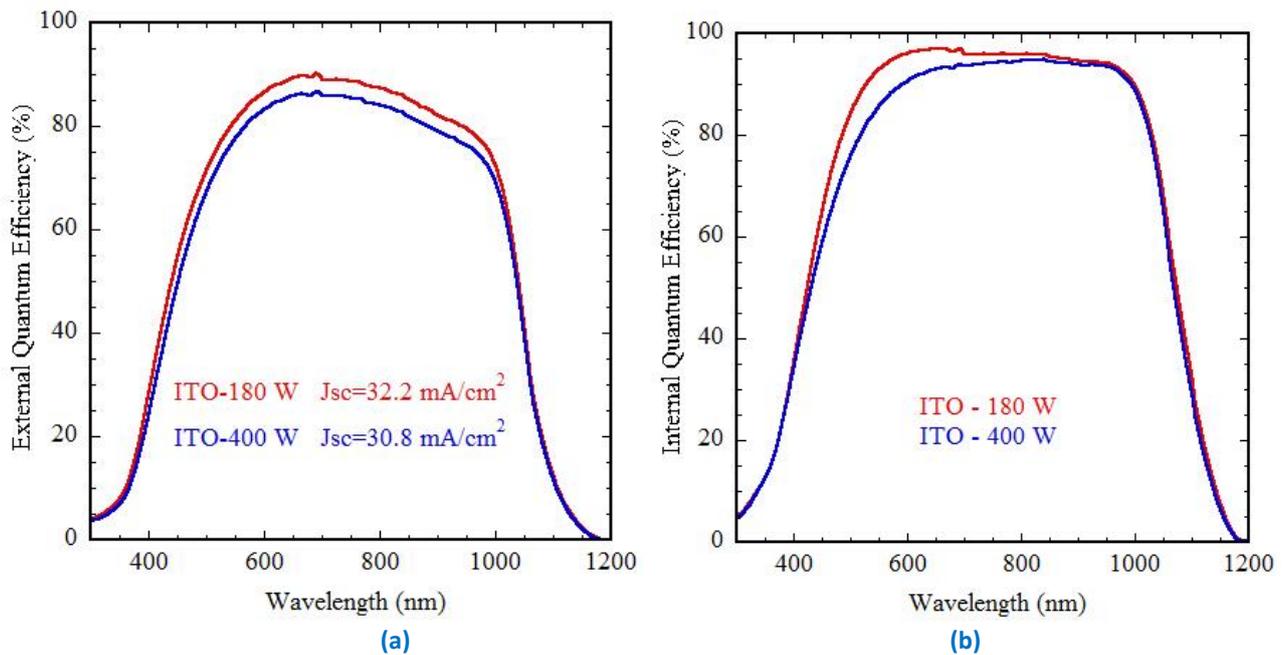
Sulla base di queste valutazioni, si è ritenuto promettente testare l’ITO-180 in un dispositivo SHJ del tipo : front Ag/Ti/ ITO (180W o 400 W)/ p-n<sub>c</sub>Si /i- aSi:H /cSi-n/ i-a-Si:H/ n-SiO<sub>x</sub>/ITO (400W)/Ti/Ag back.

Nella tabella 5 sono confrontati i parametri fotovoltaici della cella in cui sul front è stato inserito il film di ITO depositato a 180 W con quelli della cella con ITO frontale depositato a 400 W. Sulla parte posteriore per entrambi i dispositivi è stato utilizzato l’ITO-400 per valutare step by step l’effetto del nuovo materiale. Come si vede dalla tabella le due celle presentano valori simili di Voc, quindi non ci sono miglioramenti complessivi in termini di qualità della passivazione per le due celle. Un miglior FF è stato valutato per la cella completata sul front con ITO-180 e tale cella presenta anche una corrente maggiore rispetto alla cella con ITO standard.

**Tabella 5. Parametri fotovoltaici di due celle in cui è stata variata la potenza di sputtering dell’ITO frontale.**

Front/Back	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eff (%)
ITO (400)/ITO(400)	680	32.55	66.78	14.78
ITO (180)/ITO(400)	681	34.26	69.56	16.23

Per valutare con maggiore precisione le differenze in termini di corrente dei due dispositivi in figura 12 sono confrontate le EQE (figura 12a) e le IQE (figura 12b) delle due celle. La EQE conferma un migliore utilizzo della luce per la cella con ITO – 180 sul front, grazie, come accennato, ad una minore riflessione della radiazione all’interfaccia TCO/a-Si determinata dal più alto indice di rifrazione dell’ITO-180. La misura di IQE, inoltre, evidenzia l’effetto della migliore trasparenza complessiva dell’ITO-180 come atteso dalle misure del coefficiente di estinzione k.



**Figura 12: Confronto tra efficienza quantica esterna (a) e interna (b) delle celle con ITO frontale depositato a 180 W e 400 W.**

In conclusione possiamo affermare che film di ITO depositati a potenze più basse (180 W) sono promettenti sia per l'utilizzo nelle celle solari SHJ che, in prospettiva, nello sviluppo di celle tandem perovskite/silicio, dove un processo di sputtering più soft può determinare un minore danneggiamento degli strati trasportatori della cella in perovskite su cui il TCO viene depositato.

## 2.2 Sviluppo del processo di serigrafia per celle ad eterogiunzione di silicio

La realizzazione di griglie metalliche è l'ultimo step di fabbricazione delle celle fotovoltaiche ad eterogiunzione. A livello industriale, in attesa dello sviluppo di nuove tecnologie di crescita di metalli per via elettrochimica (plating) basate su nichel, rame e argento, la tecnologia utilizzata è la serigrafia a bassa temperatura di sintering (<250°C) (Screen Printing - SP). La serigrafia è la tecnologia che ha permesso lo sviluppo della produzione di massa per il fotovoltaico: le prime paste (o inchiostri) di argento progettate per il FV erano in grado di oltrepassare lo strato passivante di nitruro di silicio e contattare l'emitter nelle celle ad omogiunzione, durante un processo di cottura denominato firing, in cui le temperature potevano raggiungere i 900°C circa [15]. Chiaramente tali temperature sono impensabili nei processi di fabbricazione delle celle ad eterogiunzione silicio cristallino/silicio amorfo.

Nel corso degli ultimi 10 anni circa, diversi produttori di inchiostri serigrafici hanno profuso sforzi per lo sviluppo di prodotti destinati all'utilizzo in processi a bassa temperatura. In questo caso le polveri di argento contenute nelle paste non riescono a fondersi per formare un bulk di argento, come nel caso delle prime paste serigrafiche per celle a omogiunzione. In questo caso il meccanismo di trasporto è diverso ed è basato sulla percolazione, comportando un livello di resistività più alto di circa 3 ordini di grandezza [15-16] di quello delle paste per omogiunzioni. Inoltre la resistività specifica di contatto con il TCO sottostante è funzione della dimensione delle polveri di Ag contenute nella pasta e dell'adesione del conduttore al TCO, che a sua volta dipende dalle componenti polimeriche dell'inchiostro [17]. A differenza delle paste per firing ad alta temperatura, quelle per processi a bassa temperatura non sono facilmente saldabili con processi convenzionali, per cui vengono spesso utilizzati degli adesivi conduttivi (ECA) per il collegamento delle celle in serie con bandelle (ribbon) di rame stagnato.

Storicamente l'azienda giapponese Namics [18], prima fornitrice di questo tipo di paste per la Sanyo (prima azienda a realizzare celle ad eterogiunzione su scala industriale), ha detenuto sostanzialmente il monopolio della produzione di inchiostri serigrafici per eterogiunzioni. Nel corso degli ultimi anni altri produttori hanno portato sul mercato nuovi prodotti sempre più performanti [19]: Toyo, Heraeus, DKEM, Fusion, di cui la prima è senza dubbio la più utilizzata, nonostante i problemi logistici che la contraddistinguono, ovvero la necessità di essere conservata in freezer per poi essere scongelata in prossimità dell'utilizzo, con conseguenti incrementi di costo per il trasporto che deve avvenire in ghiaccio secco. La Heraeus offre di contro un prodotto (SOL 590) conservabile a temperatura ambiente e che viene dato anche come saldabile. Per questo motivo nell'ambito della presente ricerca si è scelto di testare questa pasta, la cui scheda tecnica è riportata in appendice.

### Caratterizzazione della resistività

La prima parte dello studio è stata focalizzata sulla adesione e sulla resistività di contatto dei film di IWO (ossido di indio drogato con tungsteno), il TCO attualmente studiato nei laboratori dell'ENEA di Casaccia.

Per questo sono stati depositati diversi strati di IWO su vetrini di borosilicato. La pasta SOL590 è stata stampata su questi vetrini secondo un apposito disegno caratterizzato da linee a distanze decrescenti, adatto per l'analisi della resistività specifica di contatto ( $\rho_c$ ) con metodo TLM [15]. I parametri di stampa della pasta utilizzati comprendono una forza esercitata di 5kg e una velocità di scorrimento della spatola (racla) di 50 mm/s. La distanza di snap-off tra telaio e substrato è fissata a 1mm. Successivamente alla stampa la pasta necessita di essere sottoposta a trattamento termico in un forno a nastro con 4 zone di temperatura impostabili separatamente. La combinazione delle temperature e di un flusso di aria nel forno fa sì che nel tempo il campione serigrafato raggiunga una temperatura diversa a seconda della posizione. L'andamento della temperatura in funzione del tempo viene definito profilo di temperatura.

Normalmente nel processo di produzione delle celle viene stampato prima un lato e poi l'altro per poi eseguire un solo trattamento termico per la finalizzazione del contatto (curing) alla massima temperatura possibile. Per poter stampare sul secondo lato occorre che la prima griglia stampata sia sottoposta ad un primo, veloce, trattamento di asciugatura. Pertanto i campioni prodotti su vetro sono stati dapprima asciugati e poi sottoposti a curing. Sono state valutate diverse combinazioni di temperature, secondo la tabella 6. La temperatura indicata è quella impostata nelle 4 zone del forno a nastro utilizzato.

Dalla tabella 6 si osserva come per la SOL590 sia preferibile una prima asciugatura a temperatura non elevata: a parità di curing, minore è la temperatura di asciugatura, minore è la resistività specifica di contatto. D'altro canto maggiore è la temperatura di curing, minore è la  $\rho_c$  ottenuta. Anche la resistività dell'argento ( $\rho_B$ ) sembra seguire lo stesso andamento seppur con valori meno correlati. Dall'osservazione dei dati si è optato per una asciugatura a 125°C per 1 minuto. Inoltre si evince che la pasta si adatterebbe bene ad essere sottoposta a trattamenti a temperature elevate, anche fino a 300 °C, con buone performance dal punto di vista del contatto e della resistività. Tuttavia occorre che il dispositivo sia in grado di sopportare tali temperature, ovvero che non sia realizzato con a-Si:H, ma con altri materiali come ad esempio il film di a-SiO<sub>x</sub>:H [20].

**Tabella 6. Resistività specifica di contatto  $\rho_c$  e resistività dell'argento  $\rho_B$  in funzione di diversi trattamenti termici**

campione	Asciugatura (°C) 1 minuto	Curing (°C) 15 minuti	$\rho_c$ (m $\Omega$ ·cm <sup>2</sup> )	$\rho_B$ ( $\Omega$ ·cm)
238-2	200	200	6.5	$6.04 \cdot 10^{-5}$
238-3	200	250	3.0	$4.53 \cdot 10^{-5}$
238-4	170	180	80	$6.29 \cdot 10^{-5}$
197-1	No	180	34	$2.76 \cdot 10^{-5}$
197-2	No	190	25.5	$7.37 \cdot 10^{-5}$
241-1	170	220	5.6	$7.72 \cdot 10^{-5}$
241-2	170	230	4.9	$4.08 \cdot 10^{-5}$
241-6	170	240	2.5	$8.18 \cdot 10^{-5}$
241-5	170	270	1.2	$2.39 \cdot 10^{-5}$
241-4	170	270	5.8	$2.16 \cdot 10^{-5}$
243-2	100	270	0.3	$2.28 \cdot 10^{-5}$
243-3	150	270	3.1	$1.29 \cdot 10^{-5}$
243-5	170	270	7.8	$1.52 \cdot 10^{-5}$
243-7	190	270	8.0	$4.21 \cdot 10^{-5}$
243-8	no	270	0.6	$4.12 \cdot 10^{-5}$

Bisogna notare che questo esperimento fornisce delle indicazioni di massima che non possono essere considerate per l'identificazione di una condizione di cottura né per la definizione della resistenza di contatto in quanto il vetrino, di spessore 1.1 mm, si riscalda in modo diverso, sia come temperatura che come tempi, rispetto ad un wafer di silicio. Pertanto nel proseguo dello studio ci si è focalizzati direttamente sulle celle fotovoltaiche. E' stato, quindi, determinato un profilo di curing impostando opportunamente i parametri nelle 4 zone del forno per ottenere un profilo termico con temperature tra i 180 e i 200 °C misurato su un wafer di silicio. La figura 13 mostra alcuni dei profili misurati al variare delle temperature.

Si può notare come impostando una stessa temperatura, anche non eccessivamente elevata (225 °C), nelle 4 zone si ottenga un effetto di riscaldamento eccessivo, con un picco a temperatura superiore a quella impostata per diversi minuti. Dunque sono state esplorate varie combinazioni di parametri in modo da ottenere profili di temperatura piuttosto costanti nel tempo. Il profilo con temperature 230-180-160-150 (P3) è in grado di assicurare su un wafer di silicio di spessore 160 micron una temperatura tra i 180 e i 200 gradi per circa 10 minuti, che è la minima condizione di curing della pasta Heraeus SOL590.

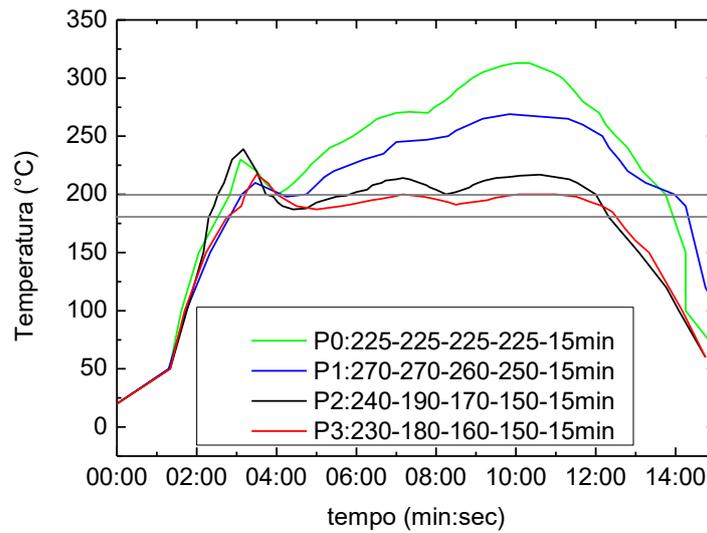


Figura 13. Profili di temperatura misurati nel forno a nastro per il trattamento termico delle celle ottenuti con diverse temperature impostate nelle 4 zone del forno.

**Celle solari SHJ in varie configurazioni completate come riferimento per i test successivi di serigrafia**

Al fine di testare la pasta SOL590 sono stati selezionati alcuni dispositivi SHJ in varie configurazioni. In una fase preliminare alcuni di questi dispositivi sono stati completati depositando mediante evaporazione e-beam una griglia di alluminio, mentre per alcuni è stata eseguito un processo serigrafico, utilizzando una delle paste più performanti in commercio che necessitano di congelamento, come accennato sopra. Questi dispositivi costituiscono i riferimenti per le prove successive di serigrafia con la pasta individuata.

Le celle ad eterogiunzione presentano due diversi TCO: ITO o AZO, depositati da entrambi i lati. Nonostante lo studio preliminare sia stato eseguito su IWO, questo studio rimane valido per le indicazioni ricevute anche per gli altri TCO. Le celle in questione, sprovviste di metallizzazione, verranno indicate d’ora in avanti come ITO, AZO-n e AZO-p. Le ultime due celle presentano un contatto esteso metallico sul lato posteriore, ottenuto mediante sputtering di alluminio, e la lettera dopo l’AZO identifica il lato della cella su cui realizzare la griglia metallica che in questa fase preliminare è stata evaporata. In figura 14 sono riportate le caratteristiche JV e le misure EQE delle celle di riferimento con AZO completate con una griglia di alluminio evaporato, dove si nota la presenza di una lieve S-shape nella caratteristica della cella AZO-n.

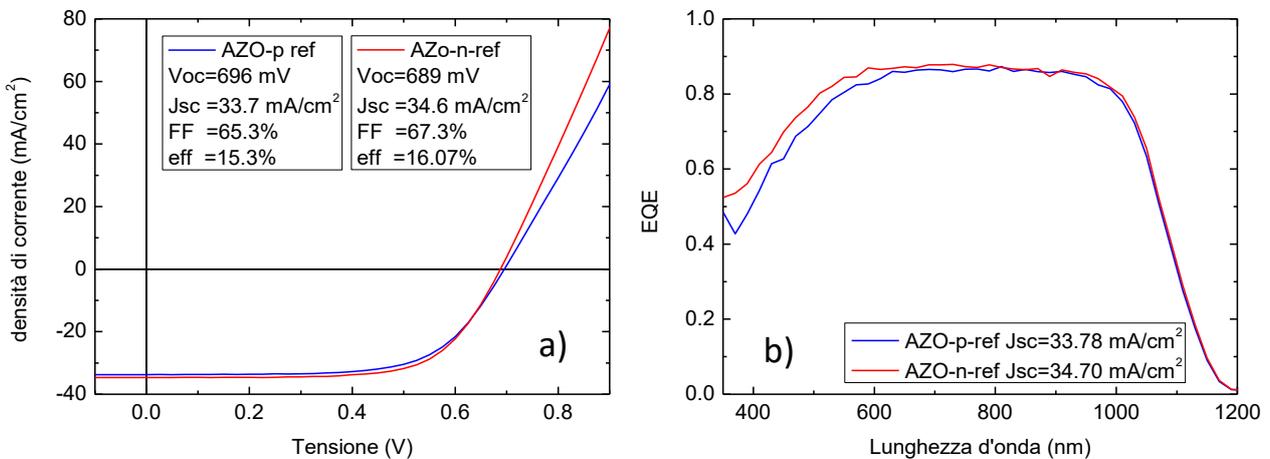
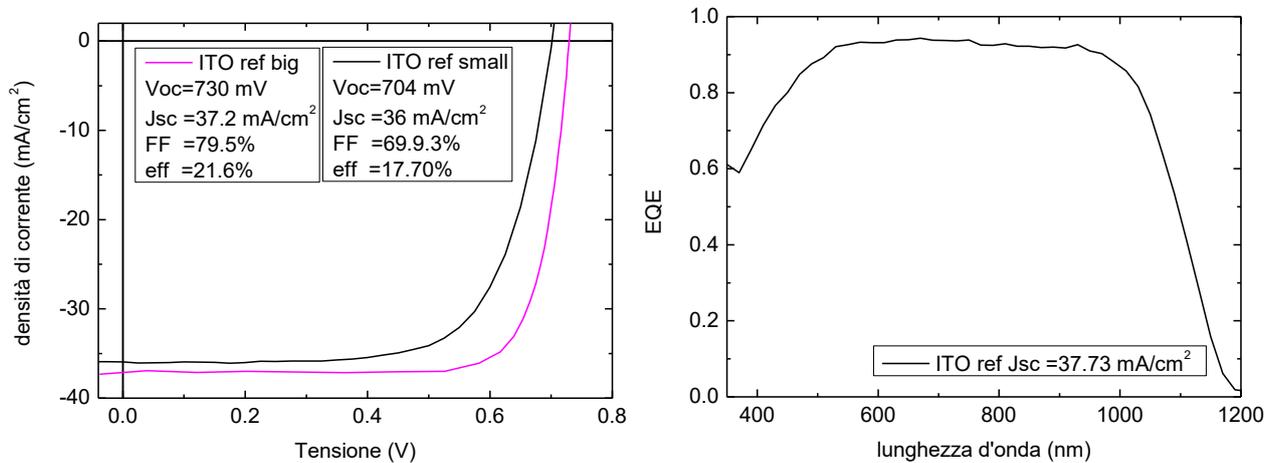


Figura 14. Caratteristiche J-V in luce (a) ed EQE (b) delle celle con AZO completate con una griglia di Al evaporato.

Le celle di riferimento con ITO sono state invece completate con un processo serigrafico con il procedimento attualmente utilizzato dall'industria che utilizza una pasta che necessita di congelamento (in figura 15 sono riportate le curve JV ed EQE di dispositivi con area differente).



**Figura 15. Caratteristiche J-V in luce (a), EQE (b) delle celle di riferimento con ITO, illuminate dal lato n, completate col processo serigrafico di tipo industriale.**

Dopo avere definito le prestazioni dei dispositivi di riferimento sono state eseguite delle prove preliminari di stampa per serigrafia (SP) seguite dal successivo trattamento termico sui diversi TCO nelle differenti configurazioni di cella in analisi. In tabella 7 sono riportati i valori di resistività di strato misurata sul TCO prima della stampa e a valle del trattamento termico e i valori sono stati confrontati con le resistenze di strato misurate sui TCO con griglie evaporate ( $\rho_{\text{sheet ref}}$ ). Come si può vedere nella tabella, sono stati rilevati valori simili di resistenze di strato per i TCO con griglie evaporate ( $\rho_{\text{sheet ref}}$ ) o serigrafate ( $\rho_{\text{sheet P3}}$ ).

**Tabella 7. Resistività di strato dei TCO su cui è eseguita la serigrafia, misurati prima della stampa e dopo trattamento termico con profilo P3. Per confronto sono riportati i valori misurati sulle celle di riferimento ( $\rho_{\text{sheet ref}}$ )**

campione	$\rho_{\text{sheet pre-SP}} (\Omega/\square)$	$\rho_{\text{sheet P3}} (\Omega/\square)$	$\rho_{\text{sheet ref}} (\Omega/\square)$
AZO-n	90	67	114
AZO-p	115	120	120
ITO-n	127	85	80
ITO-p	188	132	120

### Serigrafia su dispositivi

Per la prima prova (SP1) è stato utilizzato un telaio da 400 mesh/pollice con filo di diametro 23  $\mu\text{m}$ , posto a 1 mm dal substrato (distanza di snap-off). Il disegno adottato per la griglia è stato progettato per un TCO di  $\rho_{\text{sheet}}$  tra i 100 ed i 120 ( $\Omega/\square$ ), in modo da corrispondere ai valori di resistività di strato registrati per le celle di riferimento in tabella 6. Le aperture sulla maschera per i fingers hanno larghezza di 40 $\mu\text{m}$ . La forza esercitata sulle racle è stata fissata a 3.5N e la velocità di scorrimento a 50 mm/s. La griglia è stata stampata su ambo i lati delle celle ITO, e solo da un lato delle celle AZO. L'asciugatura della pasta è stata effettuata con le zone del forno impostate a 125 °C per 1 minuto circa. Successivamente il curing è stato effettuato secondo il profilo P3 (230-180-160-150) illustrato in figura 13.

Con queste condizioni sono stati ottenuti dei finger di larghezza tra 75 e 80  $\mu\text{m}$ , di altezza media di 15  $\mu\text{m}$ , ma con creste e valli di altezza compresa tra i 18 e i 12  $\mu\text{m}$ . Lo pseudo Fill Factor misurato alla SunsVoc, valore che ci consente di avere un'indicazione sul massimo FF della cella senza le perdite per resistenza serie, non si è discostato molto dalle attese, tuttavia, nelle misure J-V, i FF hanno restituito valori ben al di sotto, secondo quanto riportato in tabella 8.

**Tabella 8. Tabella riassuntiva degli esperimenti. Sono riportati per ogni campione il valore della resistività specifica di contatto  $\rho_c$ , quella dell'argento  $\rho_B$ , la resistività di strato del TCO  $\rho_{sheet}$ . Sono indicati per confronto i valori di pFF, misurati con la SunsVoc, FF e Voc derivati dalla J-V sotto illuminazione con AM1.5G**

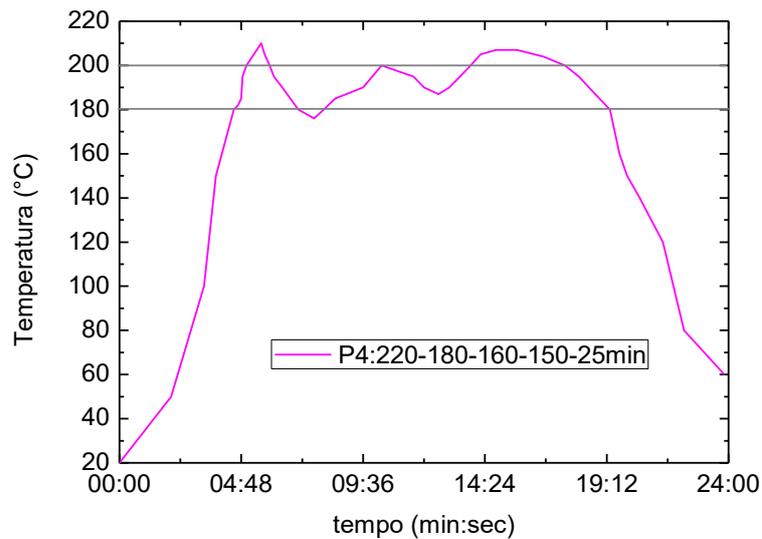
cella	$\rho_c$ ( $m\Omega \cdot cm^2$ )	$\rho_{sheet}$ ( $\Omega/\square$ )	$\rho_B$ ( $\Omega \cdot cm$ )	pFF (%)	FF(%)	Voc (mV)	Profilo
Ref ITO-n	7.44	85.11	$5.99 \cdot 10^{-6}$	81.8	79.5	730	
Ref ITO-n small	7.44	85.11	$5.99 \cdot 10^{-6}$	75.1	69.9	704	
Ref AZO-n (evap.)	4.22	114.17	$4.25 \cdot 10^{-6}$	76.7	67.3	689	
Ref AZO-p (evap.)	4.56	120.3	$3.70 \cdot 10^{-6}$	78.2	65.3	696	
SP1 AZO-n	31.3	67.19	$2.10 \cdot 10^{-5}$	68.6-75.6	56.3	655	P3
SP1 AZO-p	7.349	121.99	$1.68 \cdot 10^{-5}$	79.5-79.4	67.6	699	P3
SP1 ITO n	5.44	84.20	$1.48 \cdot 10^{-5}$	75.9	70.3	692	P3
SP2 ITO 3	4.08	107.02	$1.21 \cdot 10^{-5}$	76.5	70.6	559	P1
SP2 ITO 2	5.33	88.16	$1.68 \cdot 10^{-5}$	73.5	70.2	672	P2
SP2 ITO 1	5.347	83.618	$1.74 \cdot 10^{-5}$	72.0	70.0	661	P3
SP5 ITO ann	1.198	89.13	$4.13 \cdot 10^{-6}$	75.4	73.7	668	P4
SP6 ITO	2.76	106.78	$1.57 \cdot 10^{-5}$	76.1	73.1	697	P4
SP6 AZO-n	26.67	71.78	$1.57 \cdot 10^{-5}$	77.8	65.3	660	P4
SP6 AZO-p	5.19	121.4	$1.67 \cdot 10^{-5}$	78.9	65.5	702	P4
SP6 IWO	2.84	53.65	$1.73 \cdot 10^{-5}$	-	-		P4

E' stato possibile isolare una striscia di cella contenente solo i finger e, misurando la resistenza vista tra finger non consecutivi e a spaziature crescenti, è stato possibile misurare le resistenze specifiche di contatto della pasta Sol590 direttamente sulle celle, come mostrato in tabella 8. Si nota come la pasta sia meno performante sull'AZO-n, mentre sull'ITO risulta più performante, anche meglio della pasta industriale utilizzata nella cella di riferimento.

I Fill Factor ottenuti sulle celle AZO sono anche penalizzati dalla presenza della S-shape evidenziata anche nelle celle di riferimento con griglia evaporata. Tuttavia ci si aspettava che un maggiore spessore di metallo depositabile per serigrafia potesse portare a minori resistenze serie. Questo non è avvenuto principalmente per la resistività misurata della pasta, che non è scesa sotto  $1 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot cm$ , cosa dovuta a tre fattori:

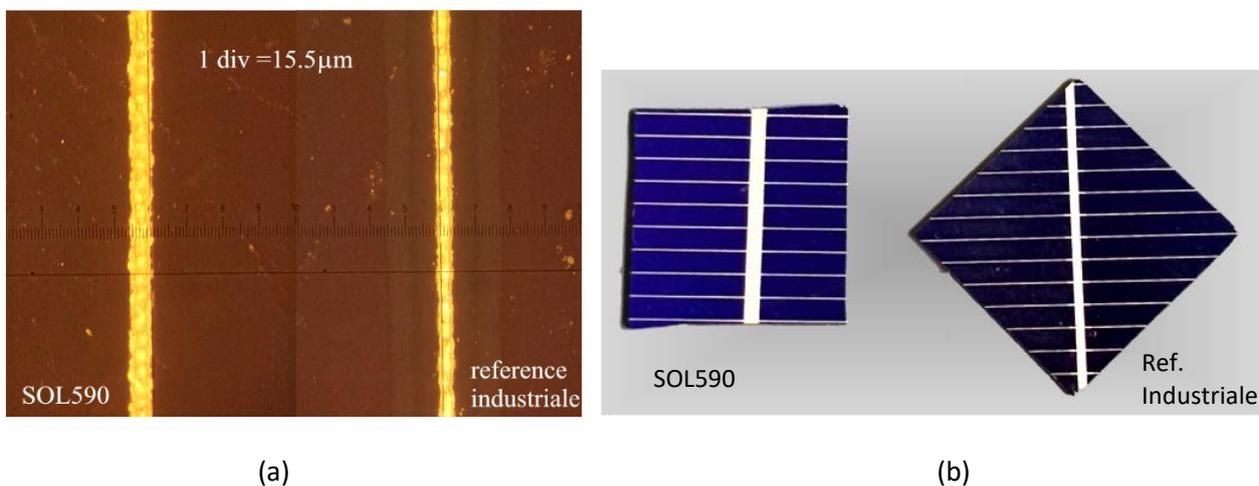
- i) la bassa temperatura di cottura (cfr tabella 6);
- ii) la sezione non omogenea dei finger, in cui le valli con altezza minore influiscono negativamente sulla resistenza del conduttore finale;
- iii) la griglia per il lato emitter, con silicio amorfo drogato di tipo p, non è affatto ottimizzata, dato che nelle celle industriali lo strato p costituisce il lato posteriore della cella ed ha una densità dei finger tre volte maggiore rispetto a quella utilizzata per il lato frontale.

Si è, allora, deciso di effettuare delle prove di curing a temperatura più alta per migliorare la conducibilità della pasta (SP2). Tuttavia si è notato che temperature più alte danneggiano notevolmente la Voc dei dispositivi, come osservabile in tabella 8 (cfr per profili con figura 13), e si è preferito perciò non discostarsi dall'intervallo 180-200 °C. E' stata verificata la possibilità di allungare i tempi di cottura, in accordo con la scheda tecnica del prodotto, in modo da migliorare la resistività dell'argento; il profilo di temperatura nel forno (P4) è illustrato in figura 16.



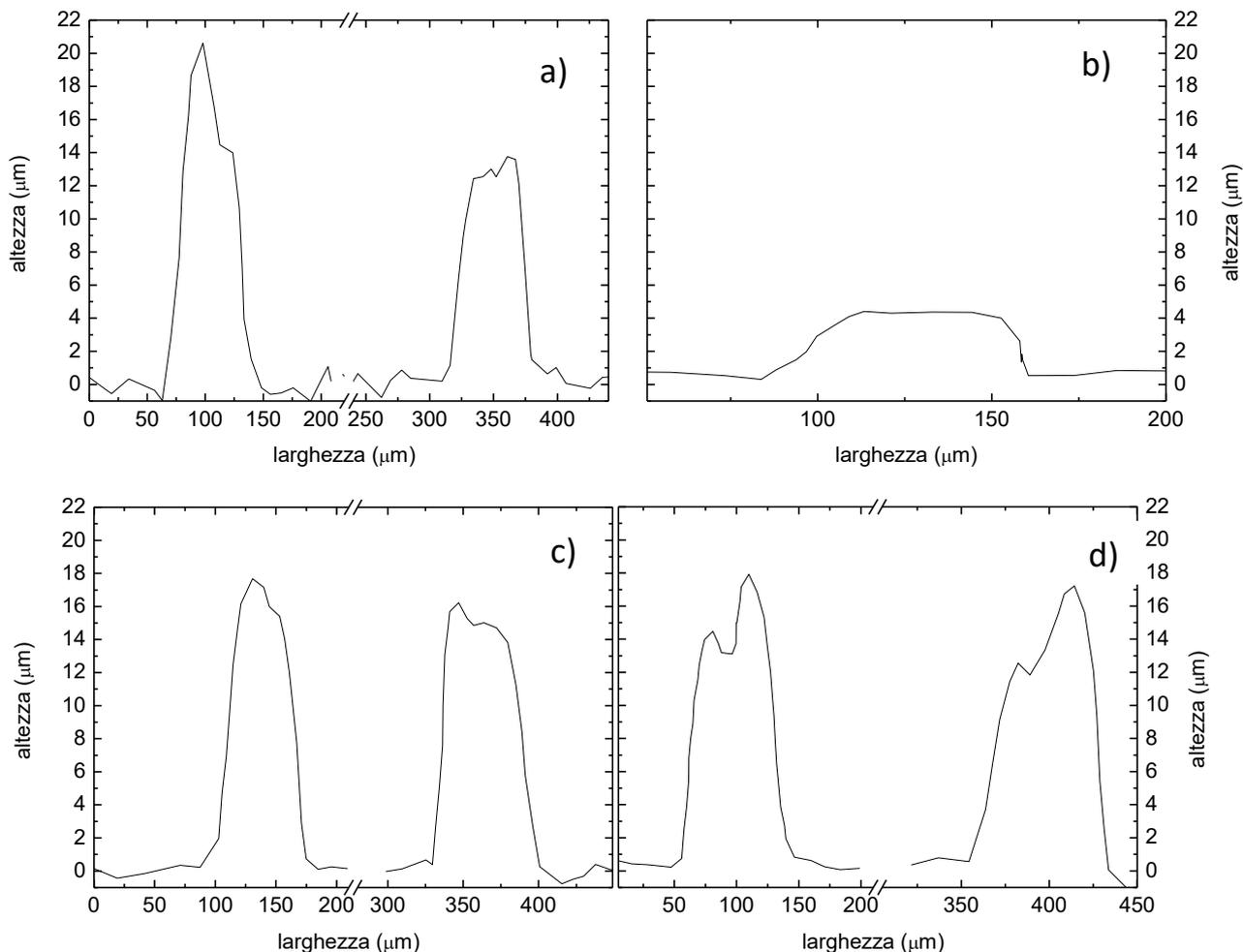
**Figura 16. Profilo di temperatura P4, con durata prolungata in cui la cella si trova tra 180 e 200 °C per 20 minuti.**

Un risultato soddisfacente è stato ottenuto riducendo di molto la velocità di scorrimento della racla (da 50 a 10 mm/s), abbassando lo snap-off a 0.8mm, ed adottando un altro telaio, con 400 fili per pollice di diametro 18  $\mu\text{m}$  e con aperture da 50 $\mu\text{m}$  anziché 40, in quanto il disegno era relativo ad un altro tipo di cella. In questo modo i fingers ottenuti sono risultati leggermente più larghi (85  $\mu\text{m}$  contro 75 della SP1). Tuttavia la spaziatura tra i fingers è praticamente identica a quella del riferimento industriale, come visibile in figura 17. In questo modo sono stati ottenuti fingers di larghezza 80-90  $\mu\text{m}$  e altezza media di 16  $\mu\text{m}$  senza particolari problemi nella forma.



**Figura 17. Confronto tra griglie stampate ottenute con SOL590 (sinistra delle due figure) e riferimento industriale (destra delle due figure) mediante (a) immagine al microscopio ottico e (b) visione d'insieme. Da notare che i telai utilizzati sono sicuramente differenti.**

In figura 18 sono illustrate alcune delle sezioni dei finger misurati con profilometro a contatto delle celle di riferimento, con stampa industriale (a) e con griglie evaporate (b), e delle celle con processi di serigrafia ottimizzati (c-d).



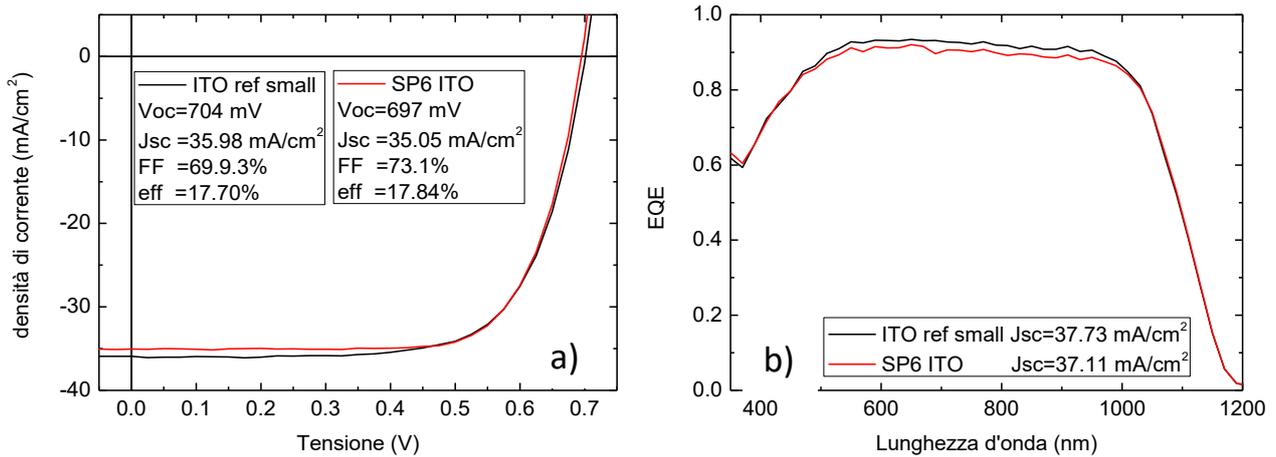
**Figura 18. sezione di alcuni finger misurati con profilometro a scansione a contatto: a) cella ITO-ref, b) cella AZO-n ref, c) SP5, d) SP6.**

A valle di questo lavoro di ottimizzazione dei finger e utilizzando il profilo P4 per il trattamento termico sono state realizzate nuove celle, sia su ITO che su AZO, e i risultati degli esperimenti (SP6) sono riportati sempre nella tabella 6. Una cella ITO è stata realizzata su un pezzo già precedentemente trattato termicamente con profilo P3 (SP5). Inoltre la stessa serigrafia è stata effettuata su un substrato in silicio ossidato su cui è stato depositato IWO.

Su AZO le resistività specifiche di contatto nell'esperimento SP6 si sono ridotte rispetto al primo tentativo (SP1), mentre la conducibilità dell'argento non sembra aver ottenuto miglioramenti. Di conseguenza i FF misurati sono rimasti più o meno della stessa entità, e confrontabili con le due celle di riferimento con griglia evaporata, nella quale sia la resistenza di contatto che quella del metallo risultano migliori.

Su ITO sono stati ottenuti risultati decisamente migliori. Il valore della resistività specifica di contatto è risultato inferiore a quello della cella di riferimento ( $1.2-2.7$  vs  $7.4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ), mentre la resistività dell'argento è risultata variabile tra i consueti  $1.5\cdot 10^{-5} \Omega\cdot\text{cm}$  e un buon valore di  $4\cdot 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$ . In entrambi i casi la cella ITO ha evidenziato un FF maggiore della corrispondente cella ITO industriale di pari area. Nella figura 19 sono confrontate le curve JV ed EQE da cui si evince che con la pasta SOL590 è stato ottenuto un FF di 73.1% a fronte del 69.9% della cella industriale di pari area. Va considerato che la stessa cella industriale, quando misurata su area maggiore, ha evidenziato un FF più elevato, dell'ordine del 79%. È probabile che lavorando su aree più piccole, con un solo busbar il design di griglia non sia ottimizzato, ma non era disponibile per questo studio un telaio con le caratteristiche appropriate (tessuto, disegno) per una cella di larga area, che potrà essere affrontato in uno studio futuro.

Va infine fatta una considerazione sulla corrente di corto circuito misurata per entrambe le celle. Si nota come la  $J_{sc}$  della cella SP6 sia lievemente inferiore a quella della reference, a causa della maggiore percentuale di area coperta dai finger e dal busbar. Per la cella con SOL590 l'area metallizzata è il 10.48%, mentre per la reference è 9.21%. Inoltre anche il TCO sembra essere lievemente diverso come spessore. Confrontando le curve J-V con le EQE è possibile notare una certa discrepanza tra la  $J_{sc}$ , dovuta alla differenza di ombreggiamento durante le misure tra la EQE, dove lo shadowing è del 5% circa, e la JV. Facendo un rapido calcolo si vede che la  $J_{sc}$  misurata al simulatore è proprio la  $J_{sc}$  misurata alla EQE, moltiplicata per un fattore che è il rapporto tra le aree attive nelle due misure.



**Figura 19: caratteristiche J-V in luce (a) ed EQE (b) delle celle ITO con stampa di riferimento e con pasta SOL590, illuminate dal lato n.**

### Saldabilità

Su alcune delle celle realizzate sono stati eseguiti dei test di saldatura, utilizzando un saldatore a stilo della Weller. Sono state usate due tipi di lega: stagno/piombo 60/40 con punto di fusione a 183°C e lega SAC (Stagno Argento Rame) con punto di fusione a 217°C. Entrambi i filamenti per la saldatura hanno l'anima di flussante per facilitare la rimozione dell'ossido superficiale e la bagnabilità delle superfici da saldare. Le temperature provate per la lega Sn/Pb sono dai 200°C ai 350°C mentre per la lega SAC si è partiti da 250°C e si è arrivati a 400°C.

Purtroppo, nonostante quanto promesso dalla scheda tecnica, non è stato possibile eseguire saldature sui busbar. Tutte le prove di saldatura hanno mostrato come si crei una patina di flussante sopra il busbar senza che il metallo della pasta serigrafica venga bagnato dalla lega saldate. Probabilmente con una lega ottimizzata o con una tecnica di saldatura differente potrebbe essere possibile saldare su questa metallizzazione, ma al momento il risultato è stato negativo.

### 2.3 Sviluppo di processi di texturing di wafer di silicio

L'etching anisotropo sui wafer di Silicio è utilizzato per ottenere superfici testurizzate che consentono di migliorare la corrente del dispositivo grazie alla riduzione delle perdite ottiche per riflessione quando la luce entra nello stesso dispositivo. Le tecniche wet per l'etching anisotropo impiegano soluzioni acquose di idrossidi di metalli alcalini che, reagendo col silicio con reazioni che evolvono con velocità di etching differente, consentono la formazione di strutture tridimensionali di forma piramidale.

In questa sezione sono descritte le sperimentazioni svolte per la messa a punto di procedure di attacco chimico anisotropo e isotropo delle superfici di wafer di c-Si e sono discusse le morfologie ottenute.

I processi wet per l'etching anisotropo di wafer di silicio monocristallino hanno previsto l'utilizzo di soluzioni alcaline di idrossido di potassio, KOH, ed alcool isopropilico, IPA, come agente surfattante. Per il KOH sono state preparate delle soluzioni acquose a concentrazione costante, fissata al 1,5 % in peso con una percentuale volumetrica del 5 % dell'agente surfattante IPA. I wafer di silicio monocristallino bilappato, di tipo n, di spessore 275µm, sono stati tagliati in parti di dimensioni circa 3x3 cm<sup>2</sup> e sono stati sottoposti al processo di pulizia standardizzato RCA (RCA clean) e successivamente al processo di testurizzazione immergendoli verticalmente nella soluzione alcalina di idrossido di potassio. Il tempo di trattamento complessivo nella soluzione alcalina è stato di 50 minuti. Il riscaldamento della soluzione è stato effettuato con accuratezza in un bagno termostato mentre la soluzione non è stata sottoposta ad agitazione magnetica, sebbene siano state fatte delle prove anche con una blanda agitazione. L'agitazione della soluzione, come riportato in letteratura, ha effetti negativi sulla riflettanza della superficie dopo il trattamento per la rimozione troppo rapida delle bolle di idrogeno che operano una mascheratura della superficie alla soluzione favorendo l'anisotropia [21], mentre l'agente surfattante IPA aumenta la bagnabilità della soluzione sulla superficie del campione.

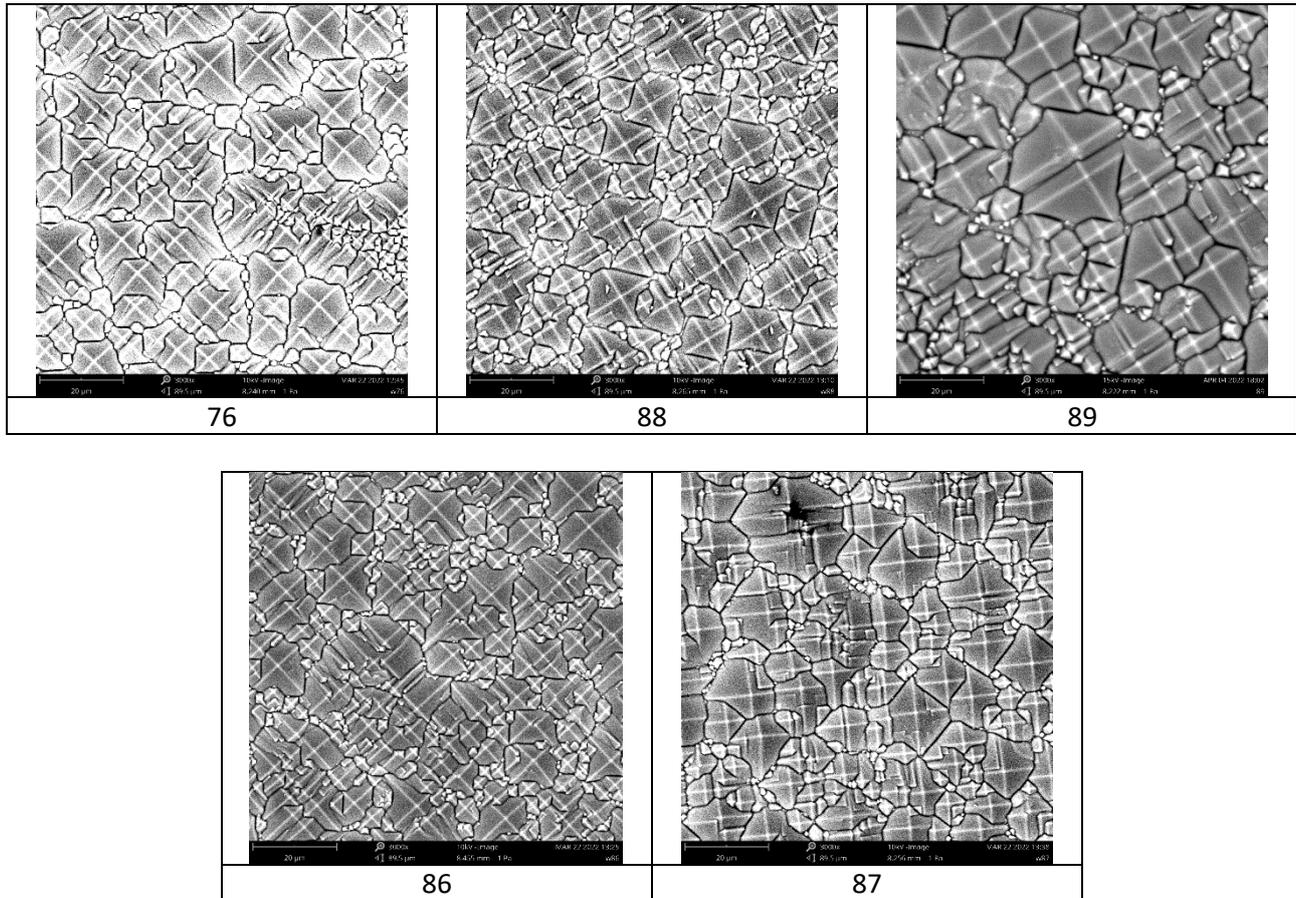
Nella tabella 9 sono riportate le condizioni di processo oggetto della sperimentazione (le condizioni standard si riferiscono a quelle di norma utilizzate e cioè dipping del campione nella soluzione di etching, statica, per l'intera durata del processo), le riflettanze medie misurate sull'intervallo 350 nm-1100nm e le dimensioni medie delle piramidi ottenute.

**Tabella 9. Condizioni di processo e utilizzate per il wet etching (KOH1,5%-IPA5%), riflettanza e dimensione media delle piramidi ottenute.**

Campioni	T(°C)/t (min)	Condizioni di processo	Riflettanza media (%) tra 350-1100 nm	Dimensione media (µm)
76	80/50	standard	14,6	5,93
86	90/50	standard	15	8,9
87	90/50	Rotazione campione	14,5	6,84
88	80/50	Blanda agitazione soluzione	14,6	5,86
89	80/50	Blanda agitazione soluzione e rotazione campione	14,6	9,8

Avendo riscontrato visivamente sui campioni la presenza di solchi nella direzione di risalita delle bolle di idrogeno che si formano nel processo, si è valutato l'effetto di una rotazione del campione a metà del tempo complessivo di trattamento (campioni 87, 89), per provare a ridurre, almeno macroscopicamente, la disuniformità. Ulteriore sperimentazione è stata effettuata inducendo una blanda agitazione magnetica con e senza la rotazione del campione (campioni 88,89), tuttavia non sono state osservati grandi effetti sull'aspetto dei campioni.

Per quanto riguarda il comportamento ottico delle morfologie realizzate, dalla tabella 8 si vede che la riflettanza media si attesta intorno al 15% per tutti i campioni, mentre le piramidi presentano una dimensione media maggiore quando è stato utilizzato il trattamento standard alla temperatura di 90°C (campione 86) o quando, a 80 °C, il wafer è stato sottoposto ad una blanda agitazione (campione 89). La morfologia dei campioni è meglio evidente nelle immagini SEM riportate in figura 20 e 21.



**Figura 20. Immagini SEM con ingrandimento 3000x dei campioni di tabella9**

Le immagini SEM dei campioni acquisiti con una certa angolazione dello stub di supporto rendono, poi, più evidente la struttura tridimensionale e soprattutto la distribuzione delle piramidi (figura 21). Il campione 86 ottenuto a 90°C in condizioni standard è quello che ha un aspetto più “pulito” con grosse piramidi addensate e pochi difetti di crescita, mentre tutti gli altri campioni presentano difetti e distribuzioni variabili delle dimensioni delle piramidi.

Le morfologie realizzate con il processo di testurizzazione devono essere tali da condurre ad una passivazione del wafer idonea per fabbricare celle solari SHJ con alte prestazioni. Per valutare i campioni testurizzati, su entrambe le superfici del wafer è stato depositato uno strato passivante realizzato con 15 nm di silicio amorfo cresciuto mediante tecnica PECVD. Nel caso del campione 76 sulle due superfici è stato depositato lo stack intero di film sottili di silicio che viene utilizzato per le celle, ottenuto con bi-strato i/n e i/p, dove gli strati drogati servono per trasportare rispettivamente elettroni e lacune verso i contatti esterni.

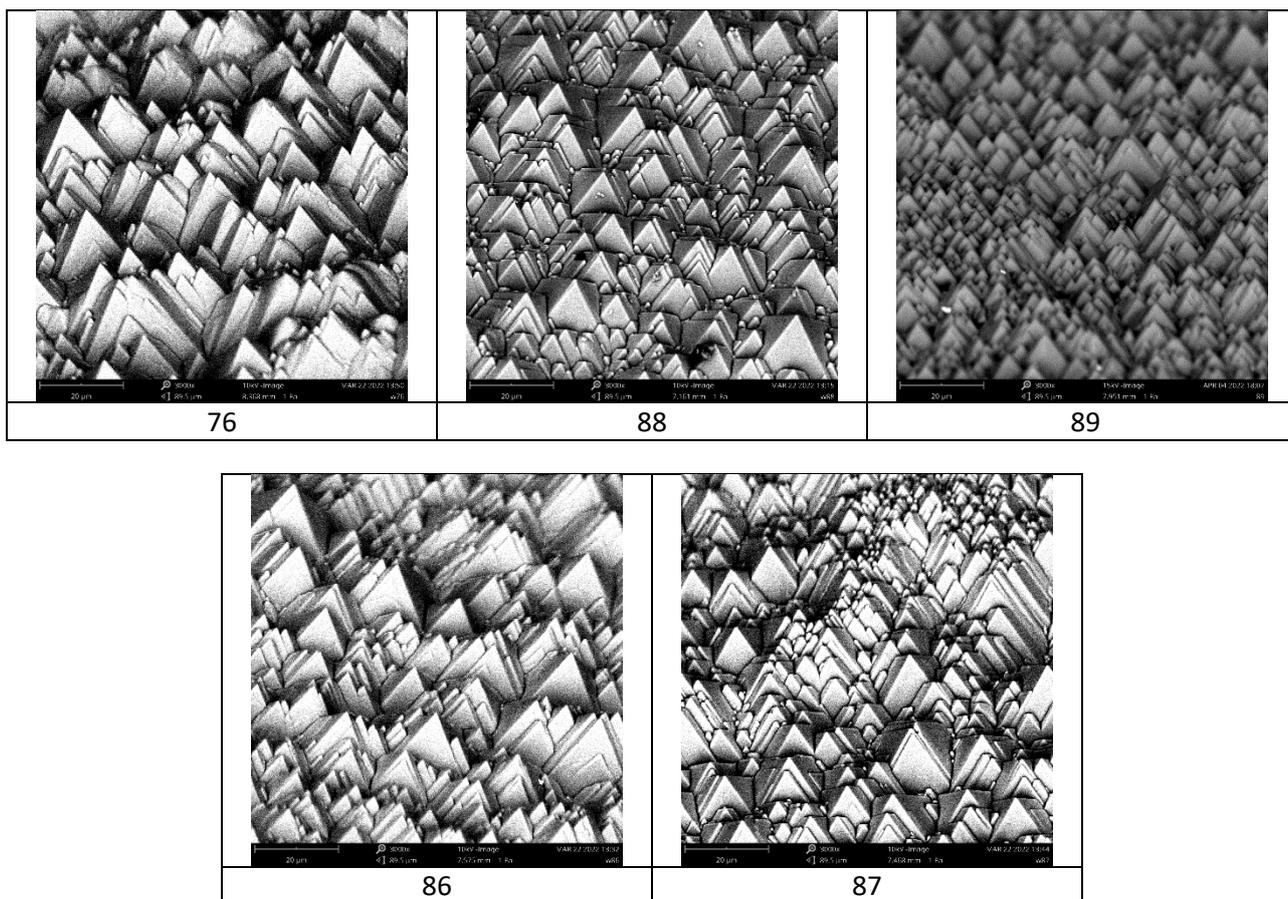


Figura 21. Immagini SEM con ingrandimento 3000x del campione di riferimento ottenuti a 90°C e 50 minuti

La qualità della passivazione è stata valutata mediante tecnica Quasi Steady State Photo-Conductance Decay (QSSPCD) (WCT-120, Sinton Consulting) che consente di rilevare il tempo di vita dei portatori minoritari e valutare l’implied-Voc (massima tensione di circuito aperto che può essere raggiunta dal dispositivo finito). Sul campione 76 la misura è stata ripetuta dopo aging di 25 giorni in aria e dopo annealing a 200°C per un’ora. I valori di lifetime ottenuti (tabella 10) non sono ancora ottimali per gli scopi del progetto dove è necessario realizzare una passivazione che consenta di ottenere *implied-Voc* superiori a 700 mV, ma sono comunque ritenuti promettenti per il prosieguo delle attività.

Tabella 10. Campione 76 con deposizione i/n di 9 nm

Campione	LifeTime(μs)/Voc(mV)	LifeTime(μs)/Voc(mV) dopo aging	LifeTime(μs)/Voc(mV) dopo aging e annealing
76	190/628	180/626	354/649
86	381/657		
87	310/647		
88	250/644		
89	200/635		

## 2.4 Sviluppo di celle ad eterogiunzione di silicio “dopant free”

Il contatto selettivo per le cariche viene tipicamente realizzato nelle celle ad eterogiunzione di silicio con film sottili a base di silicio drogato di tipo p e di tipo n, depositati mediante tecnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), materiali utilizzati nel laboratorio per completare le celle SHJ discusse nelle precedenti sezioni. D’altro canto la ricerca è impegnata sullo studio di possibili alternative agli strati di silicio drogati con l’obiettivo di migliorare dal punto di vista ottico le prestazioni delle celle SHJ, utilizzando materiali più trasparenti dei film di silicio, e più in generale di ottenere buone prestazioni in termini di efficienza, valutando anche materiali che non richiedano per la loro deposizione l’utilizzo di gas pericolosi, come ad esempio il diborano o il trimetilboro utilizzati per il drogaggio di tipo p e la fosfina utilizzata per il drogaggio di tipo n dei film di silicio. Nella recente letteratura sono riportati diversi articoli che puntano alla realizzazione di celle ad eterogiunzione cosiddette dopant-free, che quindi non utilizzano nessun film di silicio di tipo drogato, con risultati in alcuni casi molto promettenti [22-23]. Il progetto ha indagato in precedenza varie tipologie di ossidi metallici e risultati promettenti sono stati ottenuti utilizzando l’ossido di molibdeno ( $\text{MoO}_x$ ) e il fluoruro di litio rispettivamente come strato trasportatore di lacune e di elettroni [24,8]. La sperimentazione di seguito descritta ha avuto l’obiettivo di valutare le potenzialità di celle solari “dopant free”.

In figura 22 vengono mostrati gli schemi dei dispositivi realizzati per lo studio: Lo schema (a) riassume la struttura della cella di riferimento, ossia la cella con gli strati sottili drogati di silicio; la cella dello schema (b) è realizzata con un film di LiF sulla parte posteriore, utilizzando due differenti spessori del LiF, 1 e 1.3 nm, mentre la parte frontale della cella ha una struttura standard; la cella di tipo (c) è totalmente “dopant free”, e per tale struttura sono state sperimentate differenti tipologie di front, variando spessore dell’ $\text{MoO}_x$  e tipologia del TCO, come descritto nel seguito.

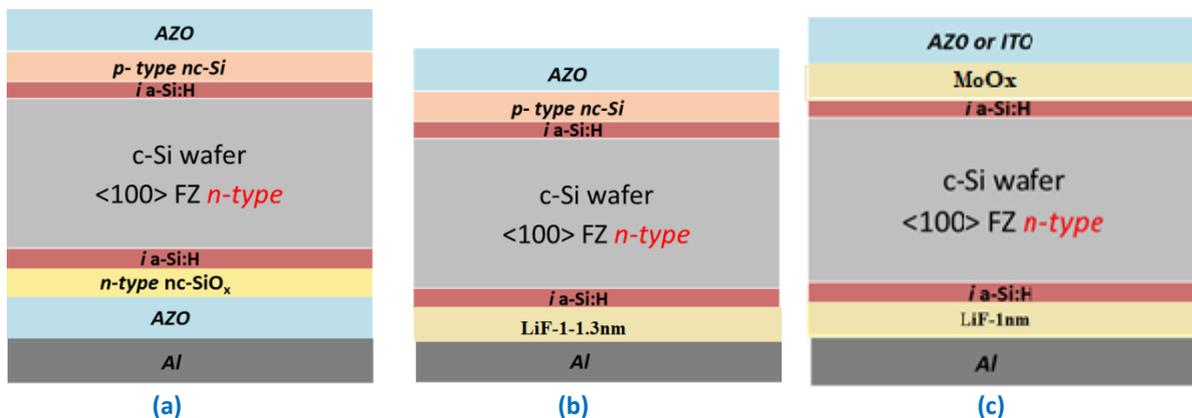


Figura 22. Schema dei dispositivi realizzati. (a) cella di riferimento, (b) cella con diversi spessori di LiF, (c) cella con struttura totalmente “dopant free”.

Le celle sono state realizzate tutte su wafer di c-Si float-zone (1,0,0) di tipo n con spessore pari a 270  $\mu\text{m}$ . Gli strati intrinseci di silicio amorfo (a-Si:H) utilizzati per la passivazione delle superfici del wafer di c-Si, hanno spessore pari a 5 nm, gli spessori degli strati drogati di silicio della cella di riferimento sono pari a 20nm; tutti i film sottili di Si sono depositati mediante tecnica PECVD. I film di AZO e ITO, entrambi depositati per sputtering, hanno spessori pari a circa 80 nm. I contatti selettivi in  $\text{MoO}_x$  e LiF sono depositati mediante evaporazione termica. I dispositivi sono completati sulla parte frontale con una griglia di Al depositato per e-beam, mentre il contatto esteso posteriore sempre in Al è stato realizzato per sputtering sul dispositivo di figura 22a e mediante evaporazione termica sulle altre tipologie di dispositivo, questo per evitare di danneggiare la passivazione, che per le architetture di figura 22b e 22c è protetta da un buffer sottilissimo (1 nm di LiF) rispetto agli 80 nm di AZO dello schema standard, e per evitare di danneggiare, ad esempio riducendolo, lo stesso strato sottile di LiF.

Lo sviluppo del trasportatore di elettroni a base di LiF era stato già avviato in precedenza [8], con risultati promettenti in termini di prestazioni del dispositivo ottenuti con uno spessore del film di LiF pari a 1.3 nm. La presente sperimentazione ha voluto valutare, come prima cosa, la possibilità di ridurre ulteriormente lo spessore di LiF per ridurre gli effetti di resistenza serie causati dalla natura isolante del fluoruro di litio. In figura 23 vengono mostrate le caratteristiche JV sotto luce dei due dispositivi con struttura di tipo (b), realizzati con spessore 1 e 1.3 nm. In tabella 11 vengono riportati i corrispondenti parametri fotovoltaici. Si può notare che i valori della tensione di circuito aperto  $V_{oc}$  e la densità di corrente  $J_{sc}$  sono confrontabili. Si osserva un incremento del FF per la cella dove è stato utilizzato uno spessore di LiF pari a 1 nm che passa da 64.7% a 68.5% e, di conseguenza, l'efficienza migliore, pari a 16.1%, viene ottenuta con il film più sottile di LiF. Per la realizzazione della cella "dopant free" è stato selezionato, quindi, uno spessore di LiF pari a 1 nm.

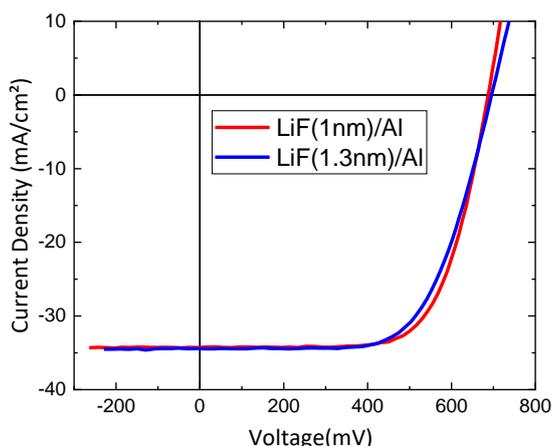


Figura 23: Caratteristiche JV dei dispositivi con struttura di tipo (b).

Tabella 11. Parametri fotovoltaici delle celle con struttura (b) cella e con diversi spessori di LiF

Spessore LiF (nm)	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eff (%)
1	688	34.2	68.5	16.1
1.3	696	34.4	64.7	15.5

Sono state realizzate celle SHJ "dopant free", secondo lo schema di figura 22c, introducendo sul front l'MoO<sub>x</sub> come contatto selettivo per le lacune. Sono stati sperimentati due differenti spessori per l'MoO<sub>x</sub>, 5 e 10 nm. La riduzione dello spessore dell'MoO<sub>x</sub> è stata adottata con successo in lavori recenti [25,26], nei quali viene discussa la possibilità di massimizzare la corrente ottenibile dal dispositivo, ottenendo al contempo buone proprietà di passivazione e selettività con tali film sottili. D'altro canto uno spessore maggiore di MoO<sub>x</sub> pari a 10 nm è stato utilizzato in precedenza sulla parte posteriore del dispositivo per realizzare celle SHJ celle con emitter posteriore, completando il contatto con un semplice film di argento [24].

Nella prima sperimentazione sono state confrontate due celle entrambe realizzate con un film di MoO<sub>x</sub> da 10 nm e con 80 nm di AZO, per le quali in un caso è stato depositato il film passivante e nell'altro tale passaggio è stato omissso. Quest'ultima prova è stata effettuata per valutare eventuali effetti di passivazione del solo film di MoO<sub>x</sub>. In figura 24 e in tabella 12 sono riportati le caratteristiche J-V e i parametri fotovoltaici delle varie celle realizzate. In particolare, la cella c<sub>2</sub>, senza lo strato passivante sul front, presenta una Voc minore di 600 mV, mentre un valore di 608 mV è stato ottenuto con lo strato passivante. Quindi, come atteso, sebbene questo valore di Voc sia ben al di sotto del 692 mV della cella di riferimento (struttura a della tabella 12), la passivazione è un passaggio necessario per migliorare la tensione ottenibile dal dispositivo.

In un secondo esperimento sono state confrontate due celle realizzate con 5 nm di MoO<sub>x</sub> e completate con ITO o AZO come ossido trasparente e conduttore. Dalle curve mostrate in figura 24 risulta evidente che la Voc è più elevata nei dispositivi che utilizzano l'ITO (c4) piuttosto che l'AZO come contatto frontale

trasparente. Ciò può essere attribuito alla minore densità di potenza utilizzata nel processo di sputtering dell'ITO ( $0.9 \text{ W/cm}^2$ ) rispetto a quella utilizzata per la deposizione di AZO ( $2 \text{ W/cm}^2$ ). Le  $V_{oc}$  sono comunque basse e ciò è probabilmente da imputare ad un degrado della passivazione della superficie del wafer ad opera dello stack  $\text{MoO}_x/\text{TCO}$ . Tale degrado non è reversibile, come nel caso del danno da sputtering che viene recuperato con un processo di annealing, ed è, quindi, necessario comprenderne le cause per operare i necessari accorgimenti. In ogni caso sul dispositivo c4 è stata misurata un'efficienza di 14.6%, che, sebbene minore rispetto al dispositivo di riferimento, rappresenta un ottimo punto di partenza per un'attività di grande interesse e molto attuale. Dalle misure JV non risulta l'atteso guadagno in termini di corrente per le celle con  $\text{MoO}_x$ , materiale più trasparente rispetto ai film di silicio, che può essere causato dalle perdite per riflessione di tali celle per le quali bisogna, probabilmente, aggiustare lo spessore del TCO, fissato al momento sugli spessori ottimizzati per le celle SHJ di tipo standard.

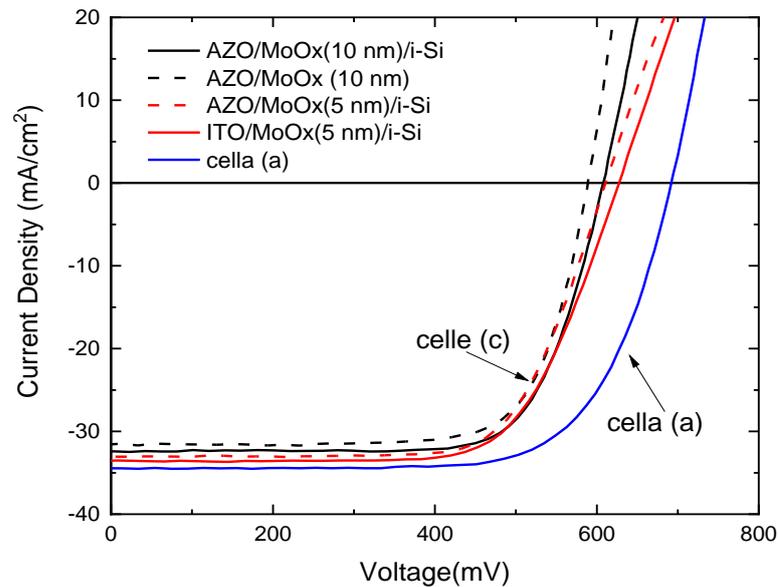


Figura 24. Caratteristiche JV delle diverse varianti di dispositivo totalmente “dopant free” (struttura di tipo c) confrontate con una cella standard a.

Tabella 12. Parametri fotovoltaici delle celle “dopant free”, struttura (c), con varianti sul lato frontale confrontate con una struttura di tipo standard (a).

Struttura cella	Configurazione frontale cella	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	FF (%)	Eff (%)
c <sub>1</sub>	AZO/MoOx(10nm)/i a-SiH	608	32.4	73.6	14.5
c <sub>2</sub>	AZO/MoOx(10nm)	593	31.6	74.4	13.8
c <sub>3</sub>	AZO/MoOx(5nm)/i a-SiH	612	33.1	70.4	14.3
c <sub>4</sub>	ITO/MoOx(5nm)/i a-SiH	628	33.6	69.3	14.6
a	AZO/p nc Si:H/i a-Si:H	692	34.5	70.5	16.8

Per valutare otticamente le potenzialità delle celle SHJ “dopant free”, in Figura 25 sono mostrate le curve di efficienza quantica interna (IQE) che consentono di valutare le perdite per assorbimenti parassiti in relazione all'utilizzo di materiali differenti nel dispositivo, escludendo possibili effetti di perdite per riflessione. Nella figura 25 sono confrontate le IQE delle diverse celle da cui è possibile notare il forte guadagno ottico delle celle con l' $\text{MoO}_x$  sul lato frontale grazie al minore assorbimento parassita di luce dell' $\text{MoO}_x$  rispetto alla cella con strato drogato di silicio sul front (curva IQE blu). Per le celle con  $\text{MoO}_x$  spesso 10 nm si nota una riduzione del segnale IQE in un'ampia regione dello spettro (evidente soprattutto a  $\lambda > 60 \text{ nm}$ ), che potrebbe segnalare un problema di raccolta per le celle realizzate con questi spessori di  $\text{MoO}_x$  e che quindi andrebbe nella

direzione indicata dai risultati recentemente riportati in letteratura [25,26] circa la necessità di ridurre a pochi nm lo spessore dell'MoO<sub>x</sub>.

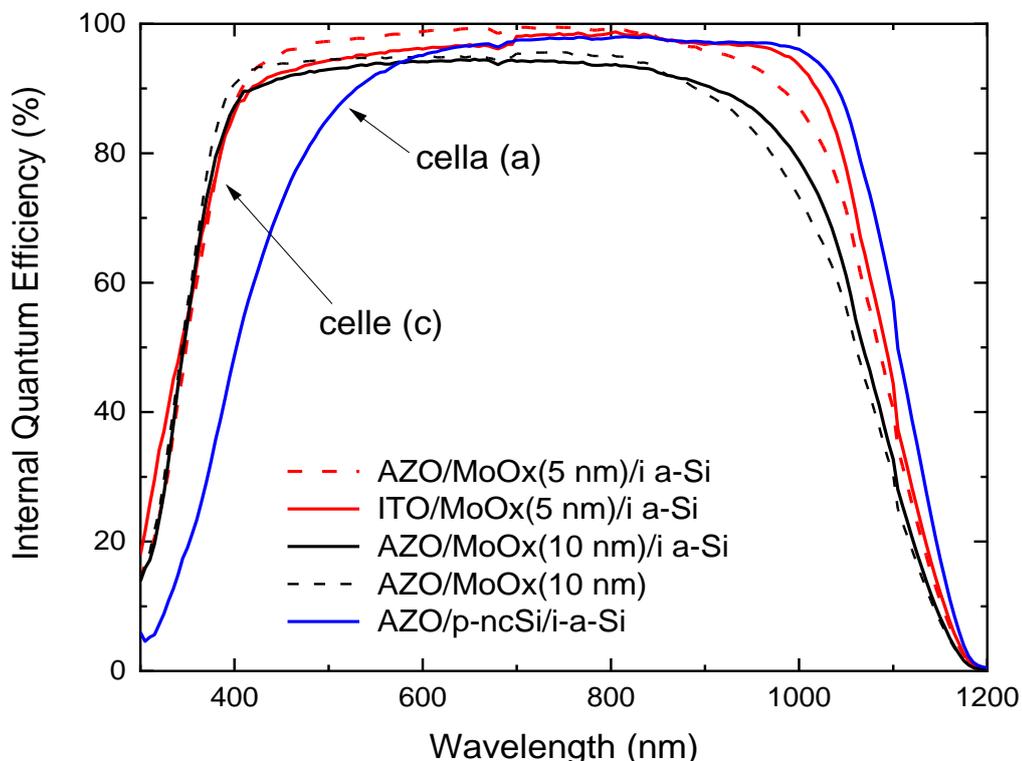


Figura 25. : Efficienza quantica interna dei dispositivi di tipo “dopant free” confrontati con la cella di riferimento (a).

In conclusione possiamo affermare che sono state sviluppate celle ad eterogiunzione di silicio “dopant free” includendo nella parte posteriore un trasportatore di elettroni realizzato con LiF/Al e nella parte frontale un film di MoO<sub>x</sub> come trasportatore di lacune. I risultati sui dispositivi sono incoraggianti con un’efficienza pari a 14.6% misurata su una cella SHJ realizzata su wafer di c-Si flat, e con un rilevante guadagno in termini ottici evidenziato dalla efficienza quantica interna dei dispositivi. Il lavoro continuerà, valutando la possibilità di migliorare la tensione di circuito aperto del dispositivo che attualmente è limitata dalla qualità della passivazione che si riesce a mantenere sul lato su cui viene depositato l'MoO<sub>x</sub>.

### 2.5 Celle solari a eterogiunzione di silicio con emitter frontale in film di silicio carbonio drogato di tipo p

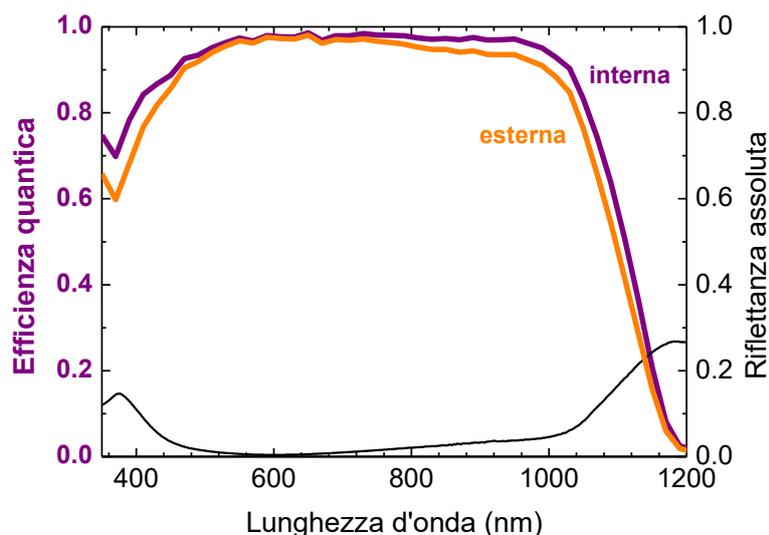
Come visto nella sezione precedente, lo sviluppo di materiali trasportatori di carica più trasparenti rispetto a quelli standard è di fondamentale importanza per migliorare le prestazioni delle celle SHJ, riducendo le perdite per assorbimento parassita degli strati che non contribuiscono alla fotocorrente. Uno dei materiali in analisi è il silicio-carbonio amorfo idrogenato (a-SiC:H) drogato di tipo p che è stato sviluppato presso il DIET-Sapienza per essere utilizzato come emitter frontale di celle SHJ e che ha consentito di realizzare dispositivi con prestazioni molto promettenti [27]. Questi risultati sono stati perfezionati e utilizzati nei laboratori dell'ENEA per raggiungere il risultato descritto nel seguito.

Sono state fabbricate diverse celle solari a partire da un wafer di c-Si di tipo n testurizzato spesso 160 μm di resistività 1-5 Ω·cm. Il wafer è stato inizialmente pulito con una procedura RCA standard e quindi immerso in HF diluito al 2% in acqua deionizzata prima dell'ingresso nella PECVD per la passivazione delle superfici. E' stato depositato su entrambe le superficie del wafer un film di ossido di silicio amorfo idrogenato (a-SiO<sub>x</sub>:H) spesso 5.5 nm ottenuto mediante deposizione per PECVD, ad una temperatura di 300°C, una potenza di 9 W, una pressione di 4 Torr e con i seguenti flussi di gas precursori: 120 sccm di SiH<sub>4</sub> diluito al 5% in Ar

(corrispondenti a 6 sccm di  $\text{SiH}_4$ ), 200 sccm di  $\text{H}_2$  e 1.6 sccm di  $\text{CO}_2$ . Il lifetime del wafer dopo la passivazione era di 1.5 ms.

Per la formazione del contatto di base è stato depositato su uno dei due lati già passivati un film di silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) drogato di tipo n spesso 11 nm mediante PECVD, ad una temperatura di  $206^\circ\text{C}$ , una potenza di 10 W, una pressione di 300 mTorr in un flusso di 40 sccm di  $\text{SiH}_4$ , 20 sccm di  $\text{PH}_3$  diluita al 10% in  $\text{SiH}_4$  e 50 sccm di  $\text{H}_2$ . Quindi si è passati a depositare sulla faccia opposta un film di a-SiC:H drogato di tipo p spesso 7 nm depositato per PECVD, ad una temperatura di  $140^\circ\text{C}$ , una potenza di 4.6 W, una pressione 700 mTorr in un flusso di 40 sccm di  $\text{SiH}_4$ , 25 sccm di  $\text{B}_2\text{H}_6$  diluito al 5% in He e 60 sccm di  $\text{CH}_4$ . Il contatto di base è stato completato con un film di ITO spesso 80 nm depositato per RF sputtering a 100 W in plasma di Ar a  $3.2 \times 10^{-3}$  mbar alla temperatura di  $180^\circ\text{C}$ , in modo da ottenere un TCO a bassa workfunction, ideale per garantire un'efficace estrazione degli elettroni. Dal lato dell'emitter invece il film di ITO spesso 80 nm è stato depositato nelle stesse condizioni del precedente ma a temperatura ambiente in modo da ottenere un film a workfunction più alta per un'efficace estrazione delle lacune. Su entrambe le facce del dispositivo è stata depositata una griglia metallica di Ag evaporato termicamente. Infine la cella è stata sottoposta a un trattamento di annealing termico a  $200^\circ\text{C}$  per 15' in atmosfera di azoto.

La curva di efficienza quantica misurata illuminando l'emitter, riportata in figura 26, mostra l'elevata trasparenza della parte frontale della cella dove è posto lo strato drogato p di silicio carbonio. L'utilizzo congiunto di due film altamente trasparenti come il a-SiO<sub>x</sub>:H, strato passivante, e il (p) a-SiC:H ha consentito di ottenere un'elevata corrente di corto circuito misurata pari a  $39.4 \text{ mA/cm}^2$ .



**Figura 26. Efficienza quantica (interna ed esterna) e riflettanza di una cella SHJ realizzata combinando (p) a-Si:H/(i) a-SiO<sub>x</sub>:H sulla parte frontale del dispositivo.**

La figura 27 mostra la caratteristica JV della cella come rilevato, sotto illuminazione AM1.5g, e mediante SunsVoc (pseudo curva JV), dove con quest'ultima tecnica è possibile avere una valutazione della caratteristica JV della cella senza effetti di resistenza serie indotti dai contatti. Dalla figura si evidenziano ottime caratteristiche per il dispositivo: una corrente di  $39.4 \text{ mA/cm}^2$ , una Voc di 699 mV, uno pseudo-fill factor (pFF) di 81% e una corrispondente pseudo-efficienza di 22.3 %. Il valore di pseudo FF garantisce le grandi potenzialità del dispositivo realizzato con i film sottili di silicio messi a punto. Il FF della cella presenta, invece, un valore più basso rispetto a quello ottenibile nelle migliori condizioni, a causa del limitato spessore della metallizzazione che, realizzata per evaporazione termica, non può superare i 2 micron. Viceversa per ridurre le perdite resistive sarebbero necessari almeno 10 micron di spessore. Si può quindi affermare che il lavoro svolto sullo sviluppo di film più trasparenti a base di a-SiO<sub>x</sub>:H e di (p) a-SiC:H da utilizzare rispettivamente come strati passivanti e trasportatori di lacune ha consentito di mettere a punto materiali che si sono dimostrati idonei per realizzare

dispositivi di buone prestazioni e che, quindi, potrebbero essere trasferiti all'industria per migliorare le attuali efficienze delle celle solari SHJ.

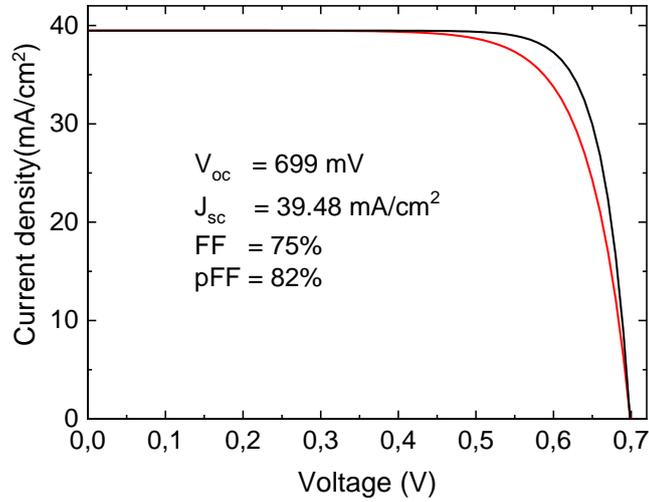


Figura 27. Caratteristica JV ottenuta mediante SunsVoc – pseudo curva JV (curva nera) e sotto simulatore solare (curva rossa) di una cella SHJ realizzata combinando (p) a-Si:H/(i) a-SiO<sub>x</sub>H sulla parte frontale del dispositivo.

## 2.6 Installazione di un sistema PECVD nei laboratori del Centro ENEA di Portici

Nell'ambito del progetto era stata prevista l'acquisizione di un impianto di deposizione di film sottili a base di silicio operante con tecnologia PECVD. L'applicazione cui è destinato tale impianto consiste principalmente nella realizzazione di celle fotovoltaiche ad alta efficienza a struttura di eterogiunzione in silicio (Silicon Hetero Junction, SHJ). Tale sistema è destinato a sostituire l'attuale impianto disponibile nel centro Enea di Portici che risulta obsoleto e che non permette la sperimentazione su dispositivi fotovoltaici con dimensioni maggiori di 10x10 cm<sup>2</sup>. Dopo varie indagini di mercato è stato individuato un impianto disegnato specificamente per tale applicazione, basato su di un innovativo design che permette di ottenere risultati eccellenti sia in termini di uniformità di spessore di film ultrasottili in silicio sia in termini di riproducibilità di processi di deposizione, dove l'uniformità e la riproducibilità sono elementi chiave per ottenere celle ad alta efficienza. L'impianto scelto è il modello OCTOPUS II prodotto dalla ditta svizzera INDEOtec.

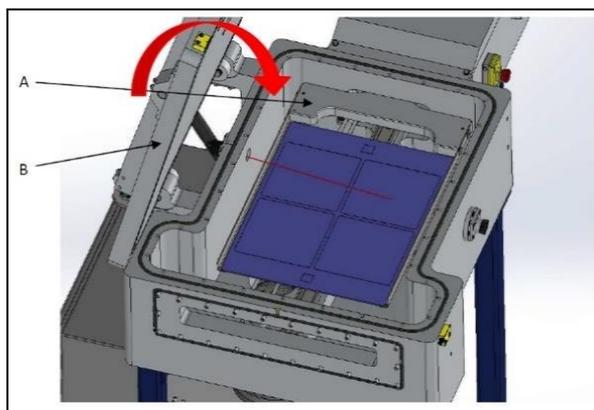
### 2.6.1 Descrizione del sistema PECVD

Il sistema individuato è composto da un singolo reattore nel quale si operano processi di deposizione di film in silicio, sia intrinseci che drogati, e da una stazione di carico/scarico campioni (Load Lock, LL) isolata dal reattore da una valvola per alto vuoto. La fase di plasma dei vari gas di processo inviati nel reattore viene innescata e sostenuta da un segnale a frequenza industriale standard di 13.56 MHz, applicato ad un innovativo catodo il cui design (proprietario INDEOtec) consente di ottenere una notevole stabilità del plasma stesso nonché un'eccellente uniformità di spessore dei film depositati. Il portacampioni viene trasferito dalla camera LL nel reattore mediante un braccio meccanico che lo alloggia sulla superficie orizzontale dell'anodo, parallela al catodo. Il processo di deposizione prevede che l'anodo sia spostato in alto fino ad una distanza di circa 1 cm dal catodo, dove la geometria dei due elettrodi determina un volume in cui è confinata la fase di plasma, evitando in tal modo che il plasma interessi le pareti della camera. In sostanza il reattore è composto da una scatola in una scatola ("box in box"), una struttura innovativa che consente di contenere in modo ottimale le eventuali contaminazioni, come dettagliato più avanti, e quindi incidendo in maniera decisa sulla riproducibilità di un processo a parità di condizioni. Il sistema è inoltre potenzialmente implementabile in una differente configurazione degli elettrodi che consente di processare entrambe le superfici di un wafer in c-Si senza necessità di ruotare il campione (tecnologia MIRROR, INDEOtec). In figura 28 è riportata l'immagine del sistema locato in clean room (classe 100) del centro Enea di Portici, dove a destra e sinistra sono individuabili rispettivamente le camere LL e CH. Entrambe le camere sono individualmente connesse ad un sistema di pompaggio per alto vuoto per poter controllare al meglio sia la purezza delle specie chimiche sviluppate nel reattore sia il contenimento di eventuali contaminanti introdotti nell'apertura della LL per il carico/scarico di un campione.



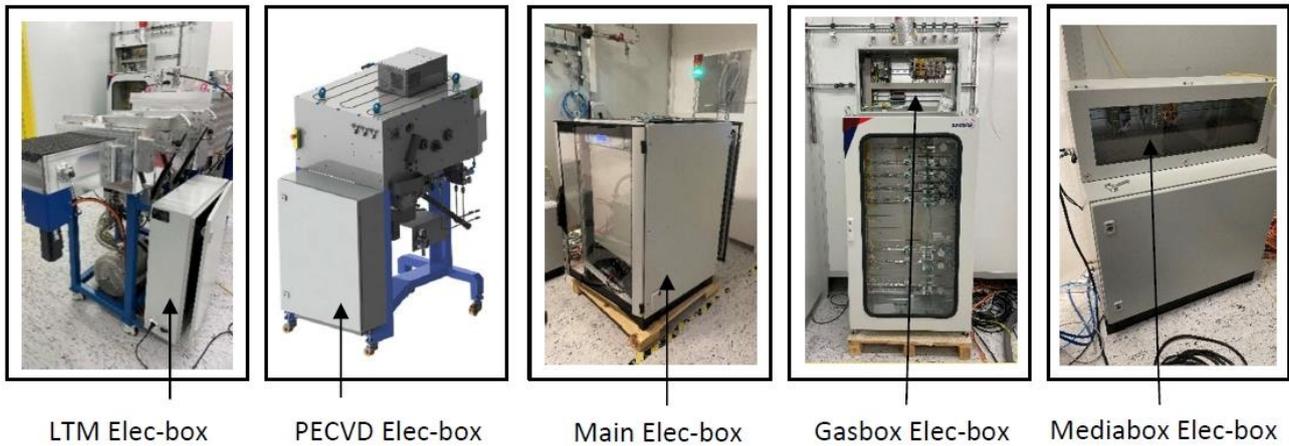
Figura 28. Sistema OCTOPUS II installato nel centro Enea di Portici

Le camere sono entrambe in alluminio, realizzate per scavo da un unico blocco in modo da non presentare saldature al loro interno. L'alluminio permette inoltre di poter ripulire periodicamente l'interno del reattore attraverso un particolare processo di rimozione operato da plasma in gas a base di fluoro (processo di etching in  $NF_3$ ). Il trasferimento dalla camera LL al reattore avviene sotto vuoto tramite un braccio meccanico sul quale si colloca un portacampioni, opportunamente disegnato per alloggiare i campioni previsti per la sperimentazione, di dimensioni totali  $35 \times 45 \text{ cm}^2$ . In figura 29 è schematizzata la camera di LL ed un portacampioni, alloggiato sul braccio meccanico, disegnato per allocare quattro wafer di silicio di tipo M2.



**Figura 29. Camera di Load Lock e portacampioni**

La presenza o meno di un portacampioni in ciascuna camera è monitorata da un sensore laser. Il funzionamento del sistema è gestito e controllato da PLC (Programmable Logic Controller), interfacciati ad un personal computer mediante un opportuno software per la gestione da parte di un operatore. Il sistema di PLC include una parte dedicata alla sicurezza, sia per l'integrità di un operatore sia per evitare seri danni al sistema stesso. L'hardware dedicato alla sicurezza non può essere forzato e consiste principalmente di vari interlock che agiscono sull'attivazione o meno di componenti critiche, quali ad esempio le valvole di intercettazione di gas tecnici, i generatori di potenza etc. Il sistema include inoltre varie componenti che monitorano continuamente la sicurezza, quali sensori di pressione (pressure switch), sensori di flusso per liquido refrigerante etc. L'operatore controlla e gestisce il sistema tramite un'interfaccia grafica (GUI, Graphic User Interface), in comunicazione con i PLC, strutturata a vari livelli di intervento ciascuno dei quali può permettere o meno determinate operazioni in funzione del grado di preparazione dell'operatore, evitando in tal modo eventuali operazioni errate che possano minare l'integrità del sistema e dell'operatore stesso. In aggiunta agli interlock di base, stabiliti dal costruttore, è possibile utilizzare alcune porte IN/OUT come ulteriori interlock per incrementare il livello di sicurezza: un segnale ad esempio di allarme gas, proveniente da opportuni sensori collocati in prossimità dell'impianto, può quindi essere interfacciato al sistema per attivare azioni specifiche quali la chiusura di valvole di gas o lo spegnimento di generatori di potenza. Il sistema è composto da vari altri moduli individuati in specifici armadietti (box): alimentazione generale, distribuzione e controllo gas di processo (Gasbox) e distribuzione gas inerti di servizio (aria compressa ed azoto, Mediabox). I Gasbox e Mediabox includono una parte di gestione elettrica (Elec-box) così come per il reattore e la camera LL, come illustrato in figura 30.



**Figura 30. Moduli elettrici**

Il Main Elec-box contiene le seguenti componenti:

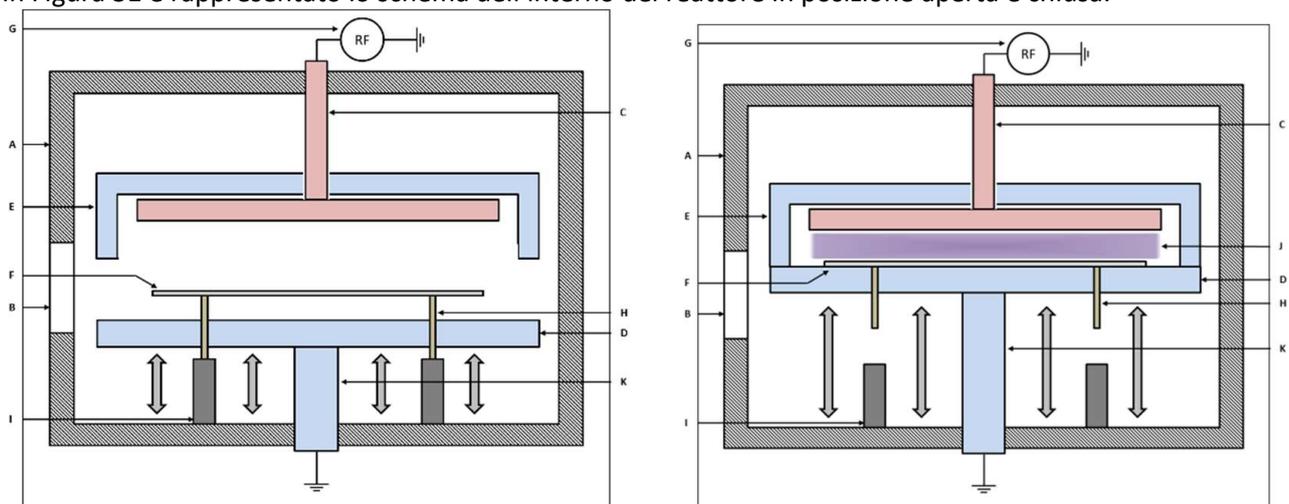
- PLC
- Computer principale
- Alimentazione 24 V DC
- Interruttori, fusibili e relay
- Circuitistica per la sicurezza e porte I/O
- Porte I/O analogiche e digitali
- Generatore RF

Gli altri Elec-box contengono sostanzialmente:

- PLC coupler
- Alimentazione 24 V DC
- Interruttori, fusibili e relay
- Circuitistica per la sicurezza e porte I/O
- Porte I/O analogiche e digitali

### Principio di funzionamento

In Figura 31 è rappresentato lo schema dell'interno del reattore in posizione aperta e chiusa.

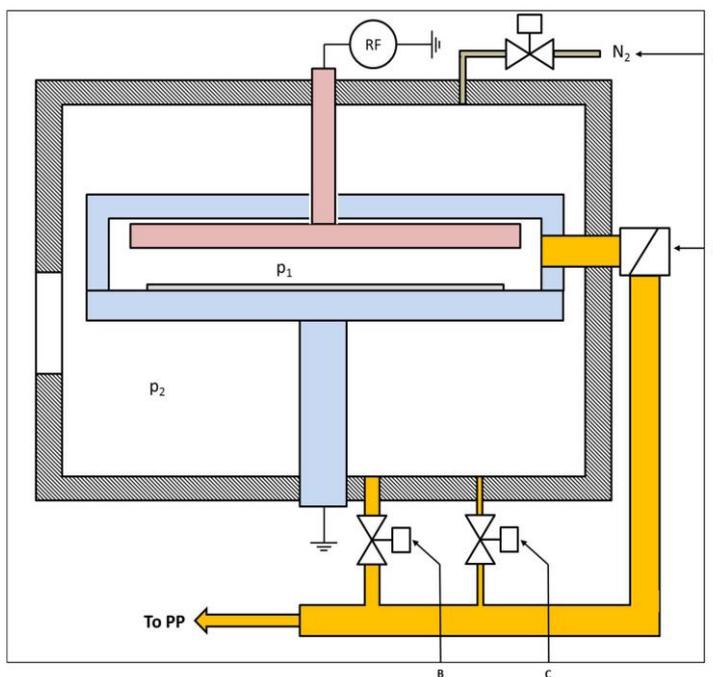


**Figura 31. Schema del reattore in posizione aperta (a) e chiusa (b).**

Le varie parti individuate nella figura si riferiscono a:

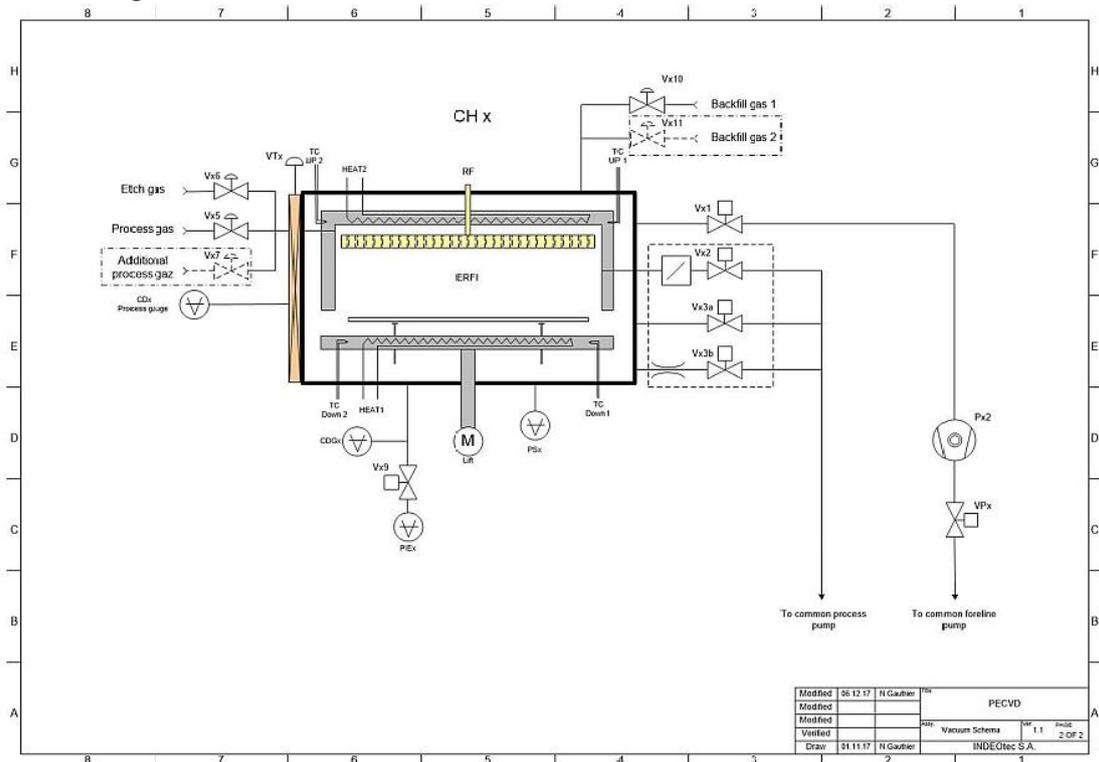
- A. Esterno della camera in alluminio
- B. Apertura per l'inserimento del portacampioni
- C. Catodo
- D. Anodo collegato a massa
- E. Cornice superiore collegata a massa
- F. Portacampioni
- G. Generatore RF
- H. Pin ceramico
- I. Supporto per pin
- J. Volume di plasma
- K. Meccanismo per sollevamento anodo

In figura 31a il reattore è in posizione aperta ed il portacampioni (F) è alloggiato sull'estremità dei pin ceramici (H). In questa condizione il braccio automatico può caricare o scaricare il portacampioni dal reattore attraverso l'apertura (B), quest'ultima controllata da una valvola a serranda (gate valve). Dopo aver caricato il portacampioni la valvola gate si chiude e l'anodo (D) viene sollevato tramite un apposito meccanismo (K) fino alla cornice superiore (E), come schematizzato in figura 31b. Il sistema può quindi inviare i gas di processo nel volume interno (J) nel quale si innesca la fase di plasma grazie al segnale RF proveniente dal generatore (G) applicato al catodo (C). Quest'ultimo è strutturato con una superficie forata dove le dimensioni dei buchi e la geometria della loro distribuzione è ottimizzata per garantire un'eccellente distribuzione dei gas nella zona del plasma, che a sua volta si ripercuote sull'uniformità di spessore dei film depositati. Sia la cornice (E) che l'anodo (D) sono riscaldati alla stessa temperatura rendendo in tal modo il reattore come una scatola isotermica. Il reattore è anch'esso realizzato in alluminio che consente una massima temperatura continua di 280 °C. Quando il reattore è chiuso si stabilisce una pressione differenziale tra il suo interno ed il resto della camera (figura 32), dove il pompaggio dei gas di processo è ad opera di una pompa di tipo roots (PP), strutturata per aspirare grossi flussi attraverso una valvola farfalla (A). Tale valvola è ad apertura variabile ed è controllata dal sistema in modo da regolare continuamente la pressione di processo ( $p_1$ ). Il pompaggio del volume esterno avviene tramite valvole su linee ad alta e bassa conduttanza (risp. B e C in figura 32) che permettono un controllo discreto della pressione nel volume esterno ( $p_2$ ).



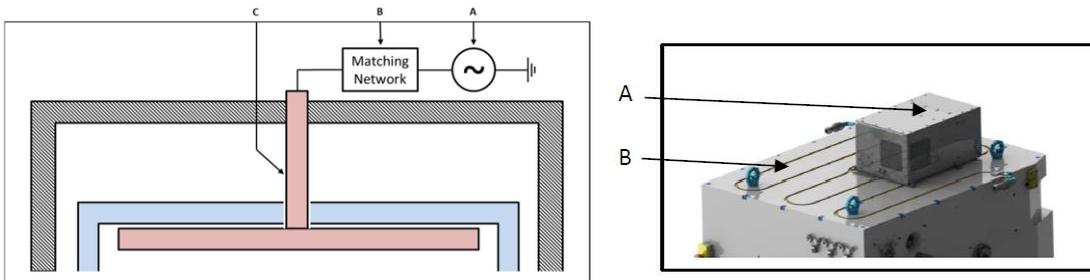
**Figura 32. Pressione differenziale nel reattore: A -Valvola a farfalla, B -Valvola per pompaggio volume esterno (alta conduttanza), C- Valvola per pompaggio volume esterno (bassa conduttanza), D - Ingresso azoto**

Durante un processo di deposizione risulterà  $p_2 < p_1$  in quanto solo l'interno del reattore è alimentato da gas e tale condizione garantisce che la fase di plasma non si inneschi nel volume esterno, ma soprattutto permette di evitare contaminazioni da elementi eventualmente presenti nel volume esterno. Viceversa, quando si attua un processo di pulizia del reattore (etching), tipicamente mediante plasma in trifluoruro di azoto ( $\text{NF}_3$ ), è preferibile operare in condizione  $p_2 > p_1$ . Tale condizione si ottiene immettendo un gas inerte (azoto) attraverso un'opportuna valvola (D) e regolando il flusso in modo da ottenere una pressione  $p_2$  leggermente superiore a  $p_1$ , aspirando il gas tramite la linea a bassa conduttanza (C): in questa configurazione si evita che le sostanze rimosse dal processo di etching possano condensare sulle pareti più fredde del volume esterno e quindi eventualmente contaminare il successivo processo di deposizione. Le varie connessioni di afflusso e deflusso dei gas, il sistema di pompaggio e le varie valvole di intercettazione del reattore sono schematizzate in figura 33.



**Figura 33. Schema di pompaggio ed afflusso gas della camera di reazione**

La fase di plasma all'interno del reattore durante un processo di deposizione è innescata e sostenuta da un segnale a 13.56 MHz proveniente da un generatore di radiofrequenza (RF) a stato solido, con impedenza di uscita di 50 Ohm, locato nel main elec-box. Il massimo trasferimento di potenza si ottiene quando il carico del generatore è determinato da una resistenza reale di 50 Ohm. L'impedenza del reattore in fase di plasma è complessa e varia da processo a processo ed è quindi necessario un adattatore di impedenza, cosiddetto matching network, locato tra l'uscita del generatore RF ed il catodo, come mostrato schematizzato in Fig.9 e mostrato in Fig.10.



**Figura 34. (sinistra) Schema della posizione del matching network, (destra) A) Matching network, B) Camera di reazione.**

Il matching network è sostanzialmente composto da due capacità variabili il cui valore viene continuamente controllato e ottimizzato in maniera automatica durante un processo di deposizione.

**Gestione e controllo: sistema e processi**

La gestione del sistema è affidata ad un pannello interattivo (sinottico) come visualizzato in figura 35. Il sinottico è strutturato in aree dedicate: gas tecnici, segnale RF, gestione delle camere etc., con sotto menù accessibili per ulteriori settaggi e controlli. L’accesso al software è subordinato all’utilizzo di credenziali (utente, password) strutturate con differenti livelli di accesso. La barra superiore permette di accedere ad un'altra schermata nella quale sono riportati sia vari messaggi (eventi, errori etc.) sia un ulteriore box che permette la gestione dei gas di servizio, del controllo dei motori (movimento del braccio meccanico e dell’anodo) ed infine dell’attivazione dei riscaldatori. Tutti gli eventi relativi al sistema ed i parametri di processo sono continuamente monitorati e salvati in opportuni files, accessibili tramite un software dedicato che ne consente la visualizzazione grafica in funzione del tempo, utile strumento per un’analisi a posteriori di un processo.

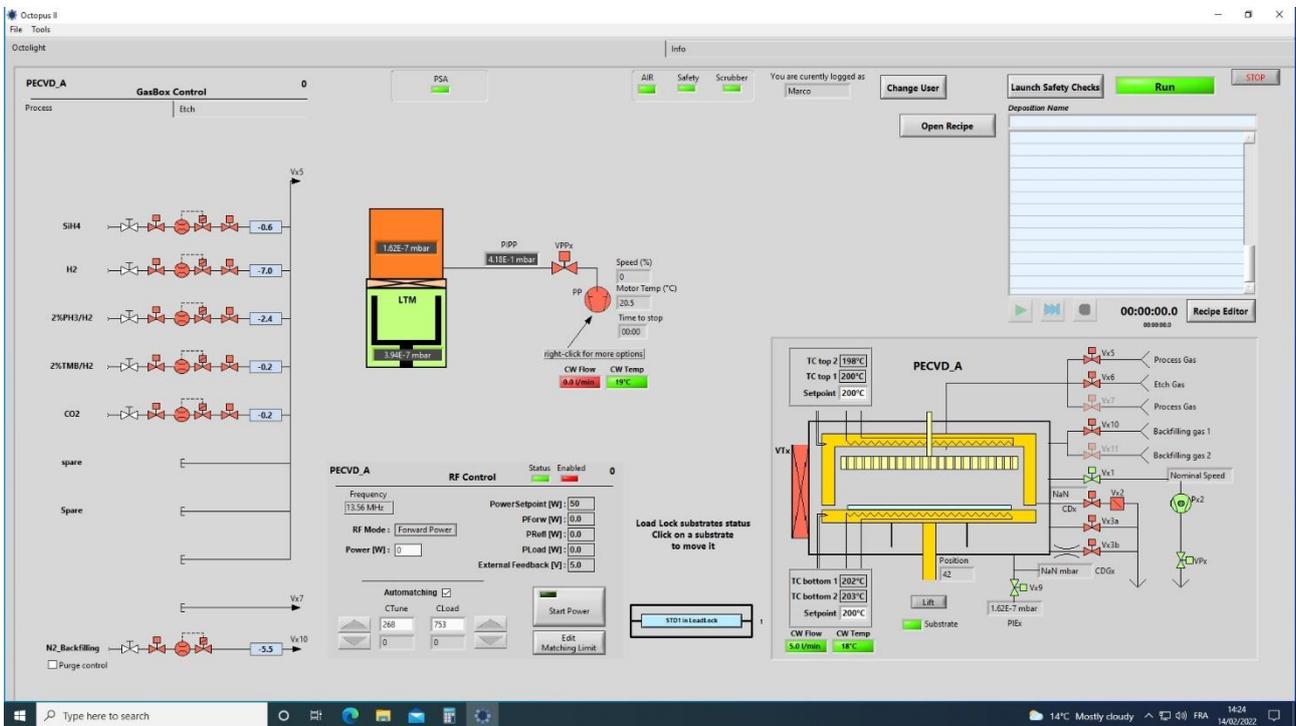
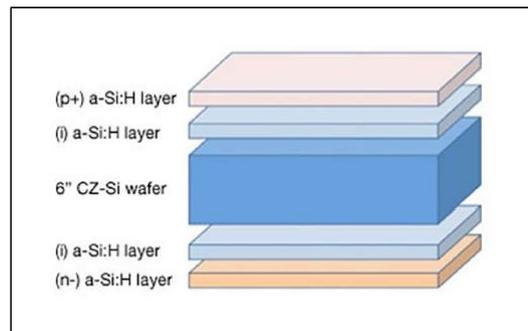


Figura 35. Pannello di gestione e controllo del sistema

Il sistema è asservito da vari gas tecnici per i processi di deposizione di film a base di silicio e per la pulizia della camera e portacampioni. In particolare il silano (SiH<sub>4</sub>) e l’idrogeno (H<sub>2</sub>) servono per la deposizione dei film a base di silicio (intrinseci e drogati); aggiungendo il trimetilboro (B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) e la fosfina (PH<sub>3</sub>) si ottengono rispettivamente film drogati di tipo “p” e di tipo “n”. Un processo di deposizione per la realizzazione di una struttura ad eterogiunzione (vedi figura 36) prevede la deposizione di una prima coppia di layer “i-p” (stack i-p, intrinseco-drogato p) su di una faccia di un wafer di silicio cristallino, lo scarico del campione e la rotazione del wafer per la successiva deposizione di uno stack i-n.



**Figura 36. Struttura di precursore di cella fotovoltaica ad eterogiunzione in silicio**

Dopo la deposizione dello stack i-p viene effettuata una decontaminazione del reattore mediante un plasma a base di  $\text{CO}_2$  che permette di rimuovere il boro dalle pareti del reattore stesso. A valle della realizzazione dello stack finale i-n, si effettua un processo di etching a base di trifluoruro di azoto ( $\text{NF}_3$ ) che rimuove tutto ciò che è stato depositato a base di silicio ed un susseguente processo di deposizione di silicio amorfo (a-Si:H) per la cosiddetta passivazione del reattore: questa operazione permette di decontaminare e quindi ripristinare la camera di reazione per il successivo processo. La pressione di processo è funzione del flusso dei gas in ingresso e della capacità di evacuazione della pompa di processo, e viene gestita e controllata da una valvola ad apertura variabile (throttle valve) che in tempo reale mantiene la pressione voluta. La temperatura di processo, determinata dagli elementi riscaldanti posti nell'anodo e nel catodo, viene stabilita a priori e continuamente monitorata grazie a quattro termocoppie opportunamente posizionate nel reattore. Valori tipici per il sistema Octopus II di temperatura e pressione di processo sono rispettivamente intorno a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  e qualche mbar. Il controllo automatico di un processo di deposizione avviene tramite una sequenza di comandi, strutturata in un opportuno file editabile, denominato comunemente "ricetta". In particolare si possono settare i parametri di un processo di deposizione (tipi di gas, flussi, pressione, potenza RF, tempo), la movimentazione del portacampioni ed eventuali valori di soglia per un corretto funzionamento del sistema grazie ad una serie di comandi presenti nel software di gestione. Il tempo di deposizione stabilisce lo spessore voluto del film in funzione del tasso di crescita, quest'ultimo valutato precedentemente mediante layer depositati ad hoc su cSi e/o vetro. Il sistema gestisce il tempo di deposizione grazie ad un sensore in fibra ottica che rivela la presenza del bagliore nel reattore e quindi l'istante iniziale del periodo temporale programmato.

### 2.6.2 Installazione, collaudo e primi risultati

Il contratto stipulato con la ditta INDEOTec per la fornitura del sistema in oggetto prevedeva un test di accettazione da effettuarsi sia presso la ditta presso Neuchatel (CH) sia a valle dell'installazione presso il centro Enea di Portici. Il test permette di verificare al contempo la correttezza dei parametri di sistema e la prestazione in termini di qualità di processo di deposizione di film a base di silicio. È stata condotta quindi una ispezione iniziale della configurazione del sistema, presso le officine della ditta in giugno 2021, dedicando particolare attenzione ad alcuni parametri specifici, quali la pressione di vuoto spinto ( $< 5 \times 10^{-6}$  mbar) in entrambe le camere, la temperatura di processo, la potenza massima del generatore di segnale RF, la tipologia dei controllori di flusso dei gas tecnici e la loro portata massima ed altri aspetti minori. Sono stati quindi visionati i portacampioni disegnati ad hoc per poter alloggiare wafer di cSi: 12 posizioni per wafer di diametro da 4", 4 posizioni per wafer quadrati di tipo M2 ( $156 \times 156\text{ cm}^2$ ) e 12 posizioni per vetri quadrati di lato 1 cm. È stata infine verificata la funzionalità dei vari interlock dedicati alla sicurezza mediante opportune simulazioni reali. Tutti gli aspetti su citati hanno presentato caratteristiche conformi a quanto atteso. Il test sulla qualità del processo di deposizione è stato articolato in più fasi mediante crescita di singoli layer in a-Si:H e stack intrinseco/drogato sia su wafer testurizzato che su vetro. In particolare è stata valutata l'uniformità di spessore sull'intera superficie di un singolo layer in silicio amorfo (100 nm) depositato sui supporti (wafer e/o vetro) locati ad hoc sul portacampioni, sia per una singola deposizione sia in termini di

ripetibilità con più deposizioni ripetute (run-to-run). Lo spessore dei film è stato valutato otticamente mediante ellissometria o riflettometria risultando in un'uniformità entro i parametri soglia stabiliti. Il test è quindi proseguito per la valutazione delle prestazioni di un precursore di una cella SHJ strutturata come schematizzato in figura 36. La struttura è stata realizzata su wafer testurizzati di tipo n con geometria M2 (resistività  $2 \Omega \cdot \text{cm}$ ), forniti dalla INDEOTec, le cui superfici sono state precedentemente trattate con soluzione di acido fluoridrico per la rimozione dello strato di ossido di silicio nativo. Si è proceduto quindi alla deposizione in sequenza degli stack i-p ed i-n con uno spessore complessivo atteso per ogni stack che si attesta intorno a 25 nm. La caratterizzazione dei campioni ottenuti ha riguardato in primis la valutazione degli spessori ottenuti e delle rispettive uniformità, sia sull'intera superficie dei wafer sia sulla ripetibilità run-to-run. Il risultato ottenuto è conforme alle aspettative. Le prestazioni in termini di precursore di cella ad eterogiunzione sono state valutate mediante tecnica Quasi Steady State Photo-Conductance Decay (QSSPCD) (WCT-120, Sinton Consulting), dove tale metodo consente di ottenere sia informazioni sul grado di passivazione delle superfici del wafer attuate dallo strato intrinseco, sia una valutazione della tensione a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) e del Fill Factor (FF) al netto dei contatti elettrici di una cella fotovoltaica. Il grado di passivazione viene valutato attraverso il tempo di vita media dei portatori minoritari generati otticamente in maniera opportuna (lifetime effettivo,  $\tau_{eff}$ ) in funzione della densità dei portatori fotogenerati. Il lifetime è risultato nel range 1.5 - 2 ms per oltre 10 campioni realizzati, valore più che accettabile, per una convenzionale densità di portatori minoritari pari a  $5 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ . In figura 37 è mostrato l'andamento del lifetime misurato su uno dei campioni realizzati da cui si evince che  $\tau_{eff}$  è circa 2ms per una concentrazione di portatori fotogenerati pari a  $5 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ . Dalla stessa misura è possibile estrarre i su citati parametri di cella potenzialmente ottenibili, cosiddetti  $iV_{oc}$  e  $iFF$  dove "i" sta per "implied". I risultati ottenuti sono più che soddisfacenti in quanto si è ottenuto mediamente una tensione  $iV_{oc}$  intorno a 740 mV ed un  $FF > 84\%$ .

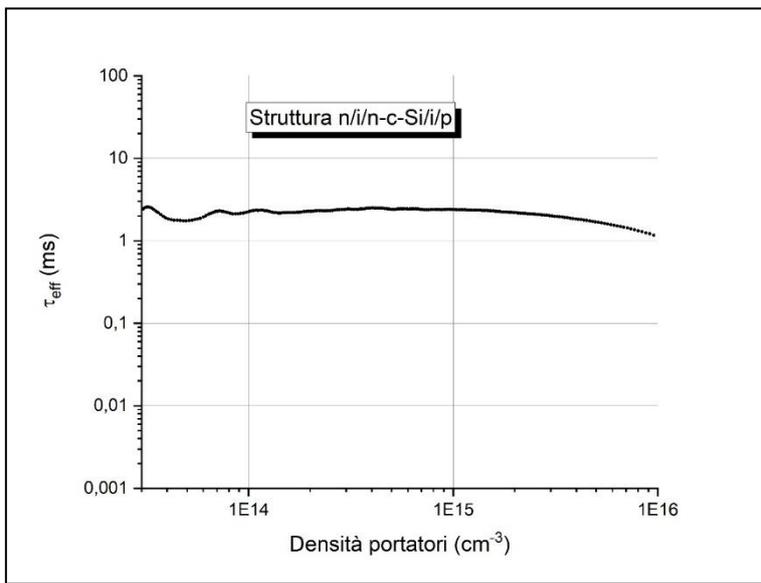
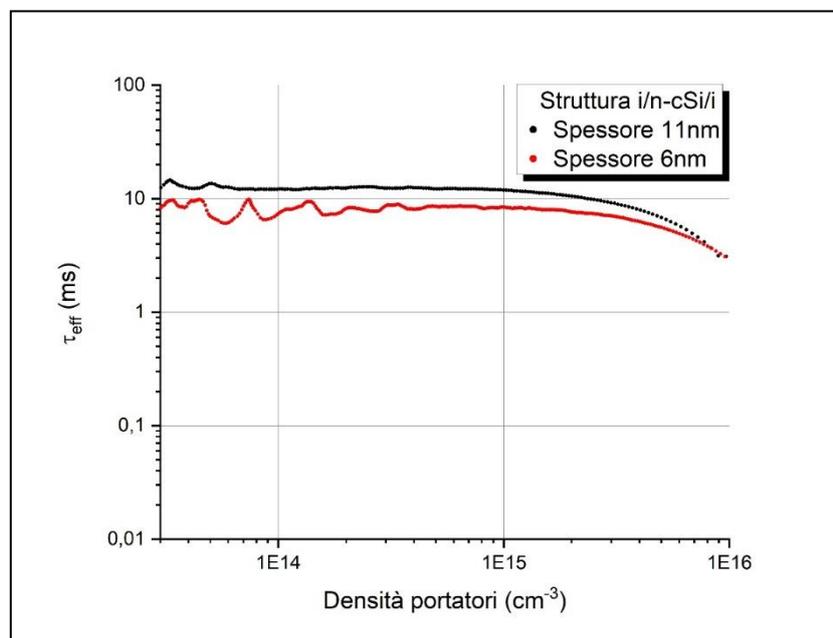


Figura 37. Lifetime effettivo di un precursore di cella ad eterogiunzione su wafer testurizzato.

Già nel mese di aprile 2021 erano iniziati i lavori nel centro Enea di Portici volti ad allestire le varie utenze richieste per l'installazione del sistema, quali l'allacciamento alla sorgente di alimentazione elettrica, l'allestimento delle varie linee di gas tecnici e di servizio, la fornitura di acqua di raffreddamento a temperatura controllata e varie. L'installazione nel centro Enea di Portici è iniziata nel mese di luglio e si è conclusa a metà settembre con il collaudo finale dell'impianto che ha avuto esito positivo. In particolare è stato condotto un secondo test di accettazione nelle stesse modalità descritte precedentemente ed al contempo è stato fornito il training per gli operatori. Il test ha prodotto risultati del tutto simili a quelli ottenuti in precedenza per la prima accettazione.

La sperimentazione nell'ambito del progetto prevede la realizzazione di dispositivi SHJ basati su wafer in cSi di tipo flat. A valle del collaudo del sistema si è quindi cominciato a sperimentare sulla passivazione di wafer flat in c-Si di tipo n depositando sottili layer di a-Si:H intrinseco, muovendosi come punto di partenza dalla ricetta di deposizione utilizzata per i test di accettazione. Tale ricetta è ottimizzata per la deposizione su wafer testurizzati che principalmente comporta un diverso tasso di crescita su wafer flat, a parità di parametri di processo, e si è quindi proceduto alla valutazione del tasso di crescita, con campioni realizzati ad hoc su c-Si e su vetro, attraverso misure ellissometriche che permettono anche di ricavare le proprietà ottiche del materiale. La passivazione prevede la crescita in sequenza di due layer ultrasottili a base di silicio: il primo, di spessore intorno a 2nm, è strutturato morfologicamente come silicio amorfo caratterizzato da una gap energetica ( $\sim 1.7$  eV) maggiore di quella del c-Si ( $\sim 1.1$  eV) ed ha il compito di saturare i legami insaturi presenti sulla superficie del cSi, azione favorita dalla presenza di una giunzione di tipo a-Si:H/c-Si generata dalle due differenti gap energetiche. Il secondo layer, di spessore intorno a 4 nm, è depositato in condizioni di alta diluizione di idrogeno, in modo da ottenere una buona passivazione complessiva, favorendo anche la crescita successiva dei film drogati con le appropriate caratteristiche optoelettroniche. La misura di  $\tau_{eff}$  su diversi campioni, realizzati con differenti spessori dei due layer in silicio, ha evidenziato ottime prestazioni, come si evince ad esempio dal grafico di figura 38.



**Figura 38. Lifetime effettivo di wafer flat passivati con layer di a-Si:H a differente spessore**

La passivazione ottenuta con spessore totale dei due layer pari a 6 nm comporta un lifetime superiore ad 8 ms nella parte piatta della curva, risultato più che soddisfacente. Uno spessore maggiore comporta tipicamente un lifetime maggiore, come si vede dalla curva nera di figura 38, ma risulta meno funzionale per una cella SHJ in quanto introduce una maggiore resistenza serie del dispositivo e quindi una minore efficienza di conversione.

In conclusione si può affermare che i laboratori ENEA sono stati implementati mediante l'installazione di un innovativo sistema di deposizione PECVD che consente di depositare film sottili di silicio su wafer di c-Si di dimensioni pari a quelli utilizzati dall'industria. Inoltre, il sistema è specificamente disegnato per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici ad eterogiunzione di Si ed è potenzialmente implementabile con tecnologia proprietaria MIRROR che consente la crescita dei film su entrambe le superfici di un wafer di silicio cristallino senza ruotarlo. I risultati ottenuti dai test di accettazione del sistema sono conformi a quanto atteso, evidenziando al contempo delle ottime prestazioni di precursori di celle fotovoltaiche SHJ. I primi risultati ottenuti su wafer di tipo flat in termini di passivazione sono eccellenti.

### 3 Conclusioni

Questo report descrive le attività svolte sulla definizione di materiali e processi per lo sviluppo di celle solari ad eterogiunzione di silicio di nuova generazione. In particolare per quanto riguarda gli ossidi trasparenti e conduttori si è lavorato allo sviluppo di film di IWO caratterizzati da elevata trasparenza e buone proprietà elettriche e si è lavorato su film di ITO, valutando la possibilità di ridurre gli spessori utilizzati nelle celle e di ridurre la potenza di sputtering per la deposizione di film di ITO per individuare regimi soft adatti per varie tipologie di celle sviluppate nel progetto. L'utilizzo di un film di ITO sottile (con spessore ridotto di 4 volte rispetto allo standard) è promettente in quanto accanto alla riduzione del consumo di indio, ha consentito, quando accoppiato con un film ARC, di migliorare le prestazioni ottiche del dispositivo. I film di ITO depositati a bassa potenza consentono di migliorare le prestazioni ottiche della cella, grazie alle proprietà del materiale, garantendo al contempo le stesse performance in termini elettrici. Si è lavorato allo sviluppo di processi di stampa serigrafica dei contatti metallici, utilizzando una pasta di argento che possa essere conservata a temperatura ambiente (quella attualmente utilizzata dall'industria va tenuta in freezer), ma i primi test di saldabilità non hanno dato esito positivo.

Sono state realizzate celle solari SHJ "dopant free", realizzate cioè con trasportatori di carica differenti dai film sottili di Si drogati. Le celle, realizzate con film di LiF/Al e MoO<sub>x</sub> come trasportatori rispettivamente di elettroni e lacune, hanno mostrato prestazioni molto promettenti in termini ottici, mentre l'efficienza complessiva è limitata solamente da valori di Voc più bassi di quelli usuali.

Sono stati, inoltre, inseriti nella parte frontale della cella SHJ due materiali altamente trasparenti, l'a-SiO<sub>x</sub>:H e il (p) a-SiC:H, che, utilizzati rispettivamente come strato passivante e trasportatore di lacune, hanno consentito di ottenere correnti di poco inferiori a 40 mA/cm<sup>2</sup> con efficienze di dispositivo che possono superare il valore del 22% una volta ottimizzati i processi di metallizzazione.

Infine, nei laboratori dell'ENEA di Portici, è stato installato un nuovo sistema per la deposizione PECVD di film sottili di silicio che consente di depositare su wafer di c-Si di dimensioni pari a quelle utilizzate dall'industria ed è disegnato per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici ad eterogiunzione di Si. Con tale sistema sono stati realizzati degli strati passivanti su wafer di c-Si flat e dei precursori di celle di eccellente qualità (implied Voc > 730 mV).

### 4 Riferimenti bibliografici

1. 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.
2. Kunta Yoshikawa\*, Hayato Kawasaki, Wataru Yoshida, Toru Irie, Katsunori Konishi, Kunihiro Nakano, Toshihiko Uto, Daisuke Adachi, Masanori Kanematsu, Hisashi Uzu and Kenji Yamamoto, Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%, *NATURE ENERGY* 2, 17032 (2017).
3. <https://www.oxfordpv.com/news/oxford-pv-hits-new-world-record-solar-cell>
4. H. Fujiwara and M. Kondo, "Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO:Ga and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn studied by spectroscopic ellipsometry: Analysis of free-carrier and band-edge absorption," *Phys. Rev. B*, vol. 71, pp. 075109–1–075109-10, Feb. 2005.
5. S. Calnan and A. N. Tiwari, "High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 1839–1849, Jan. 2010.
6. Z. C. Holman M. Filipic, A. Descoedres, S. De Wolf, F. Smole, M. Topic, and C. Ballif, "Infrared light management in high-efficiency silicon heterojunction and rear-passivated solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, pp. 013107–1–013107-13, Jan. 2013.

7. K. M. Yu *et al.*, "Ideal transparent conductors for full spectrum photovoltaics," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, pp. 123505–1–123505-5, Jun. 2012.
8. Addonizio, E. Bobeico, M. Della Noce, L. Fusco, L. Lancellotti, C. Malerba, P. Mangiapane, L. Martini, F. Menchini, L. V. Mercaldo, E. Salza, L. Serenelli, G. Stracci, I. Usatii, L. Verdoliva, M. Tucci, P. Delli Veneri, Sviluppo di processi e materiali innovativi per celle ad eterogiunzione di silicio, Report RdS\_PTR\_2020\_231.
9. X. Li, Q. Zhang, W. Miao, L. Huang, Z. Zhang, "Transparent conductive oxide thin films of tungsten-doped indium oxide", *Thin Solid Films* 515 (2006) 2471–2474
10. L. V. Mercaldo, Eugenia Bobeico, Iurie Usatii, Marco Della Noce, Laura Lancellotti, Luca Serenelli, Massimo Izzi, Mario Tucci, Paola 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.
11. Lancellotti L, Bobeico E, Della Noce M, et al. Graphene as non conventional transparent conductive electrode in silicon heterojunctionsolar cells. *ApplSurfSci.* 2020;525:146443. doi:10.1016/j.apsusc.2020.146443
12. Li S, Pomaska M, Lambertz A, et al. Transparent-conductive-oxide-free front contacts for high-efficiency silicon heterojunctionsolar cells. *Joule.* 2021;5(6):1535-1547. doi:10.1016/j.joule.2021.04.004
13. Can Han, Rudi Santbergen, Max van Duffelen, Paul Procel, Yifeng Zhao, Guangtao Yang, Xiaodan Zhang, Miro Zeman, Luana Mazzarella, Olindo Isabella, Towards bifacial silicon heterojunction solar cells with reduced TCO use, *Prog Photovolt Res Appl.*2022;1–13, <https://doi.org/10.1002/pip.3550>
14. B. Demareux, S. De Wolf, A. Descoedres, Z.C. Holman, C. Ballif, Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide over-layer sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 171604.
15. M. M. Hilali, "Understanding and Development of Manufacturable Screen Printed Contacts on High sheet resistance emitters for low-cost silicon solar cells", Ph.D thesis, Georgia Institute of Technology, pp.32-37, August 2005
16. L. Serenelli, M. Tucci, M. Izzi et.al, "Sviluppo di strati sottili di ossido trasparente e conduttivo e metallizzazioni per applicazione alle celle ad eterogiunzione silicio amorfo/silicio cristallino", Report RdS/2014/006
17. M. Miliciani, L. Serenelli, M. Izzi, M. Tucci, "Thermosetting/Thermosettable One Component Tandem Designed for Photovoltaic Applications", 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris 2013, pp. 1894 – 1898
18. L. Serenelli, M. Izzi, R. Chierchia, et.al "Screen printing a bassa temperatura di sintering e a bassa resistività specifica di contatto sia su ITO che su AZO", Report RdS/2013/007
19. Shravan K. Chunduri, Michael Schmela "Heterojunction Solar Technology", 2020 edition, Technical report, TaiyangNews Dec 2020.
20. L. Serenelli, L. Martini, L. Imbimbo, et.al., "Metastability of a-SiO<sub>x</sub>:H thin films for c-Si surface passivation", *Appl. Surf. Sci.* 392 (2017) 430.
21. P. A. Alvi et al. A Study on Anisotropic Etching of (100) silicon in aqueous KOH solution *Int. J. Chem. Sci.:* 6(3), 2008, 1168-1176
22. Wenjie Lin, Julie Dréon, Sihua Zhong, Vincent Paratte, Luca Antognini, Jean Cattin, Zongtao Liu, Zongcun Liang, Pingqi Gao, Hui Shen, Christophe Ballif, and Mathieu Boccard, Dopant-Free Bifacial Silicon Solar Cells, *Sol. RRL* 2021, 5, 2000771

23. J. Bullock, Y. Wan , Z. Xu, S. Essig, M. Hettick, H. Wang, W. Ji, M. Boccard, A. Cuevas, C. Ballif, and A. Javey, Stable Dopant-Free Asymmetric Heterocontact Silicon Solar Cells with Efficiencies above 20% ACS Energy Lett., 2018, 3, 508–513.
24. 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).
25. Luana Mazzarella, Alba Alcañiz, Paul Procel, Eliora Kawa, Yifeng Zhao, Urša Tiringier, Can Han, Guangtao Yang, Peyman Taheri, Miro Zeman, Olindo Isabella, Strategy to mitigate the dipole interfacial states in (i)a-Si:H/ MoOx passivating contacts solar cells, Prog Photovolt Res Appl. 2021,29, 391–400.
26. Julie Dréon , Jean Cattin , Gabriel Christmann, Davi Fébba , Vincent Paratte, Luca Antognini , Wenjie Lin, Sylvain Nicolay , Christophe Ballif , and Mathieu Boccard, Performance Limitations and Analysis of Silicon Heterojunction Solar Cells Using Ultra-Thin MoOx Hole-Selective Contacts, IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS, VOL. 11, NO. 5, SEPTEMBER 2021

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

SHJ : Silicon Hetero-Junction

UV-VIS-NIR: Ultra Violet-Visible-Near Infrared (Ultravioletto-Visibile-Vicino Infrarosso)

TCO: Transparent Conductive Oxide (ossido trasparente e conduttivo)

ITO : In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ossido di indio drogato stagno)

IWO: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:W (ossido di indio drogato con tungsteno)

AZO : ZnO:Al (ossido di zinco drogato alluminio)

FCA : Free Carrier Absorption (Assorbimento da elettroni liberi)

PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition

## 6 Appendice

SCHEDA TECNICA della pasta di argento SOL590utilizzata per i procssi di serigrafia studiati

**SOL590 Series**

SOL590  
>+0.1 %  
Eta gain

efficiency

Patent Pending

LOW TEMPERATURE FRONT-SIDE PASTE

### New Generation Low Temperature Silver

- Outstanding efficiency gain
- Excellent adhesion and solder ability
- Lower paste consumption

As the Mono crystal trend has been established, the efficiency improvement of P-type cell slows down, but the efficiency improvement potential of N-type is large. Among them, HJT (Heterojunction with intrinsic Thinlayer) cell is abstracting the industry to invest in this cell technology due to its high efficiency and high cost reduction potential.

As the industry leader in metallization pastes for crystalline solar cells, HERAEUS has long arranged for scientists to work with institutions to develop screen printable silver paste products for low temperature processing for HJT cell. The Heraeus SOL590 has been developed based on our recent improvement in low curing temperature paste chemistry, combined with the latest breakthrough in silver powder development and organic design which possess faster cure times, higher efficiencies and greater adhesion than commercially available materials.

#### KEY BENEFITS

- Outstanding efficiency gain
- Excellent adhesion and solder ability
- Excellent resistivity values with a low curing temperature
- Lower paste consumption
- Fine-line screen printing for mass production
- Can be stored at room temperature
- Available for ITO and WTO

## HIGHER CELL PERFORMANCE

The SOL590 features a unique silver chemistry, which allows for improved resistivity values resulting in better contact performance. The key is that this paste allows for improved sintering of the silver at low curing temperatures. The SOL590 is perfectly tailored for fine-line printability for screen printing. It can support to print defect-free through a less than 35  $\mu\text{m}$  screen opening in mass production which can result in efficiency gain through reduced optical shading.



Fig1. SOL590 used on HJT frontside

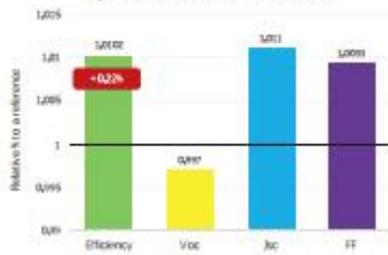


Fig2. SOL590 shows Improved Characteristics

## IMPROVED ON ADHESION

The SOL590 shows after low temperature curing the microstructure of the fired fingers to be a much more densified structure enhancing not only grid resistivity, but also adhesion and solder ability. This enhanced densification gives the paste a stronger internal bonding and moves the failure mechanism of the adhesion to within the paste.

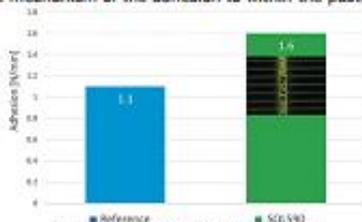


Fig3. Adhesion improvement in SOL590

## TYPICAL PROPERTIES

### Wafer types:

- = HJT
- = OPV

Solid content:  $91.00 \pm 2.0\%$

Fineness of Grind (FOG):

- = 4th scratch:  $12 \mu\text{m}$
- = 50 %:  $8 \mu\text{m}$

Viscosity:

CPE-51 spindle (Brookfield):

50 – 150 kcps at 1 RPM, 25°C

## RECOMMEND PROCESSING GUIDINGS

Printing: 360/16 or 380/14  $\leq$  32um opening

430/13  $\leq$  28um opening

EOM thickness: 12 – 20  $\mu\text{m}$

Curing: Typically cured in a circulated air oven furnace with set points of 180 – 200 °C in 10 – 30 minutes

Storage:

DO NOT REFRIGERATE.

Store in a dry location at 5°C – 25°C. Allow paste to come to room temperature prior to opening. Spatulate well before using.

Room-temp storage

The SOL590 has the important characteristic that it can be kept at room temperature and not degrade over a 6 months period.

EN 015\_2020/01/June www.dielgraph.it

The data given in this brochure are valid for July 2020. Subject to alterations.

<Contact your Application Engineering Team partner for individual advice.

### GERMANY

Heraeus Deutschland  
GmbH & Co. KG  
63450 Hanau  
pv.hde@heraeus.com

### CHINA (SHANGHAI)

Heraeus Materials Technology  
Shanghai Ltd.  
201108 Shanghai  
Phone +86 21 3357 5688  
pv.hmts@heraeus.com

### SINGAPORE

Heraeus Materials Singapore  
Pte. Ltd.  
639335 Singapore  
Phone +65 6571 7888  
pv.hmsl@heraeus.com

Visit us online:  
[www.heraeus-photovoltaics.com](http://www.heraeus-photovoltaics.com)

### JAPAN

Heraeus K.K.  
112-0012 Tokyo  
Phone +81 3 6902 6564  
pv.hkk@heraeus.com

### CHINA (TAIWAN)

Heraeus Materials Technology  
Taiwan Ltd.  
11492 Taipei  
Phone +886 2 2627 1111  
pv.hmtt@heraeus.com

### KOREA

Heraeus Korea Corporation  
16506 Suwon-si (Gyeonggi-do)  
Phone +82 31 270 9428  
pv.hmk@heraeus.com



Follow us on WeChat Follow us on LinkedIn