



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



MINISTERO DELLA
TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Definizione di materiali e architetture per la realizzazione di celle solari tandem perovskite/silicio

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

DEFINIZIONE DI MATERIALI E ARCHITETTURE PER LA REALIZZAZIONE DI CELLE SOLARI TANDEM PEROVSKITE/SILICIO

L. Serenelli², L. V. Mercaldo¹, E. Bobeico¹, A. De Maria¹, M. Della Noce¹, M. Ferrara¹, V. La Ferrara¹, L. Lancellotti¹, G. Rametta¹, G. V. Sannino^{1,4}, A. Romano¹, I. Usatii¹, L. Martini², F. Menchini², E. Nonni³, F. Matteocci³, A. Di Carlo³, M. Tucci², P. Delli Veneri¹

¹ENEA C. R. Portici

²ENEA, C.R. Casaccia

³Università di Roma Tor Vergata - Dipartimento di Ingegneria Elettronica

⁴Università di Napoli "Federico II" – Dipartimento di Chimica

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 1: Fotovoltaico Piano

Linea di attività: LA2.10 Celle solari ad alta efficienza: Definizione di materiali e architetture per la realizzazione di celle tandem perovskite/silicio

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1. INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SVILUPPO DI CELLE TANDEM MONOLITICHE.....	6
2.1.1 Celle tandem monolitiche con wafer c-Si di tipo n e cella in perovskite con architettura di tipo n-i-p.....	6
2.1.1.1 Giunzione tunnel a base di film sottili di silicio per la cella tandem monolitica con cella in perovskite di tipo n-i-p.....	7
2.1.1.2 Strato ricombinante a base di ossido di stagno e indio (ITO) per celle tandem con cella in perovskite di tipo n-i-p.....	12
2.1.2 Celle tandem monolitiche con componente frontale in perovskite di tipo p-i-n e strato ricombinante in ITO	14
2.1.2 Celle tandem perovskite/silicio realizzate su wafer di silicio di tipo p monolappato	16
2.2 CELLA TANDEM PEROVSKITE SILICIO COLLEGATA MECCANICAMENTE	19
3 CONCLUSIONI.....	26
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	27

Sommario

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

Per quanto riguarda lo sviluppo dell'architettura monolitica, sono stati studiati differenti schemi di collegamento tra le due celle componenti, confrontando gli effetti della giunzione tunnel a base di film sottili drogati di silicio e dell'utilizzo di uno strato ricombinante a base di ossido di indio e stagno. Sono state, poi, utilizzate differenti architetture sia per la cella in perovskite che per quella ad eterogiunzione di silicio per la quale sono stati utilizzati anche wafer di silicio differenti. Sono stati misurati sui dispositivi valori di tensione di circuito aperto fino a 1.8 eV e il fill factor ha raggiunto il valore di 76%.

Per quanto riguarda lo sviluppo di celle tandem perovskite/Si connesse meccanicamente, si è lavorato alla definizione di processi e materiali per ottenere una maggiore stabilità della perovskite ed un miglioramento complessivo delle prestazioni della cella tandem. In particolare, è stata sviluppata una perovskite a doppio catione, con una band gap di circa 1.68 eV, ottimale per l'utilizzo in configurazione tandem con il silicio. Sono state inoltre sviluppate strategie per passivare i difetti superficiali, migliorando così le interfacce, e uno strato buffer per aumentare la resistenza all'umidità della cella e ridurre il danneggiamento durante lo sputtering del contatto frontale. Infine è stato studiato l'effetto di diversi droganti per il trasportatore di lacune della cella in perovskite. Tutti questi elementi, uniti allo sviluppo di un nuovo sistema di accoppiamento meccanico fra le due celle hanno consentito il raggiungimento di un FF pari a 77.6% e di un'efficienza complessiva della cella superiore al 27%, raggiungendo, così, pienamente il target previsto per la fine del progetto.

1. Introduzione

Lo sviluppo di tecnologie fotovoltaiche (FV) ad alta efficienza può determinare la riduzione dei costi degli impianti FV legati all'area occupata dallo stesso impianto, a condizione però che le tecnologie siano sviluppate senza un significativo incremento dei costi di processo. Infatti utilizzare meno suolo grazie a moduli più efficienti ha come conseguenza la riduzione dei costi di balance-of-system (BOS), proporzionali, eccetto che per l'inverter, all'area dell'impianto. Sono, infatti, proprio i costi del BOS che dominano attualmente il levelized cost of electricity per un sistema fotovoltaico [1]. La tecnologia basata sulle celle in silicio cristallino attualmente domina il mercato dei moduli fotovoltaici grazie ai bassi costi di fabbricazione di celle e moduli ed alla alta affidabilità della stessa tecnologia. I record di efficienza per le celle in silicio stanno approssimando il valore del 27%, con un record certificato dalla Kaneka ottenuto con una cella ad eterogiunzione di silicio (SHJ) del 26,7% [2]. Quindi ci sono piccoli margini di miglioramento in termini di performance, considerando il limite teorico pari a 29,56% [3,4] per celle a singola giunzione in silicio cristallino. L'approccio più promettente per superare questa barriera di efficienza sotto illuminazione ad un sole è impilare una cella con un materiale assorbitore ad alta gap sul silicio cercando così una giunzione tandem. La cella frontale ad alta gap assorbe i fotoni ad alta energia, riducendo le perdite per termalizzazione, mentre la raccolta della parte rimanente della luce può avvenire con strati assorbitori a più bassa bandgap [5]. Nelle celle tandem il silicio rappresenta un'ottima scelta per la cella componente posteriore grazie alla gap del materiale, 1,1 eV, alla tensione di circuito aperto che può arrivare fino a 750 mV e alla possibilità di utilizzare processi realizzativi a basso costo. In letteratura sono riportate delle simulazioni di efficienza prossime al 40% per celle tandem realizzate a partire da una cella in silicio come base [6]. Per quanto riguarda la componente frontale del dispositivo tandem, la perovskite è uno dei materiali attualmente più studiati e proprio il suo utilizzo ha permesso di realizzare una cella tandem perovskite/silicio con un'efficienza record pari al 29,52% [7], valore quindi già superiore al record di efficienza della cella a singola giunzione in c-Si.

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

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

L'attività sperimentale ha avuto come risultato la realizzazione di celle tandem monolitiche con differenti configurazioni (tipologia di giunzione ricombinante, architettura di cella sia in silicio che in perovskite e wafer di c-Si con drogaggio di tipo n e p). Per quanto riguarda le celle solari tandem con accoppiamento meccanico sono state apportate modifiche nel processo di realizzazione delle celle in perovskite e nel layout di realizzazione e misura dei dispositivi. È stata ottenuta, così, un'efficienza massima pari a 27.1%.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sviluppo di celle tandem monolitiche

L'architettura di cella solare tandem monolitica (figura 1), nella quale il dispositivo è realizzato crescendo direttamente la componente frontale su quella posteriore, rappresenta la configurazione con il maggior potenziale in termini di riduzione di costi ed è quindi ritenuta di maggiore interesse dal punto di vista industriale [8]. È proprio con una cella di tipo monolitico che attualmente è stato ottenuto il record mondiale per celle tandem perovskite/Si [7], nonché diversi eccellenti risultati in alcuni dei laboratori di maggior rilievo del settore [9-14]. La messa a punto di tale configurazione è resa complessa dalla necessità di assicurare la compatibilità di tutti i processi che entrano in gioco nella fabbricazione dell'intero stack di strati.

La sperimentazione di seguito descritta ha avuto l'obiettivo di ampliare gli esperimenti realizzati in precedenza sullo sviluppo di celle tandem monolitiche perovskite/silicio (PSC/Si) [15]. In particolare: 1) sono state studiate differenti possibili connessioni tra le due celle componenti; 2) per la cella posteriore sono stati utilizzati wafer di silicio cristallino n e di tipo p, realizzando celle SHJ con differenti architetture; 3) per la cella in perovskite sono state utilizzate sia la configurazione di tipo n-i-p che quella p-i-n. Le attività descritte nel seguito sono collegate alle sperimentazioni portate avanti nelle linee specifiche che si occupano dello sviluppo delle celle in perovskite e delle celle solari ad eterogiunzione di silicio (silicon heterojunction - SHJ).

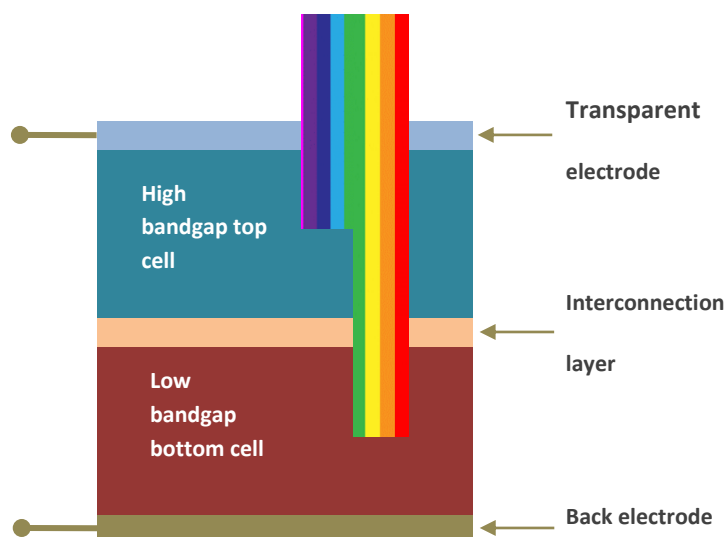


Figura 1. Cella tandem a due terminali di tipo monolitico, realizzata crescendo direttamente la cella frontale su quella posteriore.

2.1.1 Celle tandem monolitiche con wafer c-Si di tipo n e cella in perovskite con architettura di tipo n-i-p

La sperimentazione svolta sullo sviluppo di celle tandem realizzate su wafer di silicio di tipo n, utilizzando una cella in perovskite con architettura n-i-p ha avuto l'obiettivo di valutare differenti schemi di interconnessione tra le componenti. Una cella tandem monolitica utilizza, infatti, una zona di interconnessione tra le due celle componenti che deve consentire ai portatori provenienti da una cella componente di ricombinarsi con i portatori di carica opposta provenienti dall'altra cella componente, possibilmente senza introdurre perdite ottiche o elettriche [16]. Al momento l'interconnessione tra le celle viene realizzata o con uno strato ricombinante tipicamente ottenuto con un film di ossido trasparente e conduttore (TCO), come ad esempio l'ossido di indio e stagno (ITO), oppure, mutuando la soluzione usata nel passato in celle tandem a film sottile di silicio [17], utilizzando una giunzione tunnel p/n realizzata con film nanocristallini a base di silicio. Quest'ultimo approccio, già risultato promettente nell'attività svolta in precedenza [15], è stato ulteriormente approfondito e sono stati poi avviati esperimenti per valutare le potenzialità dell'utilizzo di strati ricombinanti a base di ITO.

In entrambi i casi le celle tandem (figura 2) sono state realizzate a partire da wafer di silicio monocristallino (c-Si) Floating Zone (FZ) con resistività 1-5 Ωcm e di spessore 270 μm , le cui superfici sono state passivate con uno strato di 5 nm di silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) depositato mediante PECVD con i processi di deposizione già individuati nel precedente triennio. Sulle superfici passivate del wafer di silicio vengono poi depositati i materiali trasportatori di lacune ed elettroni realizzati rispettivamente con film a base di silicio drogati di tipo p e di tipo n depositati anch'essi per PECVD. Tutti gli strati sottili di silicio necessari alla fabbricazione della cella solare SHJ vengono realizzati nel sistema PECVD a multicamera MVSystem, utilizzando tre camere di deposizione differenti rispettivamente per i film di a-Si:H e per i film di Si drogati di tipo n e di tipo p. Dettagli sui processi e sui materiali a film sottile possono essere trovati in [18]. Sulla cella SHJ, completa di giunzione ricombinante, è stata fabbricata la cella semitrasparente in perovskite di tipo n-i-p, completata con un contatto trasparente ottenuto con MoOx(10nm)/AZO(80nm). La cella in perovskite è stata depositata sia sulla cella posteriore in silicio per realizzare la tandem, che su vetro per valutarne separatamente le prestazioni. Le celle in perovskite n-i-p, fabbricate sia su vetro/ITO di tipo commerciale che sulla cella in silicio, sono realizzate depositando come strato trasportatore di elettroni (ETM – electron transport material) un film di SnO₂ ottenuto per spin-coating. La soluzione di SnO₂ è preparata a partire da SnO₂ commerciale al 15% wt (Alfa Aesar), diluito con acqua deionizzata (1:5). La perovskite utilizzata è a catione e alogenuro misto del tipo Cs_{0.05}FA_{0.8}MA_{0.15}PbI_{2.5}Br_{0.5} (Cs; FA = formamidinium; MA = methylammonium), caratterizzata da una gap di 1.64 eV. I film di perovskite sono stati preparati in glove box in atmosfera di azoto, spinnando la soluzione dei precursori in DMF/DMSO, aggiungendo clorobenzene come antisolvente. I campioni di perovskite sono poi annealati a 100°C per 20 min. Lo strato trasportatore di lacune (HTM – hole transport material) è realizzato depositando sempre mediante spin coating un film di Spiro-OMeTAD. Per ulteriori dettagli sul processo di realizzazione delle celle in perovskite si veda [19].

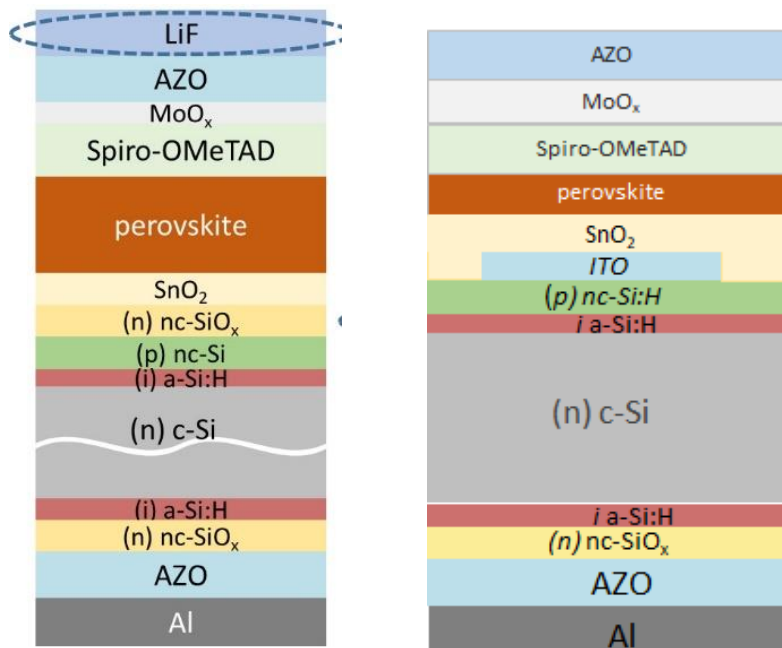


Figura 2. Possibili schemi di interconnessione per celle tandem perovskite/SHJ: (a) giunzione tunnel p-n a base di film sottili di silicio; (b) strato ricombinante ITO.

2.1.1.1 Giunzione tunnel a base di film sottili di silicio per la cella tandem monolitica con cella in perovskite di tipo n-i-p

È stata realizzata una sperimentazione che ha avuto lo scopo di approfondire gli studi già iniziati sullo sviluppo di una giunzione tunnel a base di film sottili di silicio [15]. In particolare, la giunzione ricombinante o giunzione

tunnel è composta da uno strato drogato di tipo p di silicio nanocristallino (p- nc-Si) e uno strato drogato di tipo n a base di ossido di silicio nanocristallino (n – nc-SiO_x).

Al fine di poter prevedere il comportamento ottico della cella tandem è stato eseguito uno studio ottico sperimentale, mediante misure ellissometriche, di tutti gli strati utilizzati nella cella tandem che ha consentito in una prima fase di determinare le costanti ottiche, indice di rifrazione n e coefficiente di estinzione k, dei materiali stessi e in una fase successiva di fare delle predizioni sul comportamento ottico dello stack che compone la cella tandem al variare di alcuni strati e/o degli spessori di alcuni film.

Gli spettri delle costanti ottiche sono mostrati in figura 3, insieme ai dati di letteratura per il c-Si [20]. Le costanti ottiche sono state ottenute attraverso una procedura di fit simultaneo dei dati di ellissometria ad angolo multiplo e dei dati di trasmittanza con il software J.A. Woollam WASE, usando appropriate leggi di dispersione per ciascun materiale. In particolare, i film sottili a base di silicio, MoO_x, ITO, AZO e SnO₂ sono stati descritti usando il modello di Tauc-Lorentz, aggiungendo dove necessario il modello di Drude per tenere conto del contributo di assorbimento da elettroni liberi, mentre per la perovskite e lo Spiro-OMeTAD sono stati utilizzati più oscillatori di Tauc Lorentz [21,22].

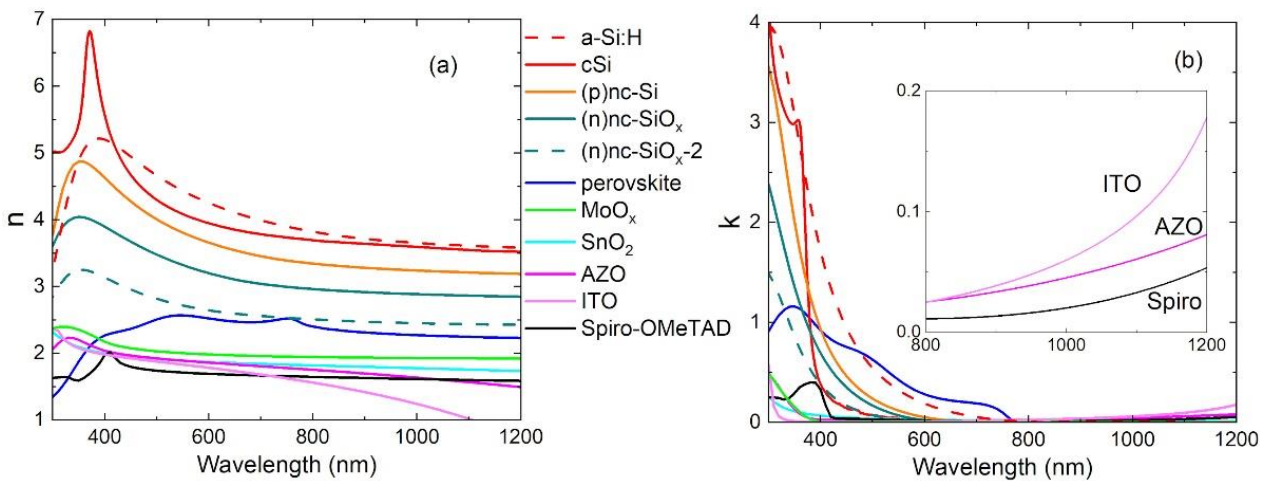


Figura 3. Spettri delle costanti ottiche di tutti i materiali utilizzati nella realizzazione di celle tandem: (a) indice di rifrazione e (b) coefficiente di estinzione k con uno zoom alle alte lunghezze d’onda per ITO, AZO e Spiro-OMeTAD.

I valori di indice di rifrazione dei vari materiali (figura 3a) sono compresi in un ampio intervallo che (a lunghezze d’onda di circa 800 nm) va da valori minori di 2 per gli strati di AZO (ossido di zinco drogato alluminio) e ITO (ossido di indio drogato stagno), entrambi appartenenti alla famiglia degli ossidi trasparenti e conduttori -TCO, e per i layer trasportatori quali SnO₂, Spiro-OmeTAD e MoO_x, al valore di 2.4 per l’assorbitore in perovskite e infine a valori compresi tra 2.5 e circa 3.8 per il film a base di silicio e per il silicio cristallino. Dai dati degli indici di rifrazione appare che i film di ossido di silicio possono consentire di realizzare un appropriato raccordo per la luce che viaggia dalla cella frontale in perovskite a quella in silicio.

La figura 3b evidenzia per la perovskite valori del coefficiente di estinzione k alle lunghezze d’onda maggiori di 400 nm ben maggiori di quelli del silicio cristallino caratterizzato da una gap di tipo indiretto. Inoltre, dalla figura è possibile avere un’idea dell’assorbimento parassita dei film a base di silicio a basse lunghezze d’onda, più evidente per basso o nullo contenuto di atomi di ossigeno. Tuttavia, i materiali sono utilizzati nei dispositivi in spessori molto sottili (circa 20 nm) e, soprattutto, le basse lunghezze d’onda sono assorbite dalla cella frontale e non raggiungono tali strati. Rilevanti assorbimenti parassiti possono invece essere causati dallo spiro-OmeTAD che è utilizzato come strato finestra per celle tandem in cui la cella in perovskite ha un’architettura di tipo n-i-p. Inoltre Spiro-OMeTAD e TCO contribuiscono ad assorbimenti parassiti nella regione del vicino infrarosso a causa dell’assorbimento da elettroni liberi (inset di figura 3b).

A partire dai valori delle costanti ottiche dei vari materiali, è stata valutata la luce che viene trasmessa alla cella posteriore in silicio in differenti configurazioni: tipologia di materiale e spessore della giunzione tunnel, spessore della perovskite, spessore dell’HTM. In quest’ultimo caso (variazione dello spessore dello Spiro-

OMeTAD) è stata valutata anche la luce trasmessa nell'assorbitore in perovskite (cella frontale). La simulazione è stata fatta con il software IMD per modellazione ottica di film sottili a multistrato [23]. Le strutture modellate sono: AZO/MoOx/Spiro-OMeTAD/perovskite-output-medium per la cella top e AZO/MoOx/Spiro-OMeTAD/perovskite/SnO₂/tunnel-junction/a-Si:H/c-Si-output-medium per la cella posteriore, dove i materiali assorbitori, perovskite e silicio, sono considerati come mezzi di propagazione della luce in uscita dalla struttura multistrato. Lo spessore degli strati è stato fissato a valori realistici, basati su stime ottenute dalle caratterizzazioni ottiche. In particolare, a meno di variazioni definite deliberatamente ai fini degli studi descritti, sono stati utilizzati: 80 nm per l'AZO, 150 nm per lo Spiro-OMeTAD, 400 nm per la perovskite, 20 nm per l'SnO₂, 30 nm per l'n-SiO_x, 20 nm per il (p)nc-Si e 5 nm per lo strato passivante in silicio amorfo (a-Si:H).

Gli spettri simulati sono riportati in figura 4. Come si vede le frange di interferenza dominano gli spettri di trasmittanza a causa delle interfacce flat. La figura 3a mostra gli effetti del materiale di tipo n, usato nella giunzione tunnel, sulla luce trasmessa al silicio, considerando 4 differenti materiali con spessore fissato a 30 nm in tutti i casi. Con lo strato di ITO, la trasmittanza appare traslata verso alti valori di lunghezze d'onda e globalmente ridotta, a causa del mismatch di indice di rifrazione che determina una riflessione della luce all'interfaccia. Utilizzando materiali con indici di rifrazione maggiori, quali (n)nc-SiO_x (meglio con basso contenuto di ossigeno) e (n)nc-Si, si ottiene un incremento della luce che raggiunge il silicio (aumentata T in figura 4a) con un potenziale incremento della corrente che può essere generata dalla cella posteriore della tandem.

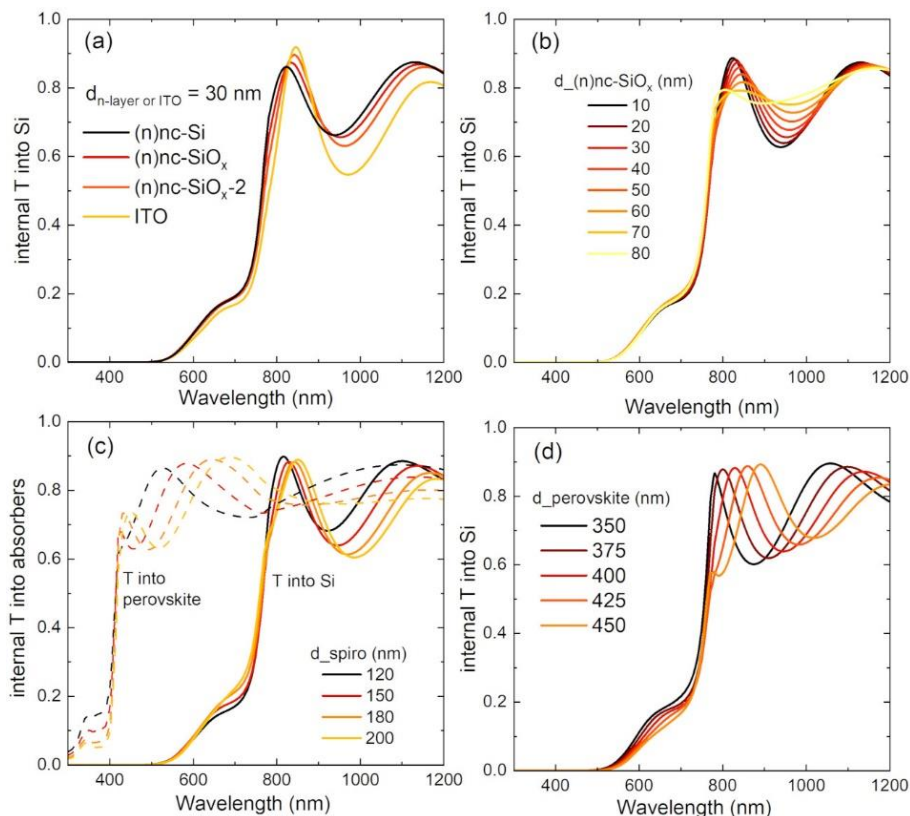


Figura 4. Spettri simulati di trasmittanza interna nel silicio nella cella solare tandem in quattro casi: (a) differente materiale utilizzato nella giunzione tunnel sullo strato (p)nc-Si, (b) spessore variabile dello strato (n)nc-SiO_x nella giunzione tunnel p/n, (c) spessore differente dello Spiro OMeTAD (in questo caso è riportata anche la trasmittanza interna nella perovskite), (d) spessore variabile dell'assorbitore in perovskite.

In figura 4b, si possono osservare gli effetti dello spessore dello strato n quando si utilizzi lo strato (n)nc-SiO_x: con uno spessore maggiore le frange di interferenza si riducono in ampiezza, con un potenziale impatto sui valori di corrente di corto circuito, J_{sc}, ottenibili dal dispositivo tandem. Gli effetti ottici della giunzione tunnel

possono, tuttavia, facilmente essere mascherati attraverso modifiche dei pattern di interferenza quando ci siano variazioni degli altri strati. Per esempio, le figure 4c e 4d mostrano la forte influenza dello spessore dello Spiro-OMeTAD e della perovskite sulla trasmissione interna nel Si.

A valle di questo studio ottico sono state realizzate celle in silicio con giunzioni tunnel p/n caratterizzate da differenti valori di spessore (Figura 5a) per testarne l’impatto ottico ed elettrico sulle celle tandem. La figura 5b riporta gli spettri di riflettanza delle celle SHJ, mentre in tabella 1 sono riportati i parametri fotovoltaici delle celle SHJ che integrano le differenti giunzioni tunnel p/n.

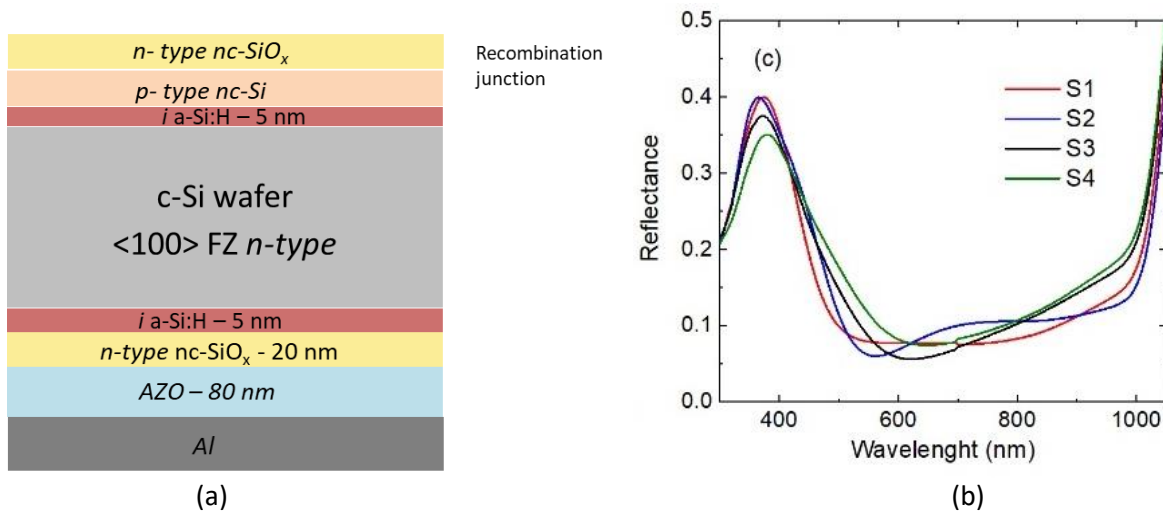


Figura 5. (a) cella SHJ completata con una giunzione tunnel sulla parte frontale; (b) Spettro di riflettanza delle celle SHJ realizzate con differenti spessori della giunzione tunnel.

I valori della tabella 1 evidenziano FF superiori al 70% per le celle SHJ con spessori maggiori dello strato n (celle S1 e S2), mentre FF minori sono ottenuti quando lo spessore dello strato n si riduce (FF è pari a 62.4% quando lo strato n della giunzione tunnel è spesso 15 nm). In tutti i casi, comunque, le celle SHJ non evidenziano forme ad “S” nella curva caratteristica J-V, dando evidenza sperimentale che la giunzione tunnel in analisi non introduce alcuna giunzione parassita nel dispositivo.

Tabella 1. Parametri fotovoltaici delle celle a eterogiunzione di silicio completate sulla parte frontale con la giunzione tunnel p/n

SHJ con giunzione tunnel	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Area (cm ²)	p / n (nm / nm)
S1	0.684	34.4	71.1	16.7	4	19/37
S2	0.680	33.2	72.1	16.2	4	22/55
S3	0.711	34.0	62.4	15.1	4	21/15
S4	0.702	33.3	66.4	15.5	4	31/19

A partire dalle celle SHJ con giunzione tunnel p/n sono state realizzate varie celle tandem perovskite/silicio secondo l’architettura mostrata in figura 2a di area pari a 1 cm². In figura 6 è mostrata la curva J-V della cella tandem caratterizzata dalle migliori prestazioni tra quelle realizzate, insieme alle curve JV delle componenti posteriore e frontale, entrambe co-depositate nei rispettivi step di fabbricazione. L’efficienza ottenuta, pari a circa 17.7%, è in linea con il risultato riportato in precedenza [15] ed è stata misurata sulla cella tandem realizzata a partire dalla cella ad eterogiunzione denominata S1.

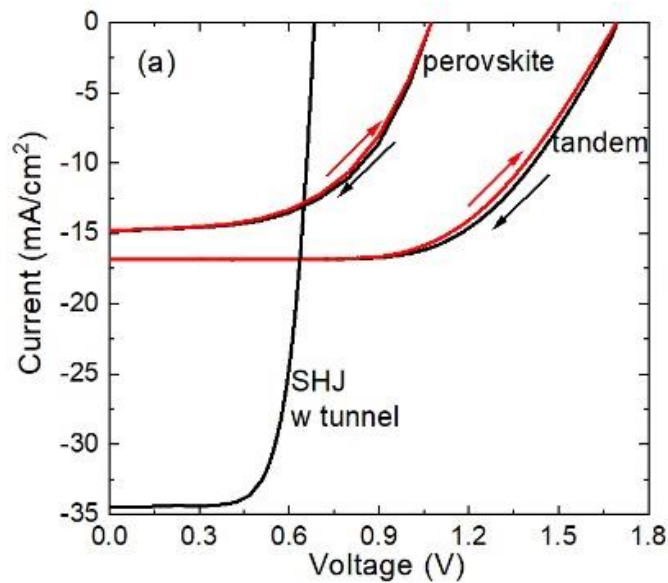


Figura 6. Curva caratteristica JV della cella tandem perovskite/silicio e delle celle componenti co-depositate durante gli step di fabbricazione.

La figura 7 riassume l'effetto delle differenti giunzioni tunnel sulle prestazioni della tandem. Confrontando la EQE delle differenti celle posteriori (figura 7a) si può osservare che, in accordo alla trasmittanza simulata interna di figura 4b, le frange di interferenza si abbattano quando venga utilizzato uno strato di ossido di silicio di tipo n più spesso. Questo appare più evidente dal confronto delle curve rappresentate con linee continue nella figura, dove la curva rossa corrisponde ad uno strato n di 55 nm, mentre la curva nera è relativa alla cella con strato di tipo n di ossido di silicio di soli 15 nm. Nel complesso l'effetto è parzialmente mascherato da altri contributi, quali la variazione dello spessore degli altri strati che ha effetti sul pattern delle frange d'interferenza, come osservato nella simulazione di figura 4.

Le figure 7b e7c riportano la statistica dei parametri elettrici delle celle tandem. Per quanto riguarda il FF, sono stati misurati valori intorno al 60% che in parte sono correlati ad un non ancora ottimale contatto frontale ottenuto con MoO_x/AZO. Un trend appare, invece, per le tensioni di circuito aperto Voc, con valori maggiori nel caso di celle tandem realizzate con n-layer più sottile (figura 7b). Per la giunzione tandem con uno strato di tipo n (n-type nc-SiO_x) di soli 15 nm si osserva, tuttavia, una maggiore variabilità tra le Voc misurate e, in aggiunta, le curve JV evidenziano delle S-shape con bassi valori di FF (Figura 7c). In questo caso anche la stessa componente bottom evidenzia il più basso FF (cella S3 di tabella 1). La condizione più promettente appare essere quella caratterizzata da uno spessore leggermente maggiore dello strato drogato di tipo p (circa 30 nm) e con uno strato di tipo n spesso circa 20 nm, in tale condizione infatti si osserva sui dispositivi una minore variabilità dei valori di Voc e delle curve JV non affette dalla forma ad S. Vale la pena sottolineare che i valori di Voc di circa 1.8 eV misurati, pari proprio alla somma delle tensioni delle singole celle componenti, confermano che non ci sono perdite di tipo elettrico causate dalla giunzione tunnel p-n.

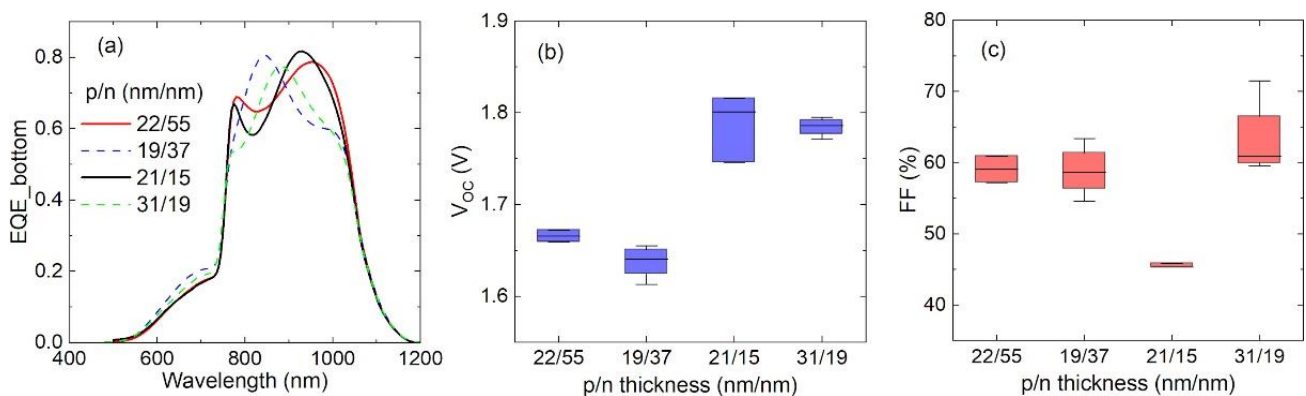


Figura 7. Effetti di giunzioni tunnel con differenti spessori sulla cella tandem: (a) spettri EQE della cella posteriore; dati statistici di Voc (b) e FF (c).

2.1.1.2 Strato ricombinante a base di ossido di stagno e indio (ITO) per celle tandem con cella in perovskite di tipo n-i-p

Accanto allo studio sull'utilizzo di una giunzione tunnel a base di film sottili di silicio drogati, sono state avviate delle sperimentazioni sull'utilizzo di un film di TCO, in particolare ITO, come strato ricombinante per le cariche provenienti dalle due celle componenti. Questo tipo di approccio è quello utilizzato da molti gruppi di ricerca e con il quale al momento è stato ottenuto il record di efficienza per celle tandem monolitiche perovskite/silicio [10]. Tale approccio, infatti, sebbene potenzialmente non ottimale dal punto di vista ottico a causa di perdite per riflessione all'interfaccia col Si, dovute al mismatch degli indici di rifrazione, e di assorbimenti parassiti ad alti valori di lunghezza d'onda per effetto dell'assorbimento da elettroni liberi, ha il vantaggio di utilizzare come strato su cui crescere la componente frontale della cella tandem lo stesso materiale (ITO) su cui generalmente vengono ottimizzate le celle a singola giunzione in perovskite e quindi rende più semplice replicarne struttura/morfologia e di conseguenza prestazioni fotovoltaiche.

Per realizzare le celle tandem perovskite/silicio, su un wafer intero da 4" è stata realizzata la cella a etroggiunzione di Si. Il wafer è stato tagliato in due parti: su una parte è stata realizzata una giunzione tunnel in silicio, depositando il film di (n) nc-Si:H sullo strato drogato p (stessa struttura di figura 5a), mentre sull'altra parte è stato realizzato un film di 20 nm di ITO con delle maschere metalliche con cui sono stati definiti dei quadrati di 1,2 x 1,2 cm². L'accortezza di limitare con delle maschere l'area su cui depositare il film di ITO è legata alla necessità di delimitare l'area di raccolta data l'alta conducibilità laterale dell'ITO. Prima di procedere con la deposizione della cella frontale in perovskite, è stato completato un dispositivo a singola giunzione di silicio per valutarne il corretto funzionamento. Sono state, quindi realizzate le celle in perovskite di tipo n-i-p, completando la cella tandem seguendo lo stesso procedimento già descritto nella sezione precedente. In questo esperimento non è stato applicato uno strato antiriflesso sui dispositivi.

In figura 8a sono riportate le curve J-V delle celle tandem con ITO come strato ricombinante effettate in reverse e in forward da cui si vede che l'isteresi è sostanzialmente assente. Nella figura 8b sono confrontate le migliori prestazioni ottenute per i due differenti schemi di connessione e da questo confronto diretto si vedono prestazioni fotovoltaiche complessive abbastanza simili.

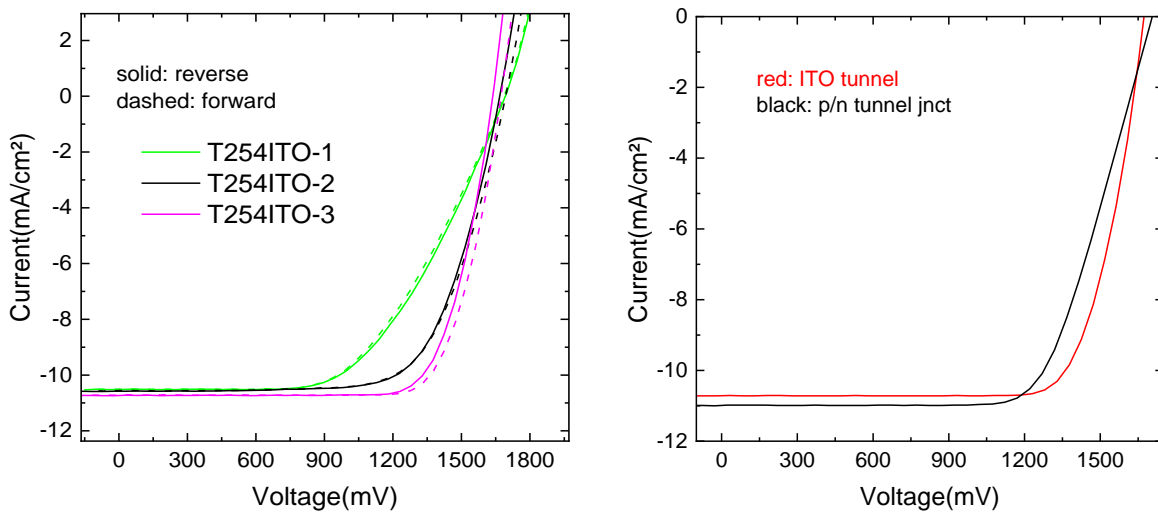


Figura 8. (a) Curva J-V delle celle tandem realizzate utilizzando un film di ITO come strato ricombinante; (b) confronto tra curve J-V di celle tandem realizzate con differenti schemi di connessione.

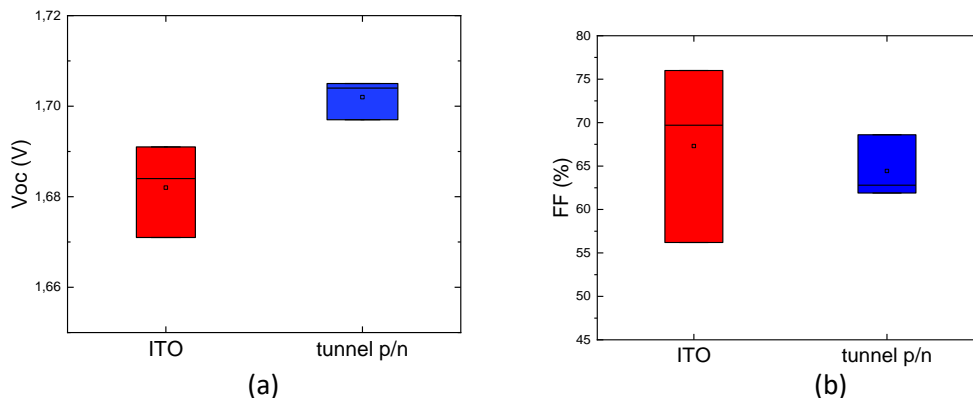


Figura 9. Confronto tra Voc (a) e FF (b) delle celle tandem realizzate con i differenti schemi di connessione.

Nella figura 9 sono mostrati i dati di Voc e FF misurati per le celle tandem da cui si vede la tendenza ad ottenere FF migliori quando venga utilizzato l'ITO (è stato misurato per questa tipologia di celle tandem un FF pari a 76%) sebbene una delle celle ha evidenziato un FF inferiore a 60%, mentre le tensioni di circuito aperto sono tendenzialmente migliori, con un valore massimo di 1.705 V, per le tandem con giunzione tunnel a film sottile di silicio. Le figure 8 evidenziano per tutti i dispositivi dei valori di corrente piuttosto bassi rispetto a quanto atteso (inferiori a 11 mA/cm²). Questi bassi valori sono legati ad un non corretto funzionamento del simulatore solare che, come evidenziato da misure di controllo successive alle misure mostrate, presentava un mismatch spettrale tale da determinare una forte limitazione della corrente della cella posteriore. La misura di risposta spettrale EQE riportata in figura 10 evidenzia, in effetti, che le correnti valutate dalle curve EQE sono maggiori di quelle valutate dalle J-V. Si può realisticamente affermare che i valori di Jsc dovrebbero, quindi, essere pari a circa 14 mA/cm², con efficienze di conversione che si attestano, così, intorno a 17%, valori in linea con quelli già ottenuti nella linea progettuale LA2.9 e riportati in [15]. Dalla figura 10 vale la pena osservare come l'utilizzo della giunzione a film sottile di silicio consente di ottenere una corrente più alta dalla cella bottom, come ipotizzato, grazie ad un migliore accoppiamento ottico tra i vari strati.

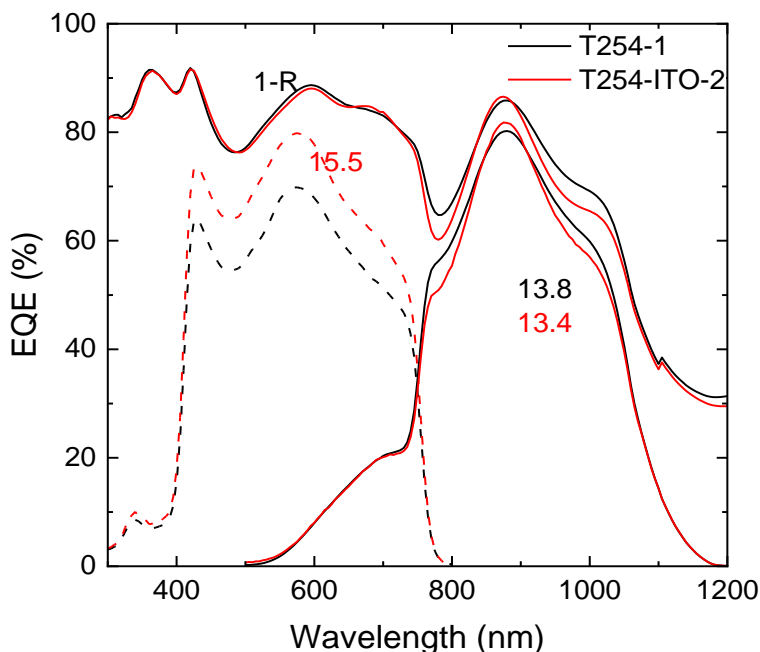


Figura 14. Confronto tra le curve EQE misurate su due celle tandem perovskite/silicio una realizzata con giunzione tunnel p/n a film sottile di silicio (linea nera), l'altra con strato ricombinante in ITO (linea rossa).

L'esperimento descritto evidenzia il pieno controllo di tutto il processo di realizzazione del dispositivo tandem monolitico perovskite/Si. Ulteriori esperimenti sono necessari per valutare le potenzialità dei differenti approcci utilizzati nel collegamento tra le due celle che, al momento, sembrano essere entrambi promettenti per sviluppare la tecnologia di interconnessione monolitica tra le due celle componenti il dispositivo tandem. Il passo necessario è quello di migliorare il contatto frontale a cui è, probabilmente, imputabile parte della resistenza serie valutata sui dispositivi tandem. Prove sperimentali su tali aspetti sono già in corso anche in collaborazione con l'Università di Tor Vergata che al momento dispone di processi di realizzazione del TCO che sembrano essere meno impattanti sui dispositivi a singola giunzione in perovskite semitrasparenti rispetto a quelli in uso nei laboratori dell'ENEA di Portici.

2.1.2 Celle tandem monolitiche con componente frontale in perovskite di tipo p-i-n e strato ricombinante in ITO

In collaborazione con l'Università Tor Vergata sono stati effettuati alcuni esperimenti per realizzare celle tandem monolitiche perovskite/silicio, utilizzando per la cella in perovskite la configurazione p-i-n da molti ritenuta l'architettura più promettente nell'architettura tandem monolitica.

Sono state preparate celle ad etergiunzione di silicio su wafer di tipo n con emitter posteriore, realizzate cioè con lo strato trasportatore di lacune (lo strato drogato di tipo p) depositato sulla parte posteriore del dispositivo (figura 15). Lo strato ricombinante è realizzato in ITO, mentre non sono state preparate celle bottom con tunnel n/p, in quanto dalle sperimentazioni eseguite in precedenza era risultato che tale configurazione, invertita rispetto alla giunzione tunnel p/n utilizzata nella maggior parte dei test eseguiti nel progetto, poteva generare facilmente controdiodi evidenti dalle forme ad "S" delle curve J-V [15]. Le celle in silicio, dopo averne verificato il corretto funzionamento mediante il completamento di una cella a singola giunzione, sono state spedite all'Università di Tor vergata che ha provveduto alla deposizione della cella in perovskite di tipo p-i-n, ottenuta realizzando la struttura mostrata in figura 15. Dettagli sulla fabbricazione della cella in perovskite di tipo p-i-n sono riportati nel Report RdS_PTR_2020_227.

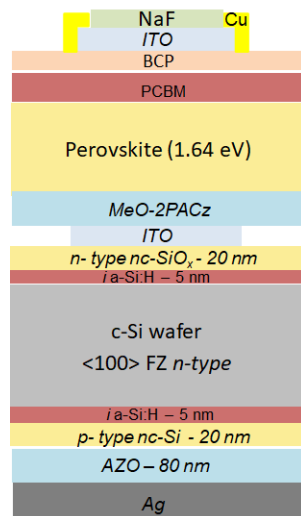


Figura 15. Schema di una cella tandem perovskite/silicio con cella in perovskite ad architettura di tipo p-i-n.

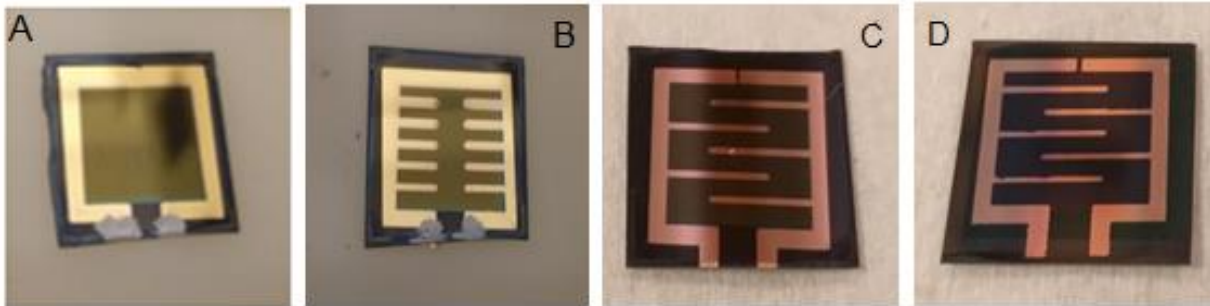


Figura16: Immagini fotografiche di celle tandem con differenti griglie metalliche d raccolta.

Sono stati realizzati differenti run di celle tandem testando per la raccolta differenti griglie metalliche, come mostrato nella figura 16. I risultati di alcuni dei dispositivi realizzati sono riportati nelle figure 17, dove sono mostrate le curve JV e sono inserite le tabelle con i parametri fotovoltaici valutati dalle curve.

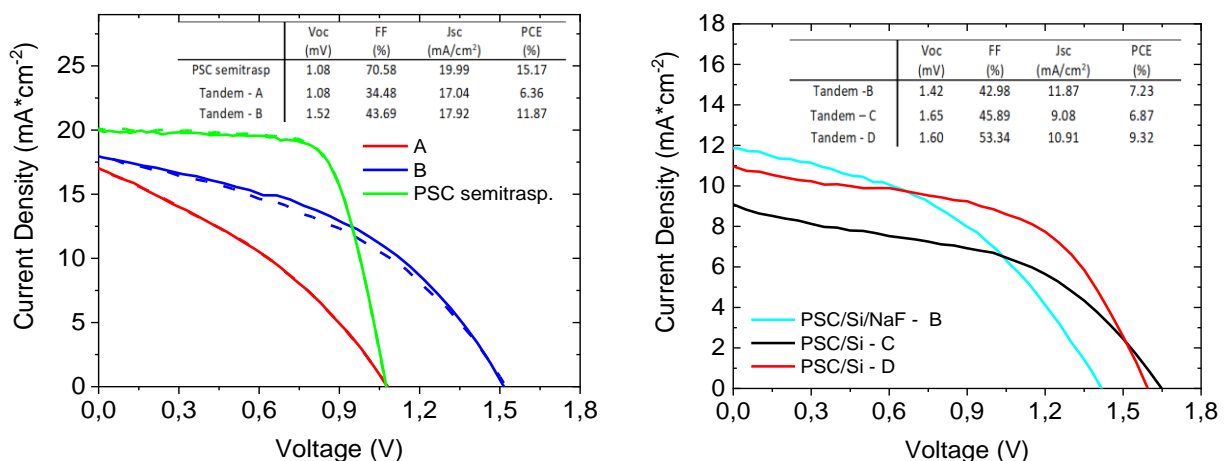


Figura 17: Curve caratteristiche J-V di dispositivi tandem perovskite /Si con cella in perovskite di tipo p-i-n. La curva J-V verde nel grafico a destra è relativa alla cella a singola giunzione in perovskite con contatto frontale semi-trasparente. Nelle tabelle sono inseriti i parametri fotovoltaici ricavati dalle curve JV.

Le misure JV delle celle tandem evidenziano delle prestazioni modeste con forti effetti di resistenza di shunt e di resistenza serie per tutte le configurazioni utilizzate per le griglie metalliche, nonostante le promettenti prestazioni della cella a singola giunzione in perovskite completata con contatto frontale semitrasparente (curva verde in figura 17a). La tensione di circuito aperto ha raggiunto un valore di 1.65 V per la cella con griglia di tipo C, mentre il FF migliore è comunque inferiore al 60 % (configurazione D). Ulteriori esperimenti sono necessari per individuare quale sia il fattore che ha limitato le prestazioni dei dispositivi

2.1.2 Celle tandem perovskite/silicio realizzate su wafer di silicio di tipo p monolappato

Le celle monolitiche fin qui discusse sono realizzate utilizzando dei wafer flat che pongono delle limitazioni intrinseche alle massime correnti ottenibili dal dispositivo. L'ideale sarebbe utilizzare wafer di silicio testurizzato con i quali utilizzare al meglio la luce che raggiunge la cella in silicio bottom. L'utilizzo di superfici testurizzate non è compatibile con la crescita con tecniche da soluzione della cella in perovskite in quanto con queste tecniche non è possibile realizzare crescite conformali degli strati su superfici rugose, almeno per le morfologie tipicamente utilizzate per le celle a singola giunzione in silicio. Per ovviare a questa problematica e ottenere comunque un sufficiente utilizzo della luce nella cella in silicio, la soluzione che molti adottano è quella di utilizzare dei wafer di silicio nei quali una sola delle due superfici sia testurizzata. Al momento tali morfologie per i wafer di c-Si non sono disponibili e quindi negli esperimenti fin qui descritti sono stati utilizzati solo wafer di silicio cristallino di tipo flat. Nei nostri laboratori sono però disponibili dei wafer di c-Si tipo p, cosiddetti monolappati, caratterizzati cioè da una faccia flat, mentre l'altra faccia ha una microrugosità superficiale che potrebbe consentire di utilizzare meglio la radiazione solare. Si è allora considerata la possibilità di utilizzare questa tipologia di wafer per realizzare la cella tandem secondo lo schema riportato in figura 18, dove, come si vede, la cella in perovskite è di tipo n-i-p, la giunzione tunnel è quella a film sottile di silicio p/n già mostrata in precedenza, mentre la cella in silicio è realizzata su wafer di tipo p con emitter posteriore realizzato con un film di silicio nanocristallino di ossido di silicio.

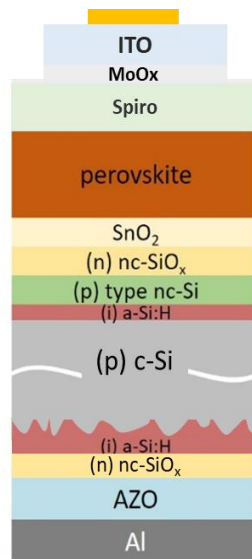


Figura 18: Schema della cella tandem monolitica perovskite/silicio realizzata su wafer di c-Si monolappato drogato di tipo p.

Prima di realizzare la cella tandem, è stata completata una cella singola ad eterogiunzione di silicio in cui è stata incorporata direttamente la giunzione tunnel p/n e ne sono state valutate le prestazioni. In figura 19 sono riportate le misure di curva JV (a sinistra) e di EQE (a destra) della cella SHJ completata con AZO e griglia metallica a valle della deposizione della giunzione tunnel p-n.

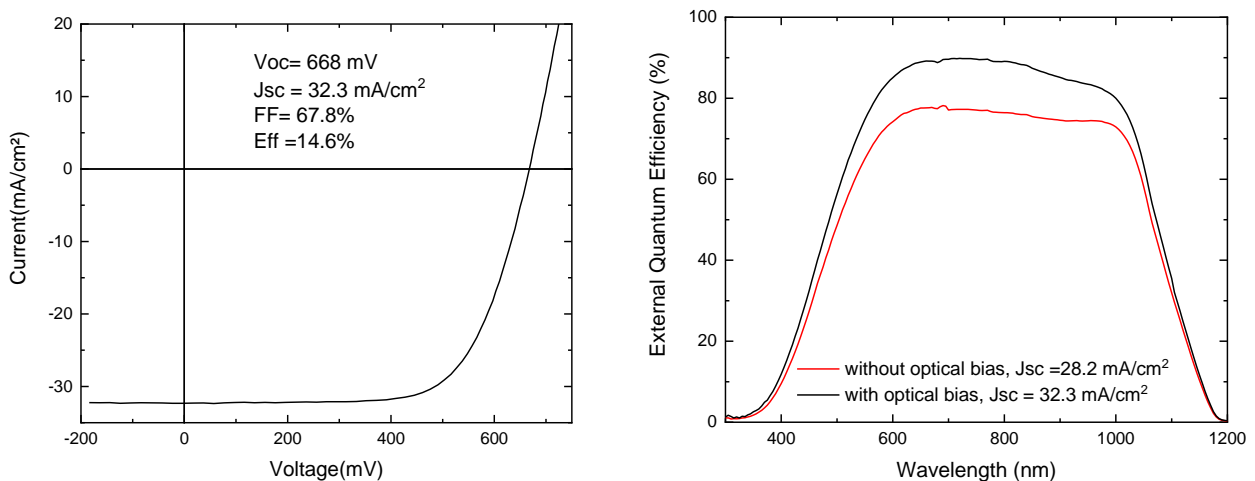


Figura 19: (sinistra) Curva JV e (destra) EQE con e senza luce di bias della cella SHJ realizzata su wafer di c-Si tipo p con emettitore sulla parte posteriore del dispositivo e giunzione tunnel p/n sulla parte frontale.

Come si vede dalla figura, la curva JV mostra un dispositivo che funziona correttamente, senza la presenza di eventuali controdiodi, possiamo quindi affermare che la giunzione tunnel funziona in maniera appropriata anche per questa architettura di cella. La misura EQE evidenzia la necessità per tale dispositivo di utilizzare un bias ottico per consentire una valutazione della J_{sc} dalla EQE simile a quella ottenuta dalla caratteristica JV. La tecnica EQE tipicamente utilizza un fascio di probe modulato con un chopper che consente poi la rilevazione del segnale mediante un lock-in. Siccome l'intensità del fascio di probe alle varie lunghezze d'onda è bassa rispetto all'illuminazione ad 1-sole, si può applicare una luce bianca per misurare il dispositivo in condizioni più simili a quelle in cui si trova ad operare nella realtà. In generale le misure di EQE per le celle in silicio con e senza luce bianca sono abbastanza simili. La necessità del bias ottico per una corretta determinazione della EQE del dispositivo, come osservato in figura 19b, può rivelare la presenza di effetti di ricombinazione nella cella stessa. Comunque, in considerazione dei valori dei parametri fotovoltaici misurati sulla cella SHJ che sono sicuramente appropriati per una preliminare sperimentazione sulle tandem, si è proceduto con un run di fabbricazione per tali celle secondo lo schema di figura 18. Le celle in perovskite sono state co-depositate sia sulle celle SHJ con wafer di c-Si di tipo p, che su SHJ con wafer di tipo n e strato ricombinante in ITO (figura 2b). In figura 20 sono riportate le curve JV di alcuni dei dispositivi realizzati, i cui parametri fotovoltaici sono riportati nella tabella 2.

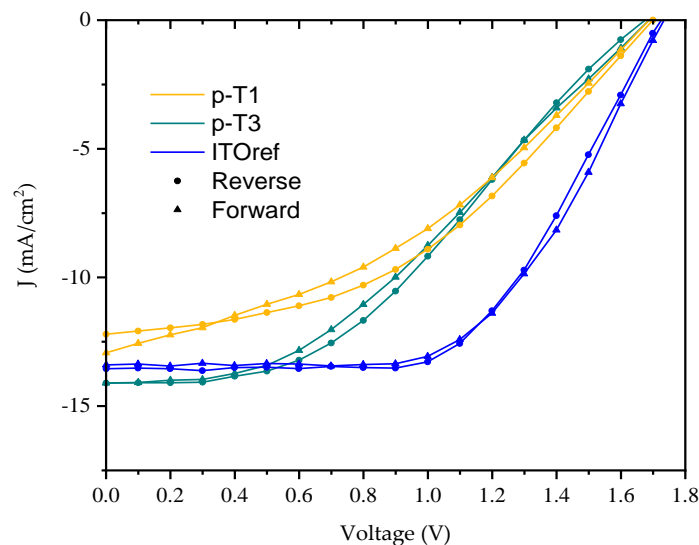


Figura 20: Celle tandem ottenute a partire da wafer di silicio di tipo p. Per confronto la cella in perovskite è stata co-depositata anche su una cella SHJ realizzata con wafer di tipo n.

Tabella 2. Parametri fotovoltaici delle celle tandem ricavati dalle curve JV di figura 20.

	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	FF [%]	Eff [%]
p-T1	1.70	12.2	43.0	8.9
p-T2	1.67	14.1	40.4	9.5
ITOfref	1.71	13.5	60.2	14.0

I valori delle Voc sono confrontabili con la cella di riferimento realizzata con wafer c-Si di tipo n (ITOfref) e in linea con quanto atteso. Si possono, invece, distinguere effetti concomitanti di resistenza serie e resistenza di shunt per le celle realizzate con wafer di tipo p che limitano il FF a valori intorno al 40%, mentre la cella di confronto presenta un FF di 60.5%, valore che risulta più basso rispetto ai migliori valori ottenuti negli esperimenti discussi in figura 8 e 9, ma comunque accettabile in un contesto di analisi statistica dei dati. In tutti i run di fabbricazione di celle tandem monolitiche fin qui effettuati e discussi in precedenza, i risultati peggiori in termini di FF sono stati osservati per le celle realizzate con una componente bottom in silicio con emitter posto sul lato posteriore della cella. I dispositivi realizzati in questa configurazione, in effetti, possono presentare dei problemi in fase di misura a meno che il contatto posteriore esteso non venga realizzato utilizzando una maschera che consenta di definire ed allineare perfettamente l'area della cella sulla faccia frontale e posteriore. Questo accorgimento è richiesto al fine di evitare che ci sia un contributo da parte dell'area non illuminata della cella durante la misura, con impatto su FF ed EQE, ed è importante soprattutto per le celle realizzate con wafer di tipo p. In effetti segnali di possibili problemi sono apparsi dalla misura di EQE della cella a singola giunzione realizzata con wafer di silicio di tipo p (fig. 19b), ma potrebbero essere in parte presenti anche nelle celle utilizzate nella sezione precedente per condurre l'esperimento con celle in perovskite di tipo p-i-n. Il prossimo passo sarà quello di modificare le configurazioni geometriche al momento utilizzate nei processi di realizzazione dei dispositivi per poter realizzare delle celle con emettitore posteriore nelle quali il contatto posteriore sia definito con una maschera e perfettamente allineato al contatto frontale. In figura 21a sono riportate le misure di risposta quantica esterna eseguite sulle celle tandem da cui appare come le EQE delle celle bottom realizzate con wafer di tipo p siano molto più basse di quelle misurate con wafer di tipo n. Ancora una volta questo effetto è, probabilmente, ascrivibile all'uso dell'architettura ad emitter posteriore in combinazione con l'uso di un contatto esteso sul retro. In questo caso però non è stato possibile mitigare il fenomeno con l'applicazione di una luce bianca di bias come fatto per la cella SHJ singola su (p) c-Si. Per le celle tandem, infatti, la misura di EQE richiede l'applicazione di luce di bias dedicata, blue per la cella top e rossa per la cella bottom, necessaria ad "accendere" la componente che non è in misura per consentire di raccogliere il segnale di risposta quantica generato dalla componente in misura col fascio di probe modulato. È ragionevole ritenere che, in questo caso, la EQE della componente bottom sia sottostimata a causa delle condizioni di misura. Ai nostri scopi è però importante notare che per le celle realizzate con wafer di c-Si di tipo p monolappato alle alte lunghezze d'onda si possono osservare valori di EQE maggiori. Per evidenziare meglio l'effetto, viste le limitazioni dei valori assoluti delle EQE delle celle bottom realizzate con wafer di tipo p, in figura 20b sono confrontate le EQE normalizzate a uno delle componenti bottom realizzate con wafer flat di tipo n e con wafer di tipo p monolappato. Da tale confronto è evidente il guadagno in termini di EQE a partire da circa 920 nm per il wafer monolappato, dovuto alla microrugosità che consente di provocare riflessioni multiple della luce e di incrementare, così, la corrente ottenibile dalla componente bottom in silicio del dispositivo tandem. Possiamo quindi concludere che l'idea di realizzare celle tandem con wafer monolappati è promettente, ai fini di migliorare la corrente globale del dispositivo tandem nel caso in cui la cella in perovskite sia realizzata con tecniche da soluzione, corrente altrimenti fortemente limitata dalla cella con wafer di c-Si flat.

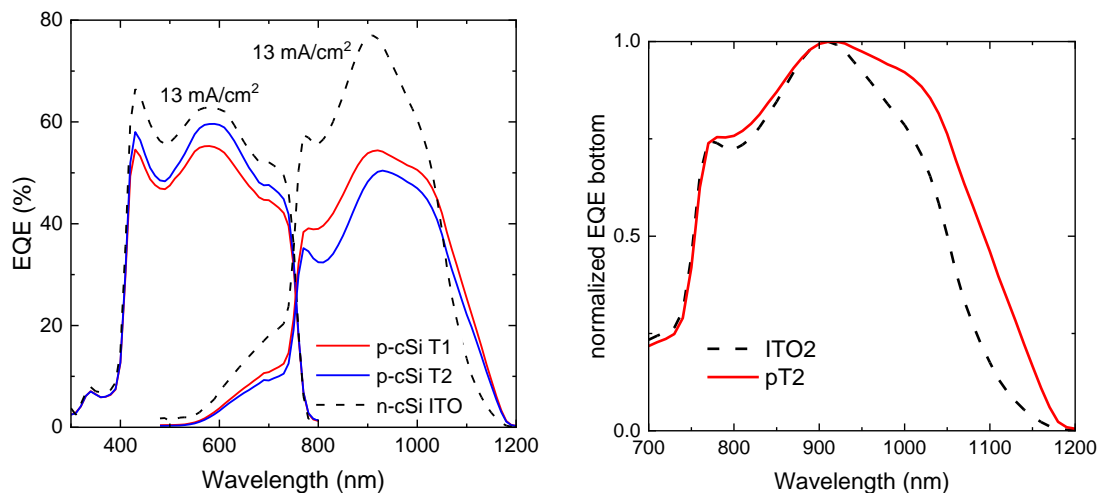


Figura 21: Curve di risposta quantica esterna (EQE) valutate per celle tandem ottenute con cella in silicio con wafer di tipo p (linea rossa e blu) e con wafer di tipo n (linea tratteggiata nera); (b) EQE normalizzate della cella bottom con wafer p (linea rossa) e con wafer n (linea tratteggiata nera).

2.2 Cella tandem perovskite silicio collegata meccanicamente

Lo studio è rivolto a trovare una formulazione specifica per la perovskite adatta all'applicazione in tandem accoppiata meccanicamente con una cella ad eterogiunzione in silicio cristallino. Infatti, mentre nell'attività descritta in [15] ci si è concentrati sulla riproducibilità delle celle top per applicarle a celle in silicio commerciali, in questa linea sono stati effettuati ulteriori sviluppi nella definizione di processi e materiali per una maggiore stabilità della perovskite e per il miglioramento dell'efficienza attraverso l'incremento del Fill Factor (FF) della cella tandem. In particolare, è stata sviluppata una perovskite a doppio catione, senza metilammonio, per poter mitigare gli effetti di degradazione dovuti al debole legame a idrogeno con il PbI_2 e irraggiamento con UV [24]. Inoltre, un processo di band gap engineering ha permesso di ottenere una band gap di circa 1.68 eV, ottimale per l'utilizzo in configurazione tandem con il silicio. Sono stati inoltre ottimizzati sia la passivazione dei difetti superficiali grazie ad un composto aromatico a catena corta a base di bromo [25], sia un buffer layer, depositato sopra lo strato di PTAA (HTM della cella) per aumentare la resistenza all'umidità della cella e ridurre lo sputtering damage. Infine, per migliorare il Fill Factor, è stato studiato l'effetto di diversi dopanti nello strato HTM. Allo stesso tempo è stato migliorato il layout della cella, con l'adozione di una geometria rettangolare anziché quadrata, in modo da ridurre le perdite resistive dovute ai TCO. Questo, unito allo sviluppo di un nuovo sistema di accoppiamento meccanico fra le due celle, ha consentito il raggiungimento di un FF pari a 77.6%, ed in definitiva una efficienza complessiva della cella pari a 27%, migliorando così il precedente valore di efficienza massima misurato pari a 26.3% [9, 26].

Layout

È stato ottimizzato un nuovo layout di forma rettangolare, in cui il TCO che delimita l'area attiva ha dimensioni $0.85 \text{ cm} \times 1.76 \text{ cm}^2$. Posizionando i conduttori serigrafati di argento a ridosso di questo rettangolo è possibile ridurre le perdite resistive dovute ai TCO rispetto al layout quadrato iniziale (figura 22 parte inferiore).

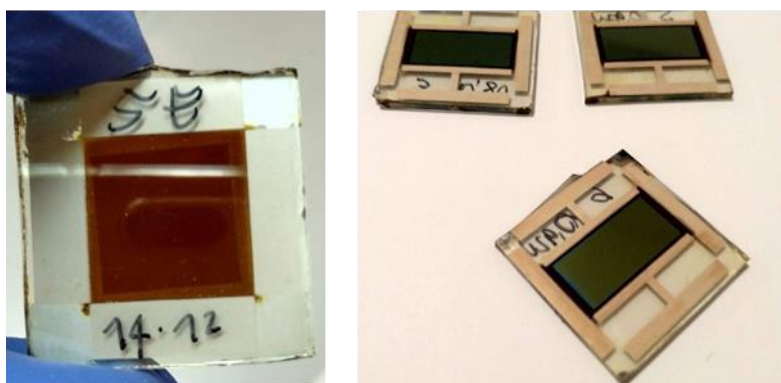


Figura 22: Layout utilizzati per definire le celle. Nella parte inferiore sono visibili il layout quadrato (sinistra) e il nuovo rettangolare (destra).

Nuovo sistema di misura

Per misurare in modo corretto su questo nuovo layout è stato costruito un nuovo sistema di accoppiamento e di misura (figura 23). Per prelevare il contatto sul lato n della perovskite è stato realizzato un connettore con vari pin a molla, in cui il centrale per ogni busbar è relativo alla lettura di tensione, mentre il resto a quella di corrente. Questo garantisce una migliore estrazione di carica ed una ottimale lettura dei parametri, per una massimizzazione del Fill Factor. La connessione allo strumento avviene quindi mediante cavi a larga sezione con terminali a innesto.

La cella in silicio invece poggia su un blocco di argento dorato per prelevare il contatto p, che in questo caso è il retro della cella SHJ. La cella viene mantenuta in stretto contatto con il blocco mediante effetto venturi attraverso un foro dedicato al centro del blocco per favorire il sistema di aspirazione del chuck di misura in grado di far aderire meglio il piattello del chuck al dispositivo in test. Il contatto viene prelevato poggiando il sistema su un piattello dorato e termostato in modo che la cella tandem si trovi alla temperatura di 25°C. Allo stato attuale è necessario applicare una pressione manuale, ma è allo studio un sistema meccanico che consenta il mantenimento del contatto anche per misure prolungate e di stabilità. Affinché il contatto tra la cella in silicio e quella in perovskite sia il più efficace possibile è stata applicata una forza di circa 25 N.

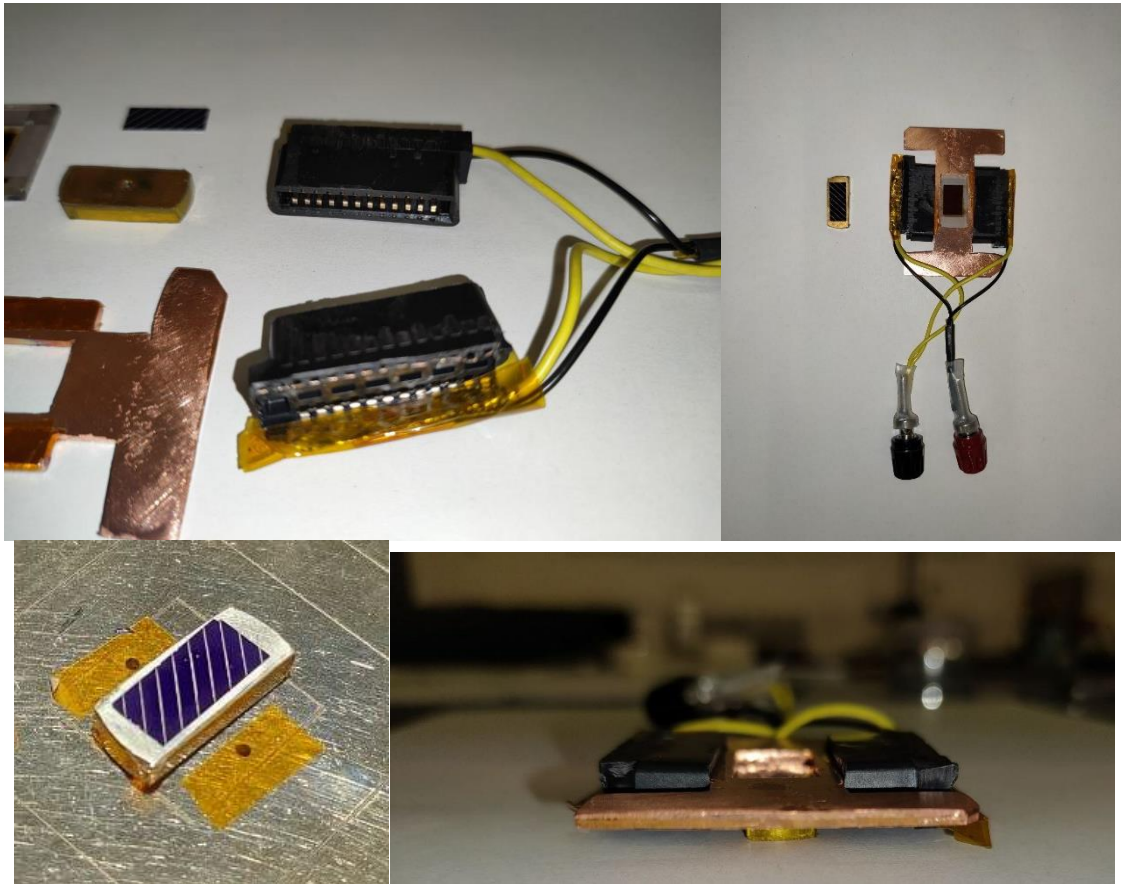


Figura 23. nuovo sistema di misura per celle tandem accoppiate meccanicamente

Celle in silicio cristallino

In tutte le misure sono state utilizzate celle ad eterogiunzione di tipo commerciale, di area 240 cm^2 , tagliate con area corrispondente a quella delle celle in perovskite secondo il nuovo layout rettangolare. I valori di V_{oc} ottenuti vanno da 690 mV a 715 mV , con una distribuzione piccata intorno a $705\text{-}710 \text{ mV}$. L'area della cella è stata selezionata in una zona priva di busbars, così da minimizzare l'ombreggiamento per metallizzazione della cella in silicio. Quando una cella di questo tipo è in configurazione tandem, il contributo al FF effettivo della cella in silicio è dovuto alla conducibilità laterale del TCO depositato sulla cella in perovskite. Tuttavia se l'area della cella in silicio è molto inferiore all'area delimitata dal TCO sulla perovskite, la corrente di corto circuito prodotta dalla cella in silicio potrebbe risultare molto inferiore al potenziale della cella tandem, e per questo indurre una limitazione in corrente alla caratteristica della cella accoppiata, forzando il fill factor a seguire quello della cella in silicio ed ottenendo in definitiva un risultato non corretto. Per evitare questo problema che porterebbe ad una sovrastima del FF della cella tandem, la cella in silicio cristallino deve essere quanto più possibile corrispondente all'area attiva della cella in perovskite. Solo a quel punto il FF della cella tandem assumerà il valore corretto che sicuramente è inferiore a quello della cella in silicio.

Cella in perovskite a doppio catione a struttura n-i-p: ottimizzazione di materiali e interfacce

A partire dalla formulazione di perovskite ottimizzata per la struttura p-i-n, $\text{Cs}_{17}\text{FA}_{83}\text{Pb}(\text{I}_{0.90}\text{Br}_{0.10})_3$ [27] con una $E_g \sim 1.63 \text{ eV}$ e concentrazione 1.45M in DMF:DMSO (4:1), è stata incrementata la quantità di bromo nella soluzione, fino ad un contenuto del 25% in modo da poter ottenere una $E_g \sim 1.68 \text{ eV}$, ottimale per l'utilizzo in struttura n-i-p da utilizzare per la cella tandem. Per aumentare la trasparenza della perovskite, spessa tra i 400 e i 500 nm , è stata diminuita la concentrazione della soluzione fino a renderla 1.2 M . Il contenuto di una elevata percentuale di bromo (25 %) nella perovskite, può dar luogo a vacanze che possono generare stati trappola. Ciò ha reso necessario una passivazione dell'interfaccia tra la perovskite e il trasportatore di lacune con PEABr (1 mg/mL in IPA) [25].

Per migliorare il contatto frontale è stato utilizzato un buffer layer di V_2O_5 depositato per evaporazione termica (VO_x) prima del processo di sputtering: tale buffer si è rivelato benefico nel ridurre la resistenza serie e nell'eliminare la S-shape nella curva J-V. Infatti, grazie all'evaporazione di un sottile strato dell'ossido (~3 nm), è stato possibile un aumento sostanziale del Fill Factor, riducendo lo sputtering damage [28]. In figura 24 sono visibili le curve J-V di due celle tandem in cui la perovskite è con o senza buffer. E' evidente la differenza in prestazioni in termini di Fill Factor. Tuttavia è osservabile una minore J_{sc} nella cella con VO_x , probabilmente a causa di un assorbimento parassita. E' interessante notare che la cella con VO_x mostra una isteresi inesistente nel fare la misura andando da circuito aperto a corto circuito (reverse) o viceversa (forward).

Un altro effetto del VO_x si manifesta nella V_{oc} delle celle in perovskite. Infatti è stato notato per le celle a doppio catione una evoluzione che porta la tensione di circuito aperto ad aumentare nei giorni successivi alla fine del processo di fabbricazione. In particolare in presenza del buffer layer in ossido di vanadio la V_{oc} tende ad aumentare di 0.12 V in media dopo 3 giorni mentre, nel caso in cui il buffer layer non sia presente, l'aumento è in media di 0.05 V. Lo stack finale del dispositivo risulta quindi: vetro/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/PVSK/PEABr/10 kDa PTAA/ VO_x /sputtered TCO.

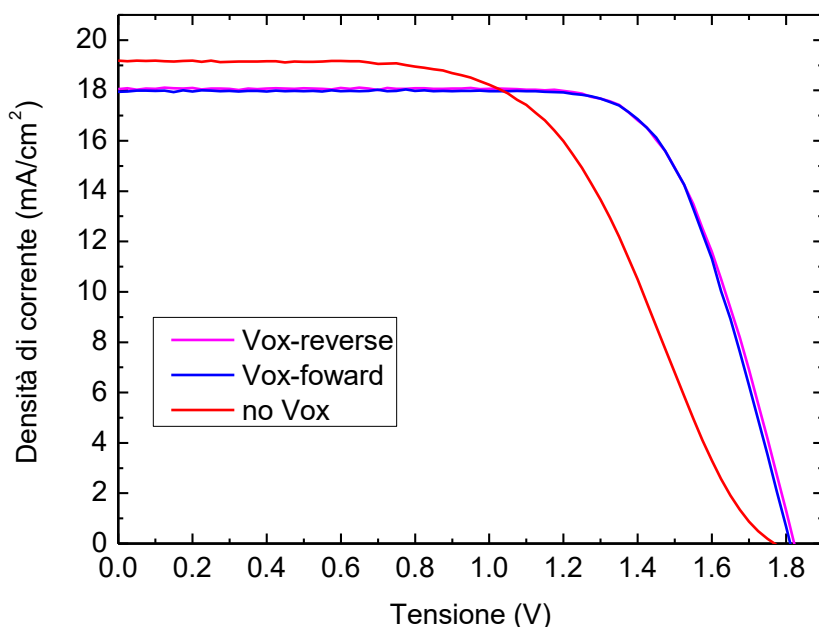


Figura 24: J-V di celle tandem in cui la perovskite ha o meno il buffer di VO_x .

Un altro effetto di metastabilità osservato sulle celle a doppio catione in alcuni casi, riguarda l'interfaccia tra ETM e perovskite, dovuto alla non completa percolazione della perovskite nel TiO₂ mesoporoso. Per ovviare a questo problema sono state variate le condizioni di deposizione della perovskite: i parametri di spin, la temperatura del campione al momento della deposizione della perovskite ed il tempo di deposizione dell'anti solvente. Tuttavia, queste modifiche non hanno portato a cambiamenti.

Invece è stato notato che il problema di interfaccia risulta attenuarsi quando la soluzione di perovskite invecchia. In particolare, utilizzando la soluzione 10 giorni dopo la sua preparazione, la percolazione migliora ma sono ancora presenti dei punti in cui l'effetto dei difetti all'interfaccia appare. Invece, depositando la soluzione dopo due settimane dalla sua preparazione, non si evidenziano difetti e la cella dà luogo a prestazioni più elevate. In figura 25 sono illustrate due celle con e senza difetti di interfaccia dopo la deposizione della perovskite. Questo effetto deve essere ulteriormente studiato e necessita di un'analisi più approfondita al fine di determinare quale sia la causa.

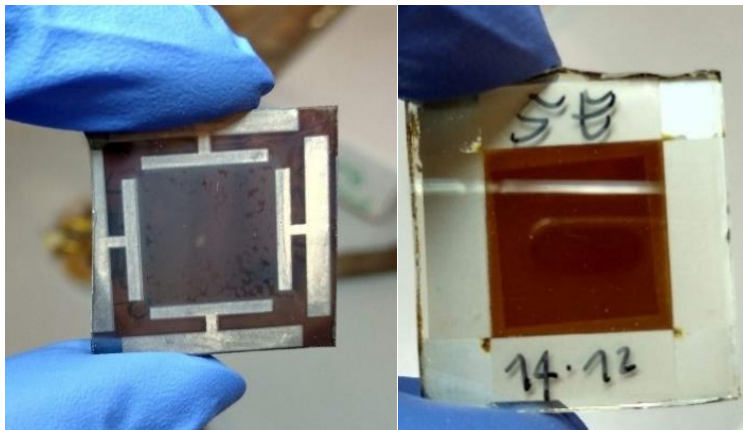


Figura 25: a) La perovskite a doppio catione preparata un giorno prima della deposizione con difficoltà a percolare nel TiO_2 dà luogo ad un effetto di interfaccia. b) La perovskite a doppio catione depositata due settimane dopo la preparazione non presenta effetti di interfaccia

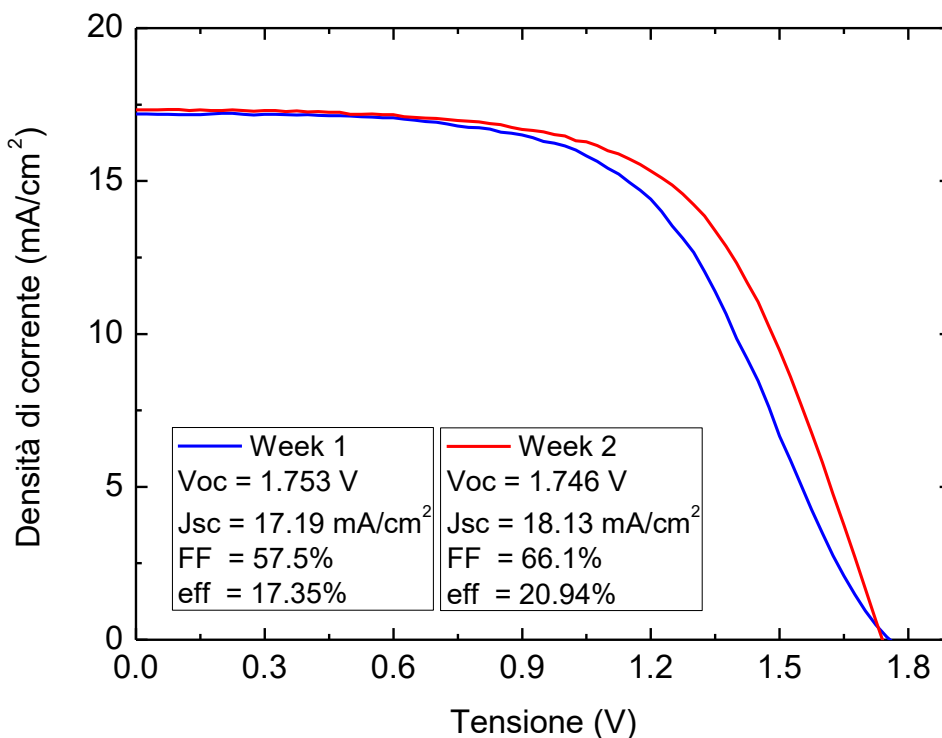


Figura 26: Curva J-V di cella tandem con la perovskite a doppio catione con effetto di interfaccia. Nonostante il buffer layer con V_2O_5 , è presente una pronunciata S-shape che migliora dopo circa 2 settimane.

In Figura 26 è possibile osservare il differente effetto della perovskite con o senza effetti di interfaccia sulla cella tandem. Si nota un miglioramento delle prestazioni dopo due settimane dalla fabbricazione del dispositivo, con una diminuzione sostanziale della S-shape, tuttavia le prestazioni risultano non ottimali.

Un ulteriore studio si è focalizzato sui dopanti presenti nel PTAA. In particolare, il confronto ha riguardato i dopanti normalmente utilizzati per aumentare la mobilità delle lacune, cioè 4-tert-butylpyridine (t-BP) più sali di litio, e un dopante innovativo, il 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4TCNQ) [29]. In questo esperimento l'utilizzo della perovskite a tre settimane dalla fabbricazione ha permesso di evitare gli effetti di interfaccia descritti.

In figura 27 sono illustrate le caratteristiche J-V di tre celle tandem realizzate con la stessa cella in silicio cristallino e perovskiti appartenenti a tre batch di produzione diversi, in cui sono stati utilizzati i due dopanti. Per questo confronto non è stato utilizzato il buffer layer di V_2O_5 , per poter meglio apprezzare l'effetto della

combinazione dei dopanti. Tuttavia, come visibile in figura 27, non si sono apprezzati particolari problemi di Fill Factor e di tensione di circuito aperto, specialmente quando sono stati impiegati i sali di litio e TBP. Nella cella 5F il PTAA è stato dopato con il F4TCNQ, mentre nella 3L sono stati impiegati sali di litio più TBP. La prima è caratterizzata da un FF peggiore (62% contro 67%), anche perché mostra un accenno di S-shape, come ci si aspetta in assenza dello strato di buffer. Sembra pertanto che i sali di litio aiutino a migliorare la resistenza allo sputtering, oltre che a migliorare la resistenza serie. La combinazione di entrambi i dopanti ha portato ad un netto miglioramento del FF, come osservabile nella cella 12LF.

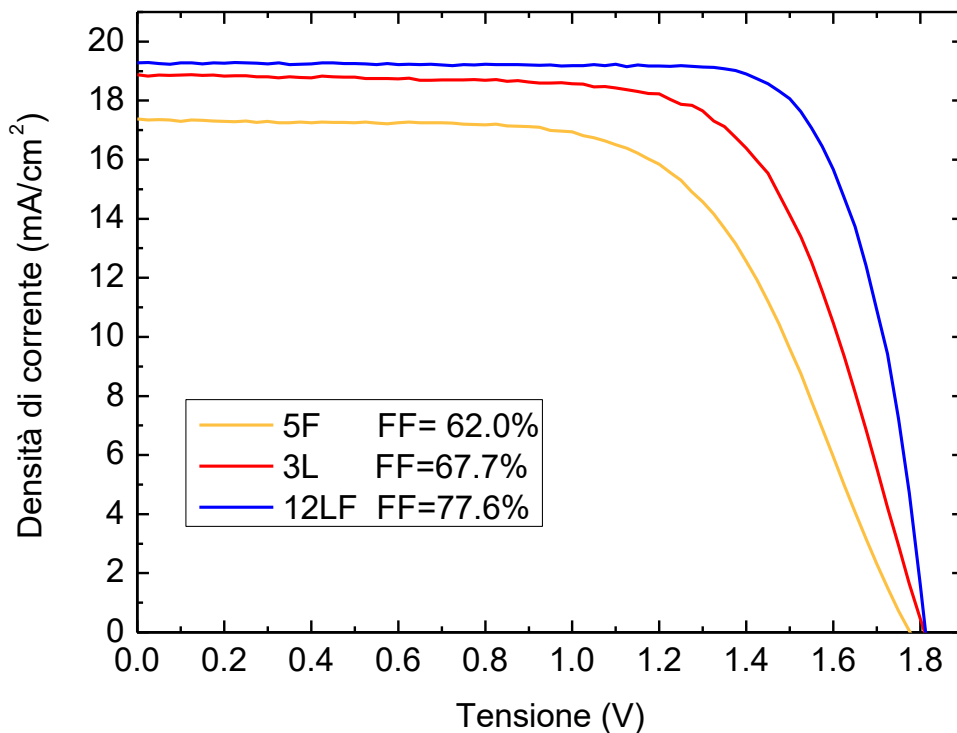


Figura 27: Caratteristiche J-V di celle tandem con la stessa cella in silicio cristallino e perovskiti a doppio catione con diversi dopanti per il PTAA.: sali di litio e TBP (L), F4TCNQ (F) e la loro combinazione (LF)

Cella tandem perovskite/silicio record

Sintetizziamo tutti i miglioramenti effettuati sulla cella in perovskite che hanno determinato il risultato finale in termini di efficienza misurato sulla cella tandem perovskite/silicio accoppiata meccanicamente:

- è stata messa a punto una perovskite a doppio catione con caratteristiche ottimali per l'uso in tandem con il silicio, caratterizzata da una E_g di 1,68 eV.
- è stata migliorata l'interfaccia con il TiO_2 e l'adesione al substrato invecchiando la soluzione con passivante PEABr per una settimana prima dell'uso.
- È stato possibile migliorare il Fill Factor delle celle tandem mediante l'impiego di una combinazione di sali di litio, TBP e F4TCNQ come dopanti per il PTAA.
- L'impiego dei dopanti nel PTAA sembra aver limitato i danni da sputtering sulle celle anche in assenza di uno strato sottile di V_2O_5 evaporato sul PTAA, che, comunque, si è dimostrato efficace a tale scopo.

La cella in perovskite 12LF, in combinazione con una cella in silicio cristallino ad eterogiunzione caratterizzata da una tensione di 711 mV quando misurata a AM1.5G, ha prodotto una cella tandem di area di 1.2cm² dall'efficienza record del 27.1%, al momento la più alta per celle tandem perovskite/silicio accoppiate meccanicamente. Il nuovo sistema di misura, caratterizzato da una vera misura a 4 fili con tensione e corrente direttamente su tutti i busbar della perovskite, ha contribuito alla correttezza e miglioramento della misura per questo tipo di tecnologia.

In figura 28 è illustrata la J-V in luce della cella tandem al 27% insieme ai suoi parametri fotovoltaici.

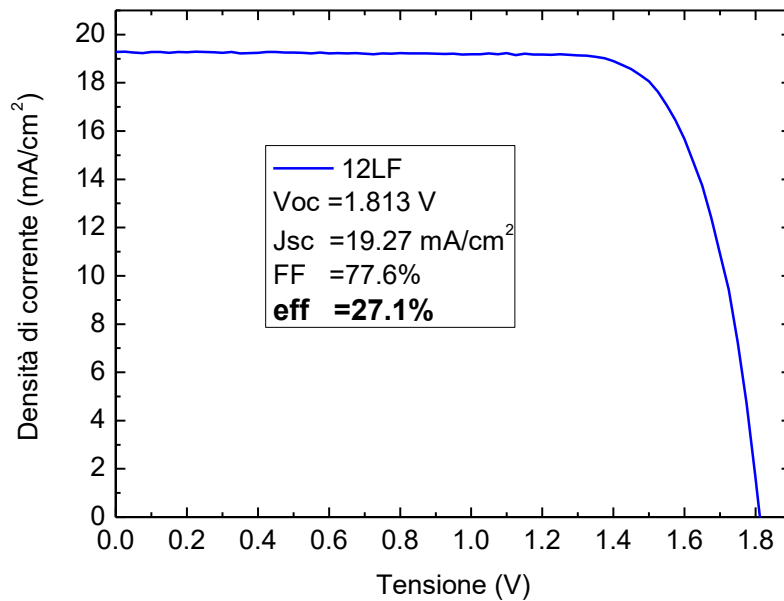


Figura 28: Curva J-V della cella tandem perovskite-silicio cristallino con efficienza superiore al 27%.

In figura 29 è rappresentata la trasmittanza della cella in perovskite 12LF, a confronto con quella della cella che ha portato al precedente record del 26.3% [9]. Si nota come la E_g della nuova perovskite sia caratterizzata da un valore maggiore, dato che la trasmittanza cresce a lunghezze d'onda inferiori rispetto alla precedente. Inoltre si nota un evidente incremento di trasmittanza nella regione infrarossa, con beneficio per la corrente prodotta dalla cella bottom in silicio cristallino, e che conferma il valore di 19.27 mA/cm² misurata nella J-V di figura 28.

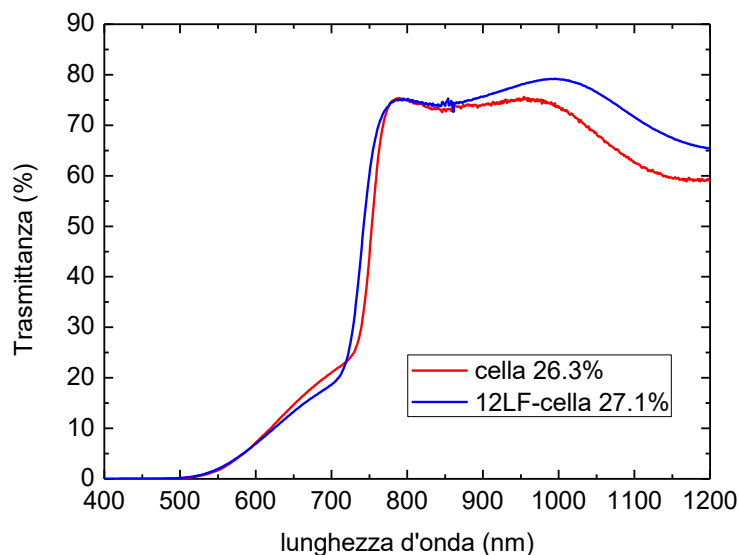


Figura 6 Trasmittanza della cella in perovskite 12LF a confronto con quella della cella che ha prodotto la tandem al 26.3% [9]

3 Conclusioni

In questo report è descritto il lavoro svolto sullo sviluppo di celle tandem perovskite/silicio. Le celle tandem sono state realizzate secondo due possibili configurazioni di collegamento tra le celle componenti: la connessione meccanica (detta anche "wafer bonding") in serie tra i singoli dispositivi e la crescita diretta della componente frontale in perovskite su quella in silicio (cella tandem in configurazione monolitica).

Per quanto riguarda lo sviluppo dell'architettura monolitica, sono stati approfonditi gli studi già avviati sullo sviluppo di una giunzione tunnel di collegamento tra le due celle componenti a base di film sottili di silicio p/n. Sono state realizzate celle tandem caratterizzate da una cella SHJ fabbricata su wafer flat di c-Si di tipo n e da una cella in perovskite di tipo n-i-p, variando gli spessori degli strati sottili drogati di silicio p/n della giunzione tunnel. Si è ottenuta una condizione promettente utilizzando 30 nm di spessore per il film di silicio drogato di tipo p e 20 nm per lo strato di tipo n: in tale condizione, infatti, si è osservato sui dispositivi una minore variabilità dei valori di Voc (con tensioni fino a 1.8 V) e le curve JV sono risultate non affette da forme ad S.

È stata anche eseguita una sperimentazione sull'utilizzo di uno strato ricombinante a base di ITO che è apparsa essere promettente al fine di ottenere buoni valori del FF (il FF ha raggiunto un valore di 76%). Dal punto di vista del management ottico si è valutato che l'utilizzo di wafer di silicio monolappati, caratterizzati cioè da una superficie flat e una microrugosa, è potenzialmente utile per migliorare la corrente ottenibile dalla componente bottom. Realizzando, infatti, dispositivi tandem con cella bottom fabbricata su wafer c-Si di tipo p monolappato, si è ottenuta una migliore efficienza quantica esterna nella regione IR. Ulteriori test sperimentali sono necessari per migliorare complessivamente le efficienze delle celle tandem monolitiche che sono attualmente attesi su valori di circa 18%.

Per quanto riguarda lo sviluppo di celle tandem perovskite/Si connesse meccanicamente, si è lavorato alla definizione di processi e materiali per una maggiore stabilità della perovskite e per il miglioramento dell'efficienza attraverso l'incremento del Fill Factor (FF) della cella tandem. In particolare, è stata sviluppata una perovskite a doppio catione, con una band gap di circa 1.68 eV, ottimale per l'utilizzo in configurazione tandem con il silicio. Sono state inoltre sviluppate strategie per passivare i difetti superficiali, migliorando così le interfacce, ed è stato testato uno strato buffer a base di ossido di vanadio per aumentare la resistenza all'umidità della cella e ridurre il danneggiamento durante lo sputtering del TCO frontale. Infine, per migliorare il Fill Factor, è stato studiato l'effetto di diversi droganti per lo strato PTAA, HTM della cella in perovskite. Allo stesso tempo è stato migliorato il layout della cella, con l'adozione di una geometria rettangolare anziché quadrata, in modo da ridurre le perdite resistive dovute ai TCO. Tutti questi elementi, uniti allo sviluppo di un nuovo sistema di accoppiamento meccanico fra le due celle hanno consentito il raggiungimento di un FF pari a 77.6% e di un'efficienza complessiva della cella superiore al 27%, raggiungendo, così, pienamente il target previsto per la fine del progetto.

4 Riferimenti bibliografici

1. ITRPV, *International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) - 2020 Results 2021*.
2. M. A. Green, Ewan D. Dunlop, J. Hohl,-Ebinger Masahiro, Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 59), *Prog Photovolt Res Appl.* 2022 (30) 3–12.
3. A. Richter, M. Hermle, S. W. Glunz, Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells, *IEEE J. Photovoltaics*, 3, 2013,1184.
4. S. Schäfer, R. Brendel, *IEEE Journal of Photovoltaics* 2018, 8, 1156-1158
5. L. C. Hirst, N. J. Ekins-Daukes, Fundamental losses in solar cells, *Prog. Photovoltaics* 19, 2011, 286.
6. I. Almansouri, A. Ho-Baillie, S. P. Bremner, and M. A. Green, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5, 3, .968-976 (2015).
7. <https://www.oxfordpv.com/news/oxford-pv-hits-new-world-record-solar-cell>
8. Fan Fu, Jia Li, Terry Chien-Jen Yang, Haoming Liang, Antonin Faes, Quentin Jeangros, Christophe Ballif, Yi Hou, Monolithic perovskite-silicon tandem solar cells: from the lab to fab?, *Advanced Materials* (2022); e2106540. doi: 10.1002/adma.202106540.
9. E. Lamanna, F. Matteocci, E. Calabrò, et al. “Mechanically Stacked, Two-Terminal Graphene-Based Perovskite/Silicon Tandem Solar Cell with Efficiency over 26%”, *Joule*, Volume 4, Issue 4, 2020, Pages 865-881.
10. Amran Al-Ashouri, Eike Köhnen, Bor Li, Artiom Magomedov, Hannes Hempel, Pietro Caprioglio, José A. Márquez, Anna Belen Morales Vilches, Ernestas Kasparavicius, Joel A. Smith⁶, Nga Phung, Dorothee Menzel, Max Grischek, Lukas Kegelman, Dieter Skroblin,Christian Gollwitzer, Tadas Malinauskas, Marko Jošt, Gašper Matic, Bernd Rech, Rutger Schlatmann, Marko Topic, Lars Korte, Antonio Abate, Bernd Stannowski, Dieter Neher, Martin Stolterfoht, Thomas Unold, Vytautas Getautis, Steve Albrecht, Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction, *Science*, 370, 1300–1309 (2020)
11. P. Tonui, S.O. Oseni, G. Sharma, Q. Yan and G. Tessema Mola, “Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status”, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 91 (2018) 1025-1044.
12. J. Xu, C. C. Boyd, Z. J. Yu, A. F. Palmstrom, D. J. Witter, B. W. Larson, R. M. France, J. Werner, S. P. Harvey, E. J. Wolf, W . Weigand, S. Manzoor, M. F. A. M. van Hest, J. J. Berry, J. M. Luther, Z. C. Holman and M. D. McGehee, Triple-halide wide-band gap perovskites with suppressed phase segregation for efficient tandems, *Science*, 367 (2020) 1097-1104.
13. F. Sahli, J. Werner, B.A. Kamino, M. Bräuninger, R. Monnard, B. Paviet Salomon, L. Barraud, L. Ding, J.J. Diaz Leon, D. Sacchetto, G. Cattaneo, M. Despeisse, M. Boccard, S. Nicolay, Q. Jeangros, B. Niesen, C. Ballif, “Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency”, *Nat. Mater.* 17 (2018) 820-826.
14. Shen H., Walter D., Wu Y., Fong K.C., Jacobs D.A., Duong T., Peng J., Weber K., White T.P., Catchpole K.R., Monolithic Perovskite/Si Tandem Solar Cells: Pathways to Over 30% Efficiency, *Advanced Energy Materials*, 10 (13),2020, Article number 1902840.
15. E. Bobeico, A. De Maria, M. Della Noce, M. Ferrara, V. La Ferrara, L. Lancellotti, L. V. Mercaldo, G. Rametta, G. V. Sannino, A. Romano, I. Usatii, L. Martini, L. Serenelli, F. Matteocci, A. Agresti, M. Tucci, P. Delli Veneri, “Sviluppo di materiali e architetture per celle solari tandem perovskite/silicio”, Report RdS_PTR_2020_234
16. Michele De Bastiani, Anand S. Subbiah, Erkan Aydin, Furkan H. Isikgor, Thomas G. Allen and Stefaan De Wolf, Recombination junctions for efficient monolithic perovskite-based tandem solar cells: physical principles, properties, processing and prospects, *Mater. Horiz.*, 2020, 7, 2791--2809
17. P. Delli Veneri, L. V. Mercaldo, I. Usatii, Improved micromorph solar cells by means of mixed-phase n-doped silicon oxide layers, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2013; 21:148–155.
18. Mercaldo, L.V.; Bobeico, E.; Usatii, I.; Della Noce, M.; Lancellotti, L.; Serenelli, L.; Izzì, M.; Tucci, M.; Delli Veneri, P. Potentials of Mixed-Phase Doped Layers in p-Type Si Heterojunction Solar Cells with ZnO:Al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2017, 169, 113–121, doi:10.1016/j.solmat.2017.05.014.

19. La Ferrara, V.; De Maria, A.; Rametta, G.; Delli Veneri, P. The Effect of Storage Cycle on Improvement in the Photovoltaic Parameters of Planar Triple Cation Perovskite Solar Cells. *Mater. Adv.* 2021, 2, 5396–5405, doi:10.1039/D1MA00345C.
20. In Handbook of Optical Constants of Solids; Palik, E.D., Ed.; Academic Press: Boston, 1998 ISBN 978-0-12-544422-4.
21. Raoult, E.; Bodeux, R.; Jutteau, S.; Rives, S.; Yaiche, A.; Coutancier, D.; Rousset, J.; Collin, S. Optical Characterizations and Modelling of Semitransparent Perovskite Solar Cells for Tandem Applications. 36th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib. 2019, 757–763, doi:10.4229/EUPVSEC20192019-3BV.2.53.
22. Shirayama, M.; Kadowaki, H.; Miyadera, T.; Sugita, T.; Tamakoshi, M.; Kato, M.; Fujiseki, T.; Murata, D.; Hara, S.; Murakami, T.N.; et al. Optical Transitions in Hybrid Perovskite Solar Cells: Ellipsometry, Density Functional Theory, and Quantum Efficiency Analyses for CH₃NH₃PbI₃. *Phys. Rev. Appl.* 2016, 5, 014012, doi:10.1103/PhysRevApplied.5.014012.
23. IMD can be run as an extension to the free XOP software package, available at ESRF: esrf.fr/Instrumentation/software/data-analysis/xop2.4.
24. Wang, K., Jin, Z., Liang, L., Bian, H., Bai, D., Wang, H., Zhang, J., Wang, Q. and Liu, S., 2018. All-inorganic cesium lead iodide perovskite solar cells with stabilized efficiency beyond 15%. *Nature communications*, 9(1), pp.1-8. DOI: 10.1038/s41467-018-06915-6.
25. S. He, N. Kumar, H. B. Lee, K.-J. Ko, Y.-J. Jung, J. Il Kim, S. Bae, J.-H. Lee, J.-W. Kang, "Tailoring the refractive index and surface defects of CsPbBr₃ quantum dots via alkyl cation-engineering for efficient perovskite light-emitting diodes", *Chemical Engineering Journal*, Volume 425, 2021, 130678, ISSN 1385-8947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130678>
26. L. Serenelli, L. Martini, E. Salza, F. Menchini, M. Izzì, M. Tucci, E. Bobeico, A. De Maria, M. Della Noce, V. La Ferrara, L. Lancellotti, L. V. Mercaldo, G. Rametta, I. Usatii, P. Delli Veneri, E. Lamanna, F. Matteocci, E. Calabrò, A. Di Carlo, Sviluppo di celle tandem Perovskite/Silicio, Report RdS/PAR2019/155 (2019).
27. Castriotta L. A. et al., "Light-Stable Methylammonium-Free Inverted Flexible Perovskite Solar Modules on PET Exceeding 10.5% on a 15.7 cm² Active Area", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 25, 29576–29584, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c05506>.
28. V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, and Y. Yang, "Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells", *Appl. Phys. Lett.* 88, 073508 (2006). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2174093>.
29. Wang, Q., Bi, C., & Huang, J. (2015). Doped hole transport layer for efficiency enhancement in planar heterojunction organolead trihalide perovskite solar cells. *Nano Energy*, 15, 275-280. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.04.029>.