



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di strati assorbitori ad alta E_g a base di ossido di silicio per celle solari a film sottile di silicio

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

SVILUPPO DI STRATI ASSORBITORI AD ALTA EG A BASE DI OSSIDO DI SILICIO PER CELLE SOLARI A FILM SOTTILE DI SILICIO

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

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di Energia Elettrica e Protezione dell'Ambiente

Progetto: Energia Elettrica da Fonte Solare – Ricerca su Celle Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: materiali e architetture di dispositivo per celle a multigiunzione basate su film sottili di silicio

Sviluppo di materiali assorbitori ad alta energia di gap per celle a tripla giunzione

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 METODI SPERIMENTALI.....	6
2.2 CRESCITA E CARATTERIZZAZIONE DI FILM DI a-SiO _x :H	6
2.3 CELLE SOLARI A SINGOLA GIUNZIONE P-I-N IN a-SiO _x :H	12
3 CONCLUSIONI.....	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	18

Sommario

Le celle solari a tripla giunzione rivestono grande interesse nel campo della tecnologia fotovoltaica a base di film sottili di silicio grazie alla potenzialità di aumentare le efficienze a costi competitivi. In tale contesto è ritenuto particolarmente rilevante lo sviluppo di materiali assorbitori ad alta gap da utilizzare nella cella anteriore di un dispositivo a tripla giunzione. In questo documento viene riportata l'attività sullo sviluppo di un materiale ad alta gap a base di ossido di silicio amorfo idrogenato ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$). Tale materiale è stato depositato con tecnica VHF PECVD a 40 MHz, partendo da miscele gassose costituite da silano (SiH_4), idrogeno (H_2) e biossido di carbonio (CO_2), utilizzando diversi valori di H_2 e CO_2 . Sono state indagate le proprietà elettriche e ottiche dei materiali in funzione dei parametri di crescita. È stata poi testata la potenzialità dell' $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ come strato assorbitore in celle solari, fabbricando dispositivi a singola giunzione p-i-n su substrati testurizzati commerciali (Asahi VU-type) e su substrati flat preparati nei laboratori ENEA. I dispositivi hanno evidenziato un incremento della tensione di circuito aperto rispetto alle celle standard realizzate in silicio amorfo grazie all'alta gap dell'ossido di silicio. Partendo da una tensione di circuito aperto di 860 mV misurata su una cella standard, sono stati ottenuti valori di V_{OC} fino a 950 mV su substrato rugoso, mentre valori di poco superiori a 1 V sono stati misurati sul substrato flat.

1 Introduzione

La tecnologia fotovoltaica a film sottile di silicio offre grandi potenzialità in termini di riduzione del costo di produzione dei moduli grazie alla possibilità di utilizzare substrati a basso costo (vetro, metallo, plastica) insieme a piccolissimi spessori (qualche μm) di materiale semiconduttore e processi a temperatura relativamente bassa. Attualmente esistono in commercio prodotti con efficienze che si attestano intorno al 10%, valore decisamente più basso rispetto ai prodotti realizzati in c-Si che per moduli di media qualità presentano generalmente delle efficienze del 15%. Lo sviluppo di celle a tripla giunzione a base di silicio può consentire di migliorare le prestazioni grazie alla possibilità di allargare lo spettro della radiazione solare che contribuisce alla generazione di cariche e di ridurre il degrado iniziale dell'efficienza causato dalla stessa radiazione, mediante l'utilizzo di strati assorbitori molto sottili [1-3]. L'attuale record di efficienza per la tecnologia fotovoltaica a film sottile di silicio è stato proprio ottenuto con una struttura a tripla giunzione realizzata con silicio amorfo (a-Si:H) nella cella anteriore e silicio nanocristallino nelle altre due celle componenti [4]. Lo sviluppo di materiali assorbitori caratterizzati da gap di energia (E_g) maggiore rispetto ai valori tipici del silicio amorfo (1.75 eV) è fondamentale per poter progettare in maniera adeguata la struttura a tripla giunzione. Analisi teoriche suggeriscono che l'efficienza può essere massimizzata utilizzando nella cella anteriore materiali caratterizzati da E_g di circa 2 eV, consentendo di aumentare la tensione di circuito aperto del dispositivo per effetto del maggior valore di E_g [5]. Lavori sperimentali hanno poi dimostrato la possibilità di ottenere celle solari a singola giunzione con tensioni di circuito aperto superiori a 1 V, utilizzando strati assorbitori a base di film sottili di ossido di silicio amorfo idrogenato (a-SiO_x:H) [6-7]. Tali strati sono anche stati utilizzati nella cella anteriore di dispositivi a tripla giunzione, ottenendo risultati interessanti in termini di efficienza [8].

Queste considerazioni sono alla base del lavoro svolto nel corso della presente annualità sullo sviluppo di strati assorbitori ad alta gap di energia che consentano di ottenere celle a singola giunzione caratterizzate da alti valori delle tensione di circuito aperto (> 1 V). Sono state investigate le proprietà di film di a-SiO_x:H cresciuti mediante la tecnica Very High Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (VHF-PECVD) ed è stata valutata la possibilità di utilizzare tali film come strati assorbitori in celle a singola giunzione p-i-n.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Metodi sperimentali

I film di ossido di silicio ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$) sono stati depositati mediante la tecnica Very High Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (VHF-PECVD) a 40 MHz su substrati di vetro Corning Eagle XG di area $10 \times 10 \text{ cm}^2$ riscaldati a 150°C in una delle camera di processo del sistema di deposizione a multicamera (MVSsystems Inc., Golden, CO) presente presso i laboratori ENEA di Portici. La miscela di gas era composta di silano (SiH_4), biossido di carbonio (CO_2), e idrogeno (H_2). Il flusso del SiH_4 è stato tenuto costante a 6 sccm, mentre quelli di CO_2 e H_2 sono stati variati rispettivamente nell'intervallo 0.5 - 4 sccm e 40 - 160 sccm. La pressione dei gas in camera di deposizione è stata fissata a 0.5 Torr, mentre la potenza del plasma è stata variata nell'intervallo 4 - 15W.

È stata eseguita una caratterizzazione ottica ed elettrica dei singoli strati di spessore di circa 200 nm. Lo spettro di assorbimento è stato valutato a partire dagli spettri di trasmittanza e riflettanza dei film misurati con uno spettrofotometro UV-Vis-NIR λ -900 della Perkin Elmer. La caratterizzazione elettrica è stata effettuata mediante misure di conducibilità coplanare in condizioni di buio e sotto illuminazione (100 mW/cm^2). È stata eseguita anche una caratterizzazione strutturale dei film cresciuti alle più alte diluizioni di idrogeno, per evidenziare la eventuale presenza di fase cristallina mediante uno spettrometro Raman inVia Reflex della Renishaw utilizzando la linea a 514 nm di un laser Ar+. Infatti alte diluizioni di idrogeno sono necessarie per depositare $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ di qualità idonea per i dispositivi, in quanto l'idrogeno consente di ridurre la densità dei difetti nel materiale che può aumentare con la concentrazione di ossigeno [6]. Tuttavia con l'aumentare della diluizione di H_2 si può osservare una transizione di fase da ossido di silicio amorfo a ossido di silicio microcristallino, la cui gap di energia è circa la stessa del silicio microcristallino (1.1 eV). Quindi la diluizione di idrogeno deve essere controllata attentamente in modo da ottenere un materiale con un'alta E_g e al contempo appropriato per l'utilizzo nei dispositivi.

I film di $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ sono stati testati come assorbitori di celle solari a singola giunzione p-i-n cresciute su vetri ricoperti di ossido trasparente e conduttivo (TCO) rugoso di tipo commerciale (Asahi VU-type) e su substrati flat preparati depositando ZnO per sputtering su vetro Corning. La struttura della cella consiste di uno strato p di silicio-carbonio amorfo di spessore 10 nm, di uno strato assorbitore intrinseco spesso 150 nm e di uno strato n di silicio microcristallino di spessore 30 nm. Gli strati drogati delle celle sono depositati in camere separate: lo strato p è depositato a 180°C alla frequenza di 40 MHz, mentre lo strato n è cresciuto a 150°C e alla frequenza di 13.56MHz. Generalmente vengono utilizzati degli strati buffer alle interfacce p-i e i-n che consentono di incrementare le tensioni di circuito aperto dei dispositivi. In questo studio nessuno strato buffer è stato utilizzato alle interfacce in modo da valutare le proprietà degli strati di $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ senza l'influenza di altri fattori. Va comunque sottolineato che i risultati di seguito riportati possono essere migliorati applicando opportuni buffer adatti agli strati assorbitori sviluppati. Le celle di area pari a 1 cm^2 sono definite depositando un contatto posteriore realizzato in ZnO/Ag, utilizzando una maschera metallica. Le prestazioni delle celle in $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ sono state confrontate con quelle di una cella standard in $a\text{-Si:H}$. Maggiori dettagli circa le condizioni di deposizione degli strati drogati e dell' $a\text{-Si:H}$ sono riportate in lavori pubblicati su rivista [9].

I dispositivi sono stati caratterizzati attraverso misure della caratteristica I-V, eseguite utilizzando un simulatore solare a doppia lampada WACOM in condizioni standard (25°C , spettro AM1.5g, and 1000 W/m^2), e di efficienza quantica esterna (EQE). La corrente di corto circuito (J_{sc}) delle celle solari è stata calcolata integrando la curva EQE moltiplicata per il flusso dei fotoni incidenti dello spettro solare AM1.5.

2.2 Crescita e caratterizzazione di film di $a\text{-SiO}_x\text{:H}$

2.2.1 Velocità di crescita

Una volta depositato il film di ossido di silicio viene calcolata, per il regime di crescita utilizzato, la velocità di deposizione (o rate di crescita), noti lo spessore del film e il tempo di deposizione. La conoscenza di tale parametro è fondamentale per le successive fasi di sperimentazione che riguardano la fabbricazione delle

celle ed assume importanza rilevante anche in ambito industriale, in quanto influenza i tempi di realizzazione dei dispositivi e, dunque, i relativi costi. Dalla Figura 1 è evidente come un incremento della potenza comporti un significativo aumento della velocità di deposizione, perché una potenza maggiore favorisce la decomposizione delle molecole di gas, aumentando la concentrazione di specie attive tra gli elettrodi. All'aumentare della diluizione di idrogeno si ha, invece, una diminuzione del rate (Figura 2), in quanto l'idrogeno tende a formare un materiale più ordinato grazie ad un'azione di etching sulla superficie del film che rimuove i legami difettati, creando una sorta di "competizione" con il processo di crescita. La diluizione di CO₂ invece non dà grosse variazioni di rate, come si vede in Figura 3.

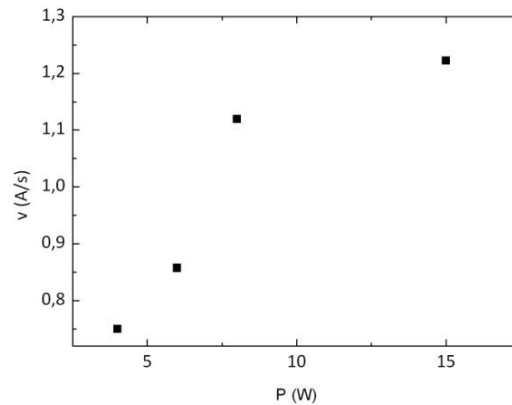


Figura 1: Velocità di crescita in funzione della potenza, fissando H₂=120 sccm e CO₂=3 sccm.

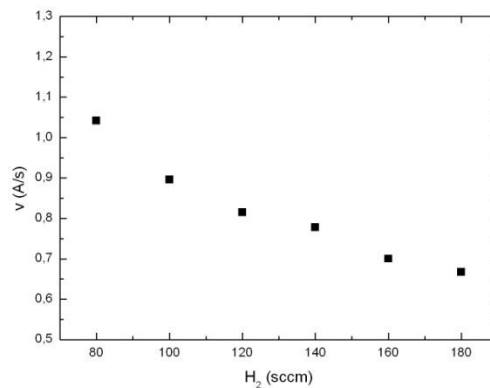


Figura 2: Velocità di crescita in funzione del flusso di idrogeno, fissando CO₂=1 sccm e P=6 W.

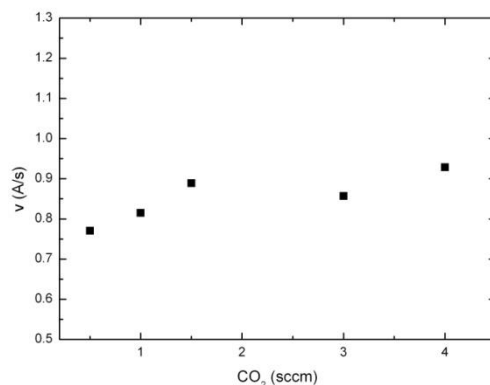


Figura 3 – Velocità di crescita in funzione del flusso di anidride carbonica, fissando H₂=120 sccm e P=6 W.

2.2.2 Caratterizzazione ottica dei campioni

I parametri di deposizione influenzano le proprietà ottiche del materiale: sono stati quindi valutati gli andamenti del coefficiente di assorbimento α in funzione del flusso di CO_2 , della diluizione di H_2 e della potenza del campo elettrico applicato tra gli elettrodi. La valutazione di α viene fatta a partire dalla misura degli spettri di trasmittanza e riflettanza dei campioni (in Figura 4 è mostrato, a titolo di esempio, un tipico andamento di T e R , misurato mediante spettrofotometro UV/Vis/NIR). Una stima della gap di energia viene, poi, effettuata a partire dallo spettro di α , valutando il parametro E_{04} , definito come il valore dell'energia per la quale il coefficiente di assorbimento ottico α vale 10^4 cm^{-1} .

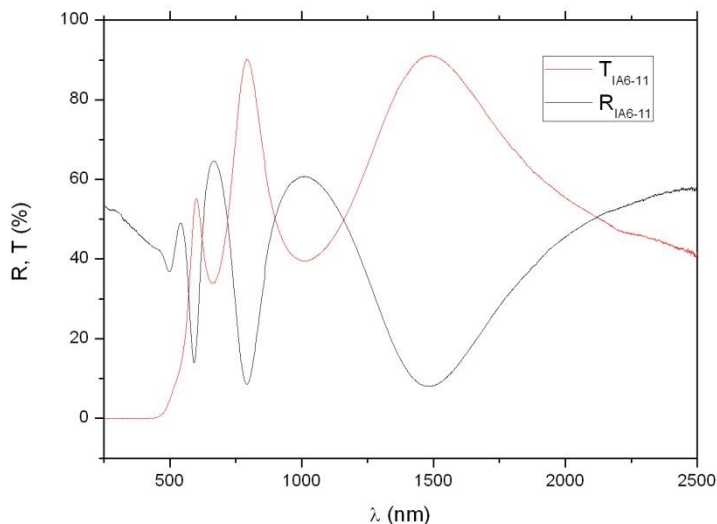


Figura 4 – Riflettanza e trasmittanza di un film di a-SiOx:H.

L'andamento di α in funzione dell'energia dei fotoni incidenti e i corrispondenti valori di E_{04} per una serie di campioni che differiscono per il flusso di anidride carbonica sono riportati rispettivamente in figura 5a e 5b. Tale serie è stata ottenuta fissando $\text{H}_2=120 \text{ sccm}$ e la potenza del plasma a 6 W.

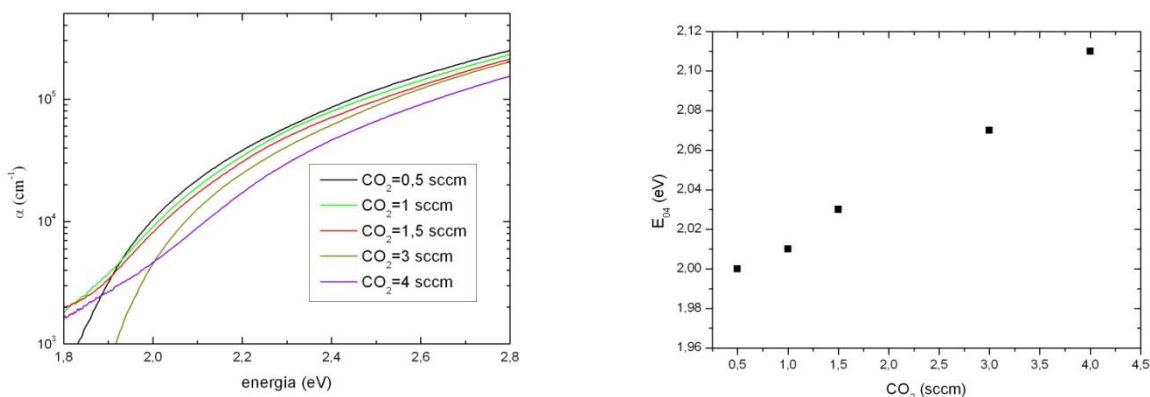


Figura 5: (a) Coefficiente di assorbimento α e (b) corrispondenti valori di E_{04} (b) in funzione del flusso di CO_2 a $\text{H}_2=120 \text{ sccm}$ e potenza pari a 6 W.

Si nota come all'aumentare del flusso di CO₂ il materiale risulta essere più trasparente, grazie all'incorporazione di ossigeno nella matrice e conseguentemente si registra un incremento pressoché lineare di E₀₄.

In Figura 6(a),(b) sono mostrati gli spettri di α e i corrispondenti valori di E₀₄ misurati per i film della serie cresciuta al variare del flusso di idrogeno, fissando CO₂=1 sccm e potenza 6 W. All'aumentare di H₂ nell'intervallo 80 – 160 sccm si osserva un lieve incremento del valore di E₀₄ dovuto al maggior contenuto di idrogeno nei film [10]. Considerazione a parte merita il campione cresciuto a H₂= di 180 sccm: tale campione mostra un andamento diverso del coefficiente di assorbimento rispetto agli altri film (fig. 6(a)) e per esso viene valutato un E₀₄ più basso. L'analisi Raman ha rivelato per questo campione la presenza di una fase cristallina che ne modifica in maniera rilevante le proprietà ottiche: contrariamente ai materiali amorfi caratterizzati da gap praticamente diretta, il silicio cristallino presenta infatti una gap indiretta (E_g=1.1 eV) che spiega il differente andamento di α per il campione cresciuto utilizzando una alta diluizione di idrogeno.

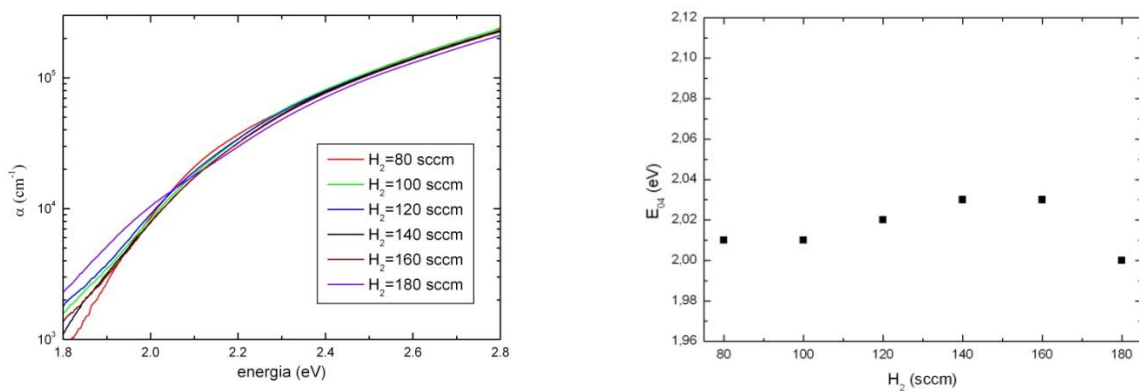


Figura 6: (a) Coefficiente di assorbimento α e (b) corrispondenti valori di E₀₄ per diversi valori del flusso di H₂, fissando CO₂=1 sccm e P=6 W.

In Figura 7 infine sono mostrate le proprietà ottiche per una serie di film cresciuti a potenza crescente, in questo caso fissando H₂=120 sccm e CO₂=3 sccm. In quest'ultima serie si nota come il coefficiente di assorbimento e quindi i valori di E₀₄ siano poco influenzati dalla potenza.

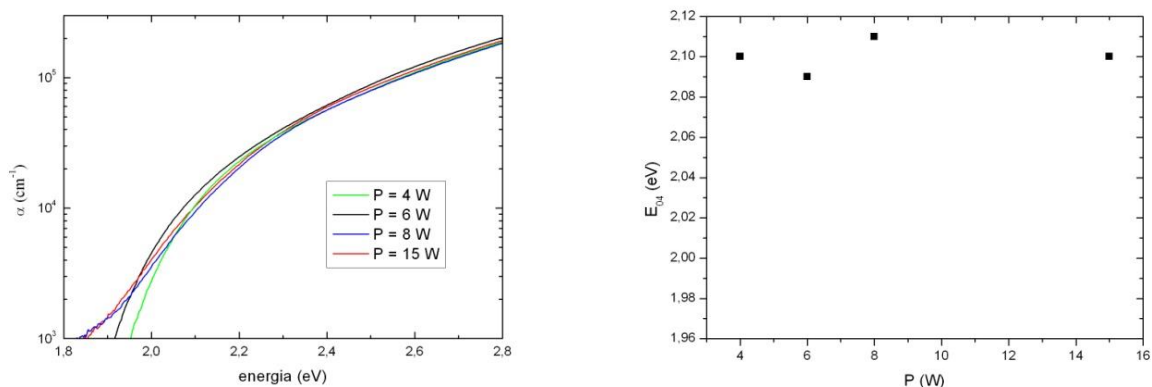


Figura 7: (a) Coefficiente di assorbimento e (b) corrispondenti valori di E₀₄ al variare della potenza, fissando CO₂= 3sccm e H₂=120 sccm.

2.2.3 Caratterizzazione elettrica del materiale

La caratterizzazione elettrica dei film è stata effettuata valutando la conducibilità elettrica, sia in condizione di buio (σ_{Dark}) che in condizione di illuminazione (σ_{Light}), e quindi la fotosensibilità, definita come il rapporto tra i valori di conducibilità light e dark. La figura 8 mostra l'andamento di σ_{D} e σ_{L} in funzione del flusso di anidride carbonica, fissando $\text{H}_2=120$ sccm e $P=6$ W. Si nota che all'aumentare del flusso di CO_2 si osservano valori più bassi di fotoconducibilità; entrambi, σ_{D} e σ_{L} , tendono a ridursi principalmente per effetto dell'aumento della gap dei materiali.

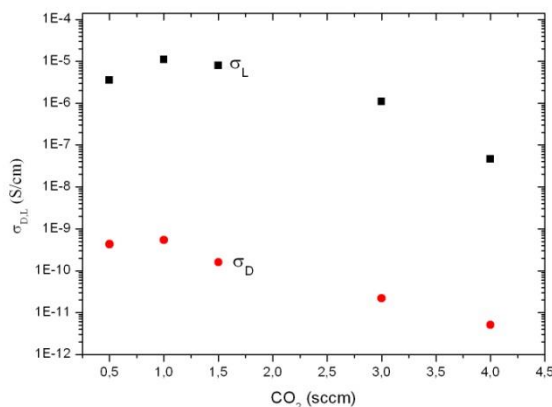


Figura 8: Effetto del flusso di CO_2 sulla conducibilità elettrica dark e light (serie ad $\text{H}_2=120$ sccm e $P=6$ W).

I risultati della caratterizzazione elettrica al variare della diluizione di idrogeno sono invece mostrati in Figura 9 e riguardano la serie realizzata con $\text{CO}_2=1$ sccm e $P=6$ W. La conducibilità in condizione di illuminazione non varia molto al variare del flusso di H_2 , attestandosi sempre attorno al valore di 10^{-5} S/cm. La conducibilità in condizione di buio aumenta ai più alti valori di diluizione di H_2 utilizzati (160 e 180 sccm) a causa della presenza di una fase cristallina nei film cresciuti a queste diluizioni.

Infine in Figura 10 è riportato l'andamento della fotoconducibilità in funzione della potenza del campo applicato agli elettrodi per la serie a $\text{CO}_2=1$ sccm e $\text{H}_2=120$ sccm. La fotoconducibilità è costante alle più basse potenze utilizzate, mentre a 15W si nota una riduzione di tale parametro, probabilmente causato dall'aumento della concentrazione di difetti nel materiale in caso di potenza elevata.

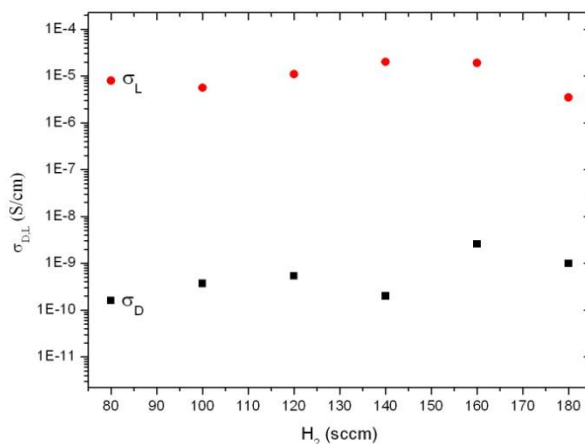


Figura 9: Effetto del flusso di H_2 sulla conducibilità elettrica dark e light (serie a $\text{CO}_2=1$ sccm e $P=6$ W).

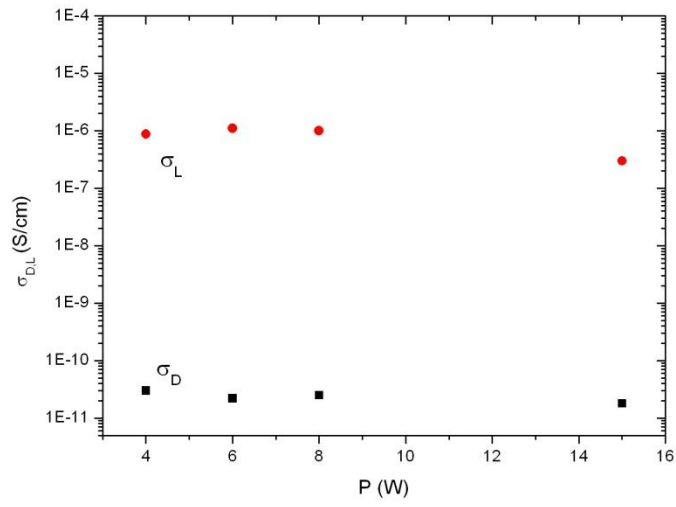


Figura 10: Effetto della potenza sulla conducibilità elettrica dark e light (serie a $CO_2=1$ sccm e $H_2=120$ sccm).

2.3 Celle solari a singola giunzione p-i-n in a-SiO_x:H

A valle della caratterizzazione dei film di ossido di silicio, tali materiali sono stati utilizzati come strati assorbitori in celle solari a singola giunzione p-i-n. Come già indicato nella sezione 2.1, le celle di area 1 cm² sono state realizzate su substrati di vetro ricoperto di TCO di tipo commerciale (Asahi VU-type), adottando uno strato drogato tipo p di 10 nm, uno strato intrinseco (i) di 150 nm e uno strato drogato tipo n di 30 nm. In Tabella 1 e 2 sono riportati i parametri di deposizione degli strati p in silicio-carbonio amorfo (a-SiC:H) e n in silicio microcristallino (μc-Si:H) utilizzati in tutte le celle. In Tabella 3 sono mostrati i parametri elettrici valutati attraverso la misura di caratteristica corrente-tensione sotto simulatore solare di una cella standard in a-Si:H, mentre in tabella 4 sono riportati i parametri elettrici di 5 celle in a-SiO_x:H insieme ai parametri utilizzati per la deposizione dello strato intrinseco. Come supporto visivo a tali dati, in Figura 11 sono riportate le caratteristiche I-V di due celle solari rappresentative: cella MA201 in a-Si:H e MA192 in a-SiO_x:H.

Tabella 1 – Parametri di deposizione e caratteristiche dello strato p utilizzato per le celle solari.

Strato	SiH ₄ (sccm)	CH ₄ (sccm)	TMB (sccm)	p (torr)	P (W)	T (°C)	σ (S/cm)	E ₀₄ (eV)
p	20	35	10	0.5	5	180	3.3 x 10 ⁻⁷	2.1

Tabella 2 - Parametri di deposizione e caratteristiche dello strato n utilizzato per le celle solari.

Strato	SiH ₄ (sccm)	PH ₃ (sccm)	p (torr)	P (W)	T (°C)	σ (S/cm)
n	0.7	0.5	2.5	35	150	4.3 x 10 ⁻³

Tabella 3 – Parametri elettrici della cella in a-Si:H.

Cella	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R _s (Ω)	R _{shunt} (Ω)
MA201	0.860	15.8	67.8	9.28	5.60	545

Tabella 4 – Parametri di deposizione di film di a-SiO_x e parametri elettrici delle celle solari realizzate con tali strati intrinseci.

Cella	CO ₂ (sccm)	T (°C)	P (W)	E ₀₄ (eV)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R _s (Ω)	R _{shunt} (Ω)
MA200	2	150	6	2,04	870	10,3	50,5	4,5	11,7	514
MA202	3	150	6	2,07	915	8,6	49,3	3,9	16,6	284
MA192	3	150	4	2,10	943	8,2	47,5	3,7	15,2	384
MA206	3	180	8	2,09	892	9,4	51,3	4,3	10,2	362
MA230	4	150	4	2,12	950	6,5	46,6	2,7	20,5	411

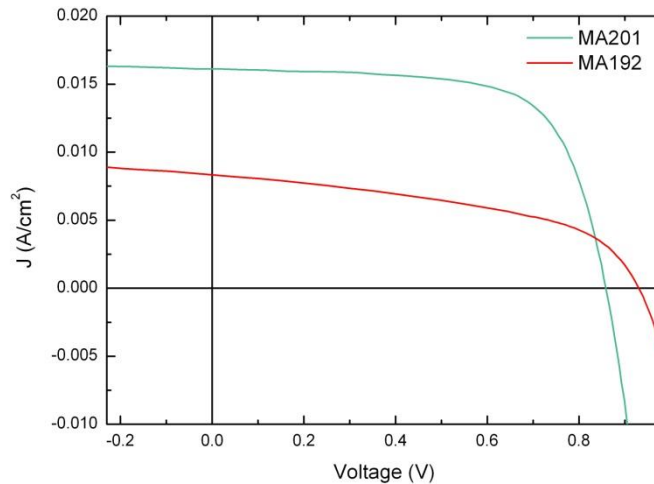


Figura 11: Confronto tra caratteristica I-V di una cella in a-Si:H (MA201) e una in a-SiO_x:H (MA192).

L'introduzione di ossigeno nel materiale assorbitore comporta un incremento della V_{OC} , per effetto dell'aumento della gap nel materiale: i valori di V_{OC} passano da 860 mV nel caso del a-Si:H a 950 mV misurato sulla cella cresciuta al più alto valore del flusso di anidride carbonica utilizzato in questo studio ($CO_2=4$ sccm). Si osserva inoltre la prevedibile riduzione della densità di corrente di corto circuito J_{SC} dovuta anch'essa alla maggiore gap di energia del materiale con l'aggiunta di ossigeno. Si osserva però anche una drastica riduzione del valore di fill factor FF , che passa da un valore di circa 68% nel caso dell'a-Si:H (vedi Tabella 3) a valori attorno al 50%. Tale riduzione è dovuta all'aumento della resistenza serie del dispositivo che diventa da 2 a 4 volte maggiore rispetto a quella valutata sui dispositivi standard in a-Si:H. Questo incremento della resistenza serie può essere dovuto alle proprietà non ottimali degli strati drogati utilizzati. Tali strati sono stati infatti sviluppati per le celle in a-Si:H e le loro proprietà possono non essere appropriate quando essi sono utilizzati con assorbitori ad alta E_g , come l'a-SiO_x:H. La riduzione del FF potrebbe, tuttavia, in parte essere dovuta ad una non ottimale qualità del materiale assorbitore stesso, causata dall'incremento del contenuto di difetti per effetto dell'introduzione dell'ossigeno.

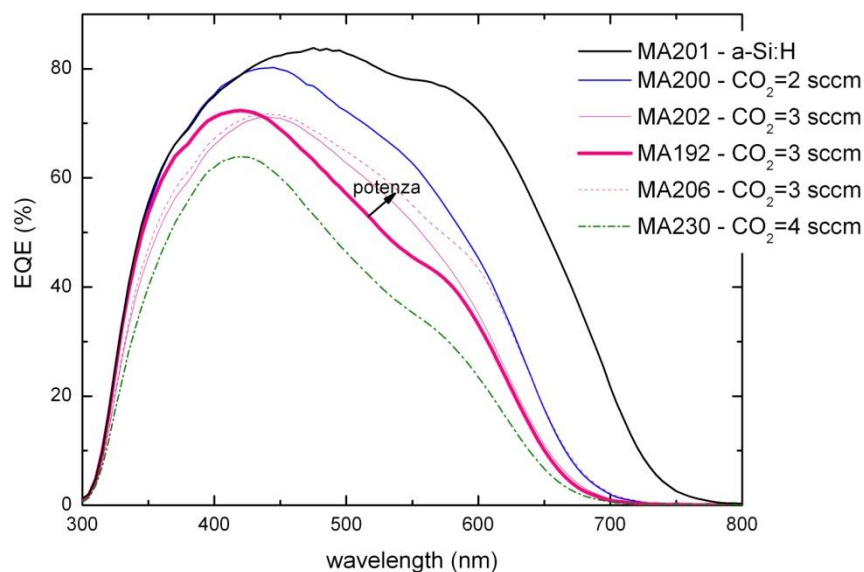


Figura 12: Risposta spettrale su celle con strato intrinseco in a-SiO_x:H, confrontate con la cella in a-Si:H.

In Figura 12 sono riportate le misure di EQE per le celle di Tabella 4. A parità di potenza di plasma, al crescere del flusso di CO₂ l'aumento della gap di energia dei film assorbitori determinato dall'aggiunta di atomi di ossigeno comporta una progressiva riduzione della EQE dovuto al ridotto assorbimento di fotoni a bassa energia. Dal confronto delle celle con a-SiO_x:H cresciuto a CO₂=3 sccm a diverse potenze di plasma, si osserva un allargamento della EQE verso la regione delle basse lunghezze d'onda nel caso di potenza più bassa (4W) imputabile alla riduzione del bombardamento ionico all'interfaccia p-i che determina una migliore qualità di questa interfaccia. Questa ipotesi è confermata dai valori misurati per la V_{OC}. Infatti la consistente riduzione della V_{OC} osservata a CO₂= 3 sccm quando la potenza di plasma varia da 4 W a 6 W (da 943 mV a 915 mV) conferma che una migliore interfaccia p-i è ottenuta a potenza più bassa. E' ben noto infatti che la tensione di circuito aperto è influenzata dalla qualità delle interfacce ed in particolare di quella depositata per prima, nel nostro caso l'interfaccia p-i [11]. L'allargamento della EQE verso le alte lunghezze d'onda registrato per la cella cresciuta a 8W è, invece, probabilmente dovuto all'abbassamento della gap del materiale assorbitore: questa cella, infatti, è stata cresciuta a temperatura maggiore (180°C) rispetto alle altre celle cresciute a potenza più bassa e ciò ha comportato probabilmente un diverso contenuto di ossigeno.

Partendo dalla cella MA192 le cui condizioni di fabbricazione (H₂= 120 sccm, CO₂=3 sccm, P=4 W, T= 150 °C, p=0.5Torr) sembrano essere favorevoli per ottenere una buona interfaccia p-i fondamentale per aumentare la V_{OC} del dispositivo, si è provato a variare altri parametri di deposizione quali la pressione, la diluizione di idrogeno e la temperatura di deposizione al fine di trovare dei regimi di crescita tali da consentire un miglioramento delle prestazioni del dispositivo.

In Figura 13 sono messe a confronto le EQE della cella MA192 cresciuta ad una pressione pari a 0.5 Torr e della cella MA219 cresciuta a 1Torr, mentre in Tabella 5 sono riportate le prestazioni fotovoltaiche delle due celle. Le EQE non mostrano sostanziale differenza, mentre in termini elettrici sul dispositivo con strato assorbitore depositato alla pressione di 1Torr è stato misurato un più basso valore di V_{OC} (893mV).

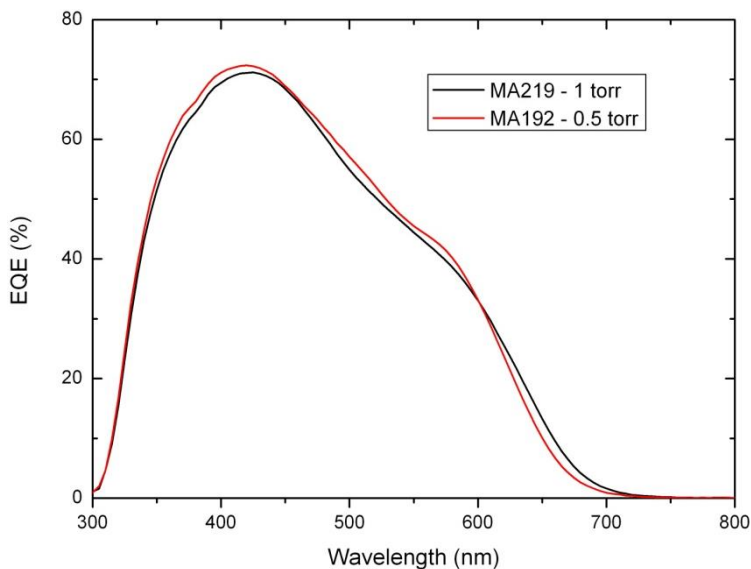


Figura 13: EQE di celle il cui strato assorbitore in a-SiO_x:H è cresciuto a differenti pressioni.

Tabella 5 – Caratteristiche delle celle MA192 e MA219 in a-SiO_x:H, cresciute a differente pressione.

Cella	p (torr)	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R _S (Ω)	R _{shunt} (Ω)
MA192	0.5	943	8.2	47.5	3.7	15.2	384
MA219	1.0	893	8.3	50.0	3.7	12.0	374

Si è poi valutato l'effetto della diluizione di idrogeno fissando il flusso di CO₂ a 3 sccm, la pressione a 0.5 Torr, la potenza a 4 W e variando il valore del flusso di H₂ tra 40 e 160 sccm (il riferimento è ancora la cella MA192, in cui lo strato intrinseco è stato depositato a H₂= 120 sccm). In Figura 14 è mostrato il confronto tra le risposte spettrali delle celle, mentre le prestazioni fotovoltaiche sono riportate in Tabella 6.

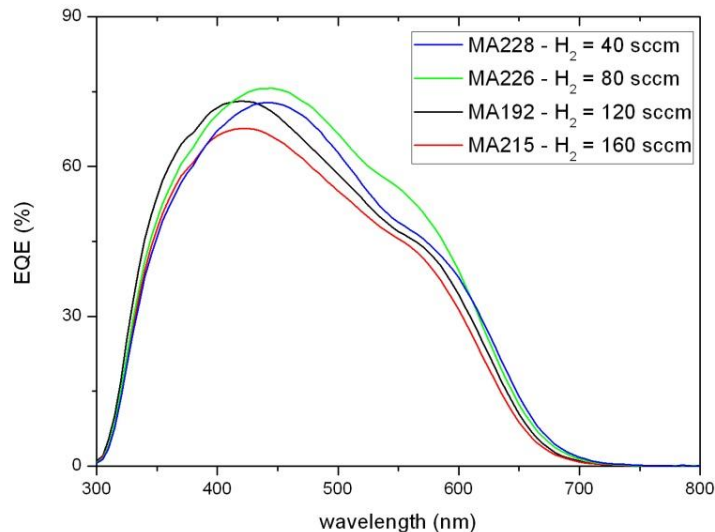


Figura 14: Spettri di EQE ottenute su celle in a-SiO_x:H ottenute a varie diluizioni di idrogeno.

Tabella 6 – Parametri elettrici delle celle in aSiO_x:H in funzione della diluizione di idrogeno utilizzata per depositare lo strato assorbente.

Cella	H ₂ (sccm)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R _s (Ω)	R _{shunt} (Ω)
MA228	40	915	8.8	47.9	3.8	18.1	328
MA226	80	923	9.2	47.1	4.0	21.3	323
MA192	120	943	8.2	47.5	3.7	15.2	384
MA215	160	914	7.8	50.0	3.6	20.8	409

Quando il flusso di H₂ passa da 40 a 80 sccm, si osserva un incremento della EQE e di conseguenza un aumento della J_{sc} da 8.8 a 9.2 mA/cm². Poiché la E_g aumenta con la diluizione dell'idrogeno (vedi sezione 2.2.2), in teoria è atteso l'andamento opposto. Il dato sperimentale sulla EQE è quindi molto probabilmente indice di un miglioramento della qualità del materiale bulk all'aumentare della diluizione di idrogeno. Per valori di flusso di H₂ maggiori di 80 sccm si ha invece una riduzione delle EQE e tale effetto è particolarmente evidente per la diluizione di idrogeno massima utilizzata (corrispondente a H₂=160 sccm) dove è stato valutato un valore di corrente di corto circuito pari a 7.8 mA/cm². La riduzione della J_{sc} è principalmente dovuta alla diminuzione della gap di energia con l'aumento della diluizione di idrogeno, sebbene anche altre proprietà del materiale possano avere un ruolo nell'effetto osservato. Per quanto riguarda la tensione di circuito aperto, dalla tabella 6 notiamo che la V_{oc} delle celle prima aumenta, come effetto dell'allargamento della gap dell'a-SiO_x:H con la diluizione di idrogeno e poi crolla ad H₂=160 sccm dove viene valutata una tensione di circuito aperto pari a 914 mV. La riduzione della V_{oc} può essere spiegata tenendo presente che, andando verso diluizioni di idrogeno molto alte, aumenta la presenza di zone porose nel materiale [12] e/o le condizioni di crescita sono prossime alla regione di transizione tra struttura amorfa e microcristallina [6].

E' stato infine valutato l'effetto della temperatura del substrato in fase di deposizione dello strato intrinseco. Partendo sempre dalle condizioni utilizzate per fabbricare la cella MA192 è stata aumentata la temperatura di deposizione dell'a-SiO_x:H da 150°C a 200°C. In figura 15 sono mostrate le EQE di alcune celle depositate utilizzando differenti T, mentre in tabella 7 sono riportati i parametri elettrici misurati sulle celle. A T=200°C si osserva un allargamento della EQE per le alte lunghezze d'onda, mentre i valori della EQE sono più bassi nella regione blu dello spettro solare. Temperature maggiori di deposizione possono comportare Eg differenti per gli strati assorbitori a causa di effusione dell'idrogeno e anche di una differente incorporazione di ossigeno, spiegando così l'andamento delle EQE ad alti valori di λ. Questa ipotesi è confermata dalla forte riduzione della V_{oc} osservata con l'aumento della temperatura: la V_{oc} scende dal valore di 943 mV, misurato a 150°C, a 870 mV a 200°C. Tuttavia, considerando l'andamento della EQE osservato alle basse lunghezze d'onda, il valore di V_{oc} ottenuto a T=200°C potrebbe essere anche influenzato dalla qualità dell'interfaccia p-i. Infatti durante la deposizione dello strato intrinseco si può avere una diffusione del boro dallo strato sottostante (il boro viene utilizzato per il drogaggio di tipo p) e questo effetto viene sicuramente enfatizzato quando vengono utilizzate alte temperature [13]. La diffusione del boro deteriora sia otticamente che elettricamente l'interfaccia p/i. Allora abbiamo depositato un ulteriore dispositivo in cui i primi 15nm dello strato assorbitore sono cresciuti a 150°C e i successivi 135 nm a 200°C. La V_{oc} di quest'ultimo dispositivo, pur rimanendo più bassa rispetto a quello della cella MA192, aumenta da 870 mV a 900 mV e la EQE segue i massimi delle due curve ottenute per le celle cresciute interamente a 150°C e 200°C. Questi elementi confermano che le condizioni di crescita definite ponendo H₂=120 sccm, CO₂= 3 sccm, potenza pari a 4 W e T=150°C favoriscono una buona qualità dell'interfaccia p-i.

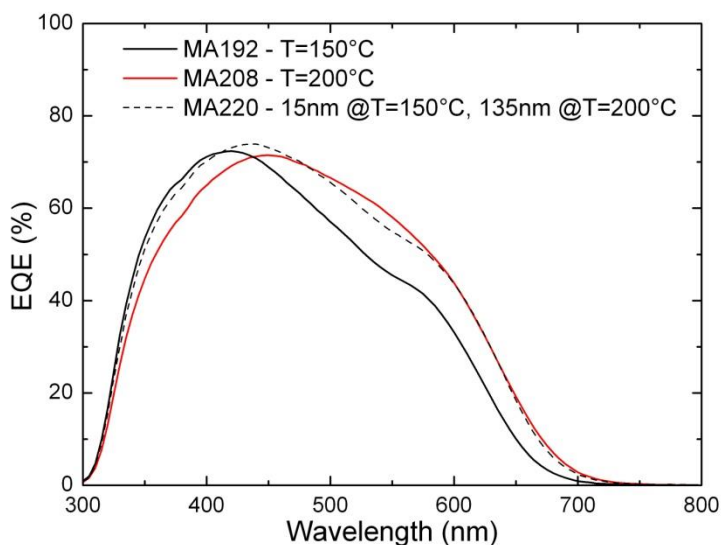


Figura 15 – Confronto tra le EQE misurate sulle celle il cui strato intrinseco in a-SiO_x:H è cresciuto a temperatura diversa.

Tabella 7 – Parametri elettrici misurati sulle celle il cui strato intrinseco in a-SiO_x:H è cresciuto a temperatura diversa.

Cella	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R _s (Ω)	R _{shunt} (Ω)
MA192	943	8.58	47.5	3.8	15.2	384
MA208	870	9.74	51.9	4.4	11.1	619
MA220	900	9.76	50.0	4.4	10.9	384

Le celle fino ad ora discusse sono state realizzate, come detto, su substrato Asahi VU-type che risulta particolarmente indicato per giunzioni singole e tandem, dove è maggiormente determinante la necessità di un ottimo intrappolamento della luce. Tuttavia su tale tipologia di substrato l'aumento di bandgap dello strato assorbitore può non riflettersi pienamente sulla tensione di circuito aperto. Infatti substrati molto rugosi possono favorire la crescita di zone porose nel materiale che deteriorano le proprietà elettriche del dispositivo, agendo in particolare sulla V_{OC} e sul FF. Quindi per celle triple, visto che le correnti in gioco sono più basse rispetto ai valori tipici di celle singole e tandem, può essere più conveniente utilizzare substrati meno rugosi. Non avendo a disposizione substrati ottimizzati per celle triple abbiamo, però, voluto completare la caratterizzazione dell'a-SiO_x:H, inserendolo come strato assorbitore in celle cresciute su substrato flat. E' stato quindi depositato un film di ZnO per sputtering su vetro flat e su di esso è stata fabbricata una cella in a-SiO_x:H, scegliendo come condizioni di crescita quelle che hanno dato i risultati più incoraggianti ($H_2=120$ sccm, $CO_2 = 3$ sccm, potenza = 4W e $T = 150$ °C). In figura 16 è mostrata la caratteristica I-V su cui è stata misurata una V_{OC} di poco superiore a 1 V, valore che risulta molto maggiore rispetto a quello misurato sull'analogo dispositivo cresciuto su substrato rugoso (943 mV). Al contempo la forma della curva I-V rende evidenza di un FF molto basso (circa 40%), dovuto essenzialmente alla qualità dell'elettrodo frontale. Questo aspetto non è comunque significativo in quanto le proprietà del film di ZnO non sono assolutamente confrontabili con quelle del TCO commerciale utilizzato in tutti i precedenti esperimenti.

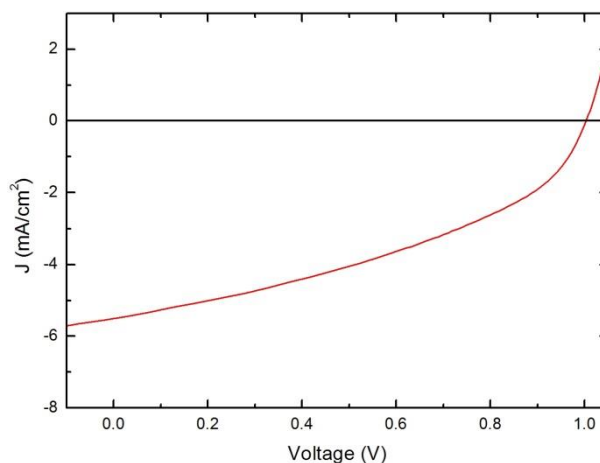


Figura 16: Curva caratteristica I-V della cella in a-SiO_x:H cresciuta su substrato flat. Le condizioni di deposizione dello strato intrinseco sono: $H_2=120$ sccm, $CO_2 = 3$ sccm, potenza = 4W e $T = 150$ °C.

3 Conclusioni

In conclusione si può affermare che sono stati sviluppati strati intrinseci ad alta gap a base di ossido di silicio amorfo idrogenato. Sono stati ottenuti materiali caratterizzati da valori di E_{04} nell'intervallo 2 – 2.12 eV, con valori di fotosensibilità variabili da 3 a 4 ordini di grandezza. I film sono stati testati come strati assorbitori in celle solari p-i-n depositate su substrati testurizzati commerciali (Asahi di tipo VU) e su substrati flat (ZnO depositato in ENEA per sputtering su vetro). E' stata dimostrata la possibilità di incrementare notevolmente il parametro V_{OC} aumentando il flusso di idrogeno e/o dell'anidride carbonica. Partendo da una tensione di circuito aperto di 860 mV misurata su una cella standard in a-Si:H, sono stati raggiunti valori di V_{OC} fino a 950 mV su substrato rugoso e valori leggermente superiori a 1 V su substrato flat. È stato osservato al contempo un peggioramento del FF (50% per le celle in a-SiO_x:H rispetto a circa 70% su celle standard in a-Si:H), attribuibile essenzialmente alle proprietà degli strati drogati, non adatti ad essere utilizzati con questi assorbitori ad alta gap.

E' importante sottolineare che l'utilizzo di substrati ottimizzati per celle triple, di appropriati strati buffer alle interfacce e di strati drogati idonei consentirà di migliorare ulteriormente i valori di V_{OC} e di riallineare i valori del FF a quelli tipici delle celle standard, rendendo maggiormente evidente le potenzialità del materiale sviluppato per l'applicazione in celle solari a tripla giunzione.

4 Riferimenti bibliografici

1. A. Banerjee, T. Su, D. Beglau, G. Pietka, F. Liu, G. De Maggio, S. Almutawalli, B. Yan, G. Yue, J. Yang, S. Guha, Proceedings of 37th IEEE PVSC, Seattle, June 2011.
2. B. Yan, G. Yue, L. Sivec, J. Yang, S. Guha, C. S. Jiang, Innovative dual function nc-SiO_x:H layer leading to a >16% efficient multi-junction thin-film silicon solar cell, Applied Physics Letters 99, (2011) 113512.
3. J. W. Schuttauf, G. Bugnon, M. Stuckelberger, S. Hanni, M. Boccard, M. Despeisse, F. J. Haug, and C. Ballif, Thin-film silicon triple-junction solar cells on highly transparent front electrodes with stabilized efficiencies up to 12.8%, IEEE Journal of Photovoltaics 4, (2014) 757-762.
4. S. Kim, J.-W. Chung, H. Lee, J. Park, Y. Heo, H.-M. Lee, Solar Energy Materials and Solar Cells, 119 (2013), 26.
5. I. A. Yunaz, A. Yamada, and M. Konagai, Japanese Journal of Applied Physics, 46 (2007) 1152.
6. S. Inthisang, K. Sriprapha, S. Miyajima, A. Yamada, and M. Konagai, Hydrogenated amorphous silicon oxide solar cells fabricated near the phase transition between amorphous and microcrystalline structures, Japanese Journal of Applied Physics, 48 (2009) 122402.
7. S. Inthisang, T. Krajangsang, I.A. Yunaz, A. Yamada, M. Konagai, C.R. Wronski, Physica Status Solidi C, 8 (2011) 2990.
8. S. Inthisang, B. Janthong, P. Sichanugrist, M. Konagai, Fabrication of novel structure a-Si_{1-x}O_x:H/a-SiH/μc-Si:H triple-junction solar cells, Proceedings of 26th EUPVSEC, Hamburg, Germany (2011) 2392.
9. P. Delli Veneri, L. V. Mercaldo, C. Privato, Deposition pressure effects on material structure and performance of micromorph tandem solar cells, Renewable Energy 33, 42 (2008).
10. Rainer Platz, C. Hof, D. Fischer, J. Meier, A. Shah, High-Ts amorphous top cells for increased top cell currents in micromorph tandem cells, Solar Energy Materials and Solar Cells 53 (1998) 1-13.
11. Thin-film silicon solar cells, A. Shah, Editor, EPFL Press, 2010.
12. M. Stuckelberger, M. Despeisse, G. Bugnon, J. –W. Schuttauf, F. – J. Haug, and C. Ballif, Comparison of amorphous silicon absorber materials: Light-induced degradation and solar cell efficiency, Journal of Applied Physics 114 (2013) 154509.
13. P. Delli Veneri, L. V. Mercaldo, E. Bobeico, P. Spinillo, C. Privato, Influence of VHF PECVD microcrystalline silicon properties on solar cell performance, Proceeding of 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris (2004)1469.