



Accordo di Programma MiSE-ENEA



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO



Light management in celle a film sottile

Dr. Maria Luisa Addonizio
ENEA, UTTP-FOS

ENERGIA ELETTRICA DA FONTE SOLARE
Workshop, Roma - 27 maggio 2015

Ossidi trasparenti e conduttivi (TCO)

- Alta band-gap (> 3 eV) \Rightarrow trasparenza nel range visibile dello spettro
- Alto livello di drogaggio \Rightarrow conducibilità

Usi Industriali del TCO

ENERGIA

Elettrodi trasparenti per celle fotovoltaiche (da 6 a 14 \$ /m² il solo TCO)

Vetri basso emissivi (15 \$/m²)

Dispositivi elettrocromici (es. vetri automobili)

ELETTRONICA

Elettrodi trasparenti per display a pannelli piani

TFT's trasparenti, LED's e laser semiconduttori

Domanda TCO glass 500M m² by 2012 ~10 B\$

Il TCO è parte integrante della struttura di un dispositivo PV

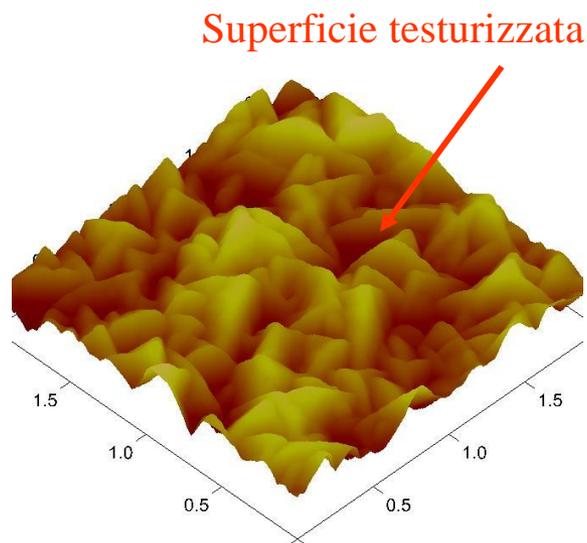
Impiego: tutte le tecnologie PV a film sottile, celle organiche o ibride, eterogiunzioni

Caratteristiche

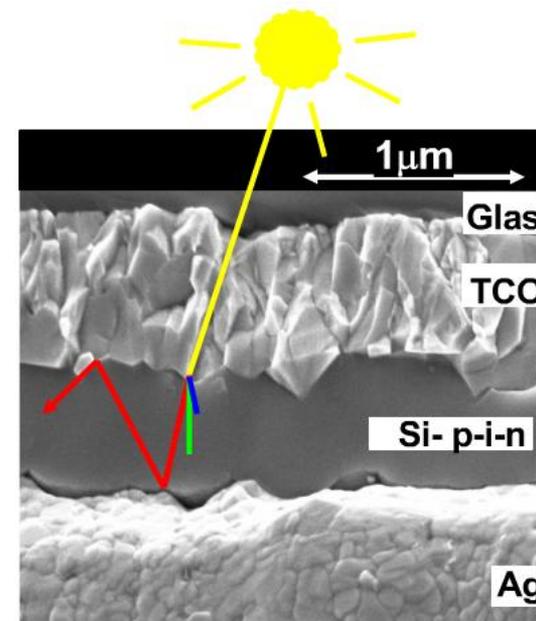
Tipo di cella	TCO di uso corrente	Caratteristiche del TCO
Eterogiunzioni	ITO, ZnO	Buona conducibilità e proprietà interfacciali, bassa temperatura di deposizione, light trapping
CIGS	i-ZnO/Al:ZnO	Stabilità interfacciale al CdS, bassa temperatura di deposizione, resistenza alla diffusione
CdTe	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ /Cd ₂ SnO ₄	Interfaccia CdS/CdTe stabile alla temperatura, barriera alla diffusione
Polimeriche o ibride	ZnO, SnO ₂ , TiO ₂	Nanostrutture con alta superficie esposta, accoppiamento della work-function, corretto livello di drogaggio
a-Si; μ c-Si	SnO ₂ , ITO, ZnO	Stabilità chimica e termica, buona conducibilità, testurizzazione

Caratteristiche del TCO per celle solari a film sottile di silicio

1. Trasparente $T > 80\%$ nel range 400 – 1100 nm
2. Conduttivo $\rho < 1 * 10^{-3} \Omega \text{ cm}$
3. Superficie testurizzata con appropriata morfologia in modo da garantire:
 - Light trapping nella regione IR dello spettro (aumento della corrente fotogenerata (> 25%) e riduzione dello spessore di silicio)
 - effetto anti-riflettente (aumento della radiazione che entra nel dispositivo)



Light scattering



➤ **TCO utilizzati:** SnO_2 : (F, Sb) In_2O_3 :Sn (ITO) ZnO : (Al, Ga, B)

➤ **Disponibilità di mercato e costi di substrati vetro /TCO**

ITO -ampia disponibilità (riduzione riserve di Indio \Rightarrow aumento del costo)

SnO_2 -Monopolio ASAHI Comp. (vetri SLG + buffer di SiO_2 ~ 16 €/m²)

ZnO -assenza di un prodotto commerciale per PV a film sottile

Incidenza del costo del substrato (vetro + TCO) sul processo di produzione: ~ il 30% del costo finale del dispositivo

Vantaggi dell' ossido di zinco

- ✓ Ampia disponibilità di zinco in natura
- ✓ Stabilità al plasma di idrogeno (idoneo sia per a-Si:H che per $\mu\text{c-Si:H}$)
- ✓ Efficace funzione barriera per interdifferenze dal substrato
- ✓ Poco costoso (ottenibile con processi a bassa temperatura)
- ✓ Valida alternativa sia ai costosi ossidi commerciali di SnO_2 che come sostituto dell'ITO a causa della riduzione delle riserve naturali di indio



Customized Low Pressure-
MOCVD apparatus
(ENEA-Elettrovava)

MetalOrganic Chemical Vapour Deposition (LPCVD)

- ✓ Area di deposizione: $30 \times 30 \text{ cm}^2$
- ✓ B:ZnO (BZO)
- ✓ Alta velocità di deposizione $> 2.8 \text{ nm/sec}$
- ✓ Deposito completamente testurizzato

ENEA patent # RM2008A000405 (*Metodo per la fabbricazione in linea di strati sottili di ZnO:B trasparente, conduttivo e testurizzato su larga area, e relativo apparato*)



RF Magnetron Sputtering (MRC-630)

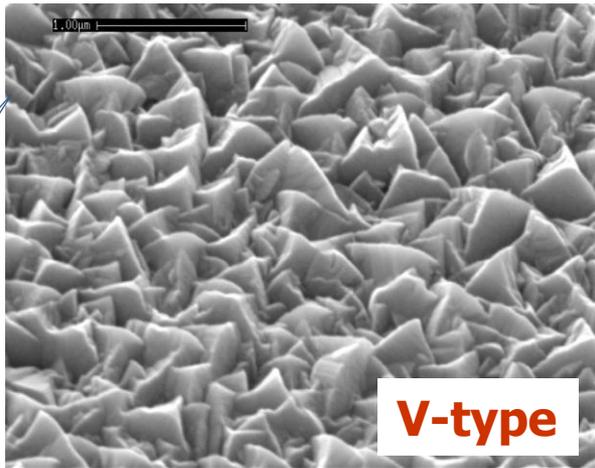
- ✓ Area di deposizione: $30 \times 30 \text{ cm}^2$
- ✓ ZnO: (Al, Ga) (AZO), (GZO), In₂O₃:Sn (ITO)

Uniformità di spessore e proprietà elettriche
Processo perfettamente ripetibile

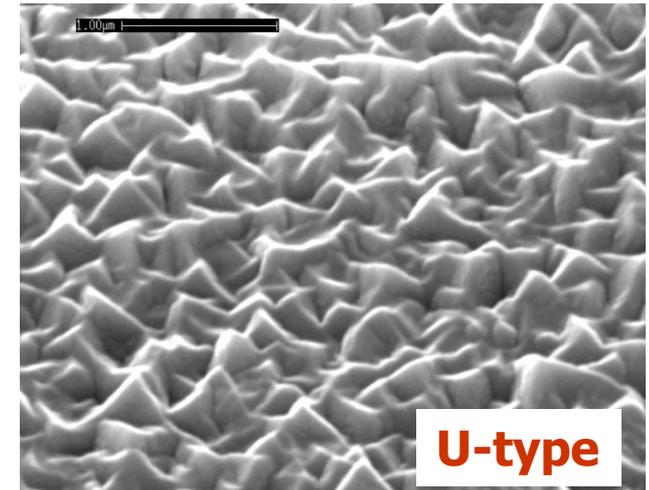
Tecnica sol-gel

Light trapping in celle solari a film sottile ZnO:B a singola testurizzazione

Modifica della superficie: Trattamenti in plasma di Argon - Reactive Ion Etching (RIE)
Dispositivi a film sottile di silicio



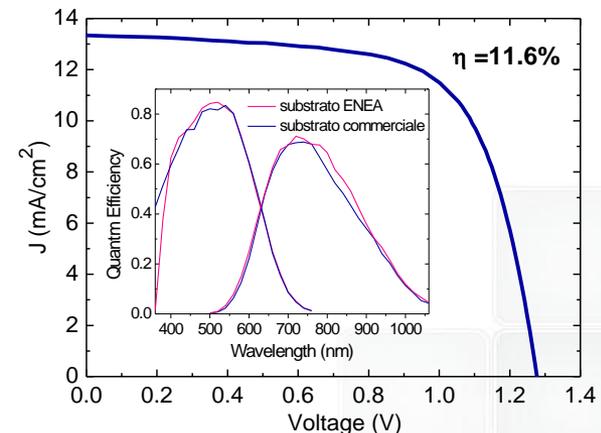
ZnO:B
Spessore ~ 2µm
Depositato per
MOCVD
RIE in plasma di
Ar (30 min)



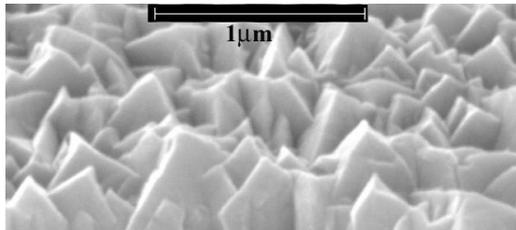
Lo ZnO prodotto per CVD e modificato con trattamento in plasma di argon ha migliori prestazioni rispetto all'SnO₂ commerciale

Addonizio et al. EUPVSEC 2006, 2007
Addonizio et al. TSF 2009

Roma, 27 maggio 2015

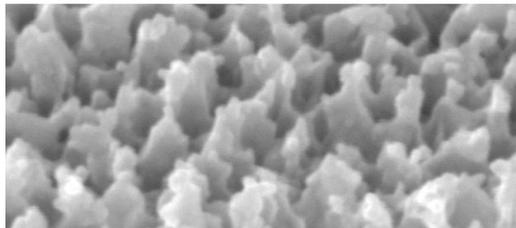


Morphologia e fattore di scattering di superfici di ZnO:B altamente testurizzato

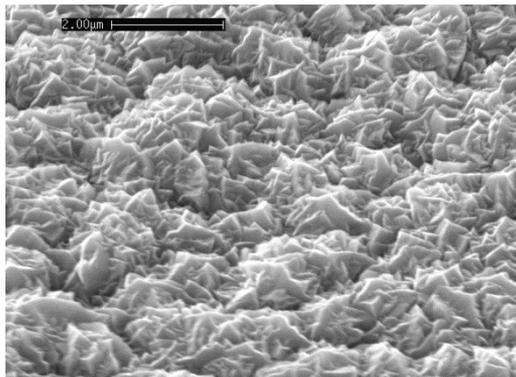


**Struttura
piramidale**

**As grown
(1 layer di BZO)
RMS = 64 nm**

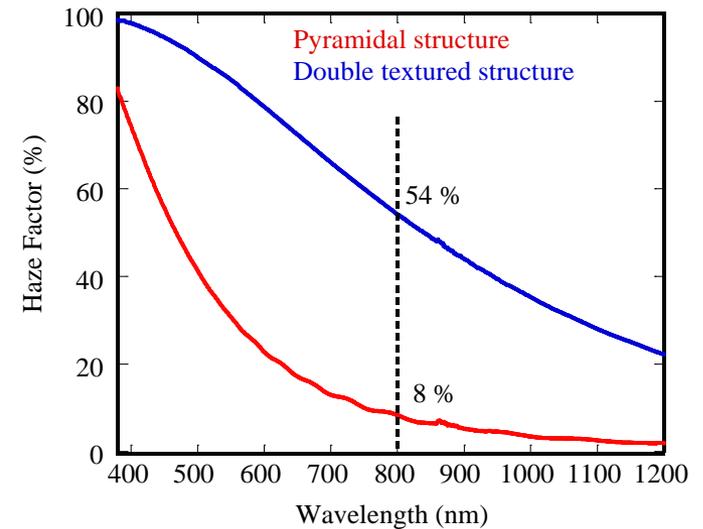
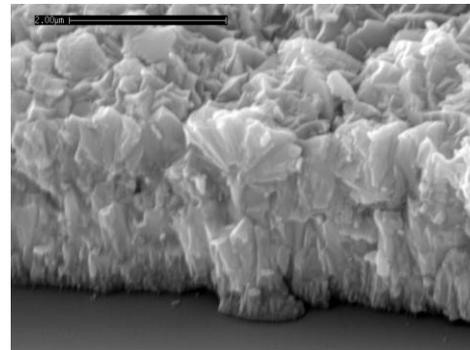


**Etching
HCl**



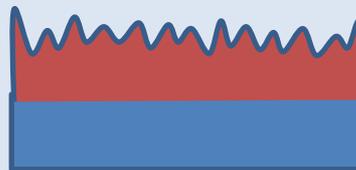
**Struttura a
doppia
testurizzazione**

**Dopo deposizione
2 layer di BZO
RMS = 140 nm**



Elementi innovativi nella strategia TCO nell'ambito del AdP 2012-2014

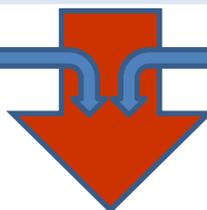
Tecnologia consolidata



TCO naturalmente testurizzato depositato per CVD su vetro flat

Abbattimento costi

Miglioramento light trapping



Testurizzazione vetro

+ [TCO per sputtering
TCO per MOCVD]



Elettrodo frontale conformalmente testurizzato

Metodo Aluminium Induced Texture (AIT)

Metodo Wet Etching in soluzione acida

Metodo Dry Etching in plasma CF_4

Testurizzazione diretta del vetro

Metodo : Aluminium Induced Texture (AIT)



- ✓ Deposizione del metallo (Al ~ 200nm)
- ✓ Trattamento termico a circa 600°C /40 min
- ✓ Attacco chimico

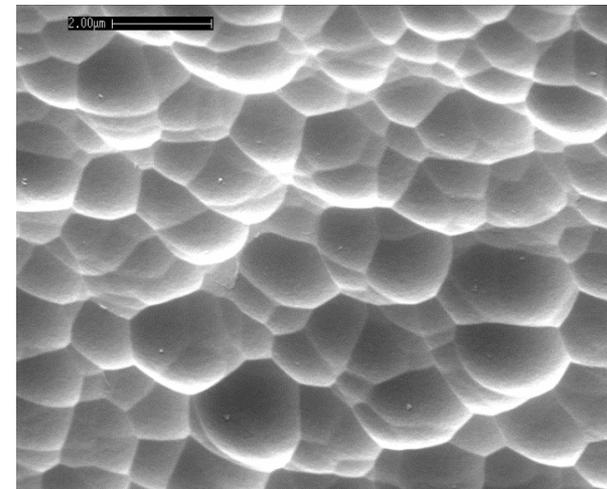
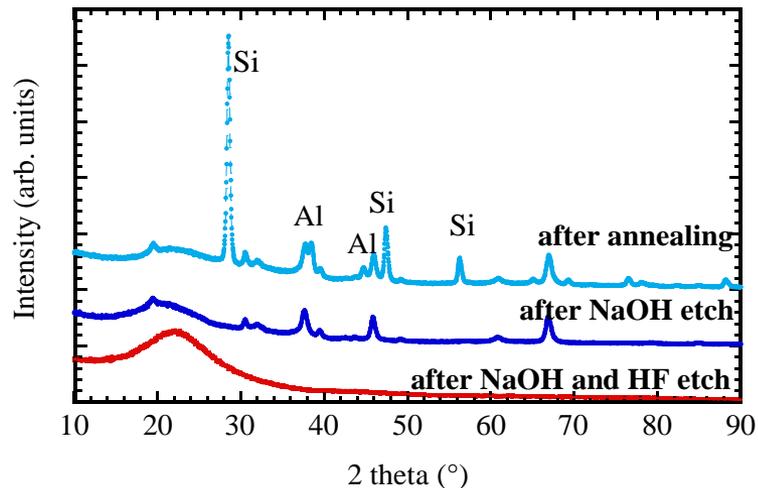


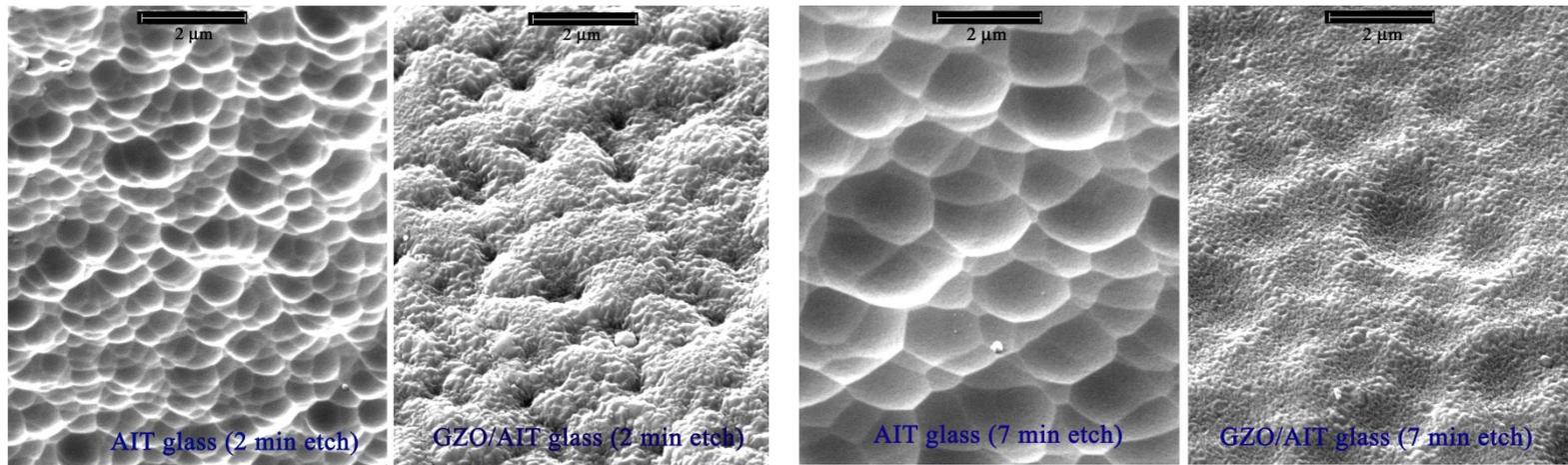
Immagine SEM di un vetro testurizzato

✓ Metodo AIT : Ruolo dell'etching chimico

Effetto del tipo di acido (HF e HF:HNO₃) e del tempo di attacco

✓ Deposizione del TCO : ZnO:Ga per sputtering

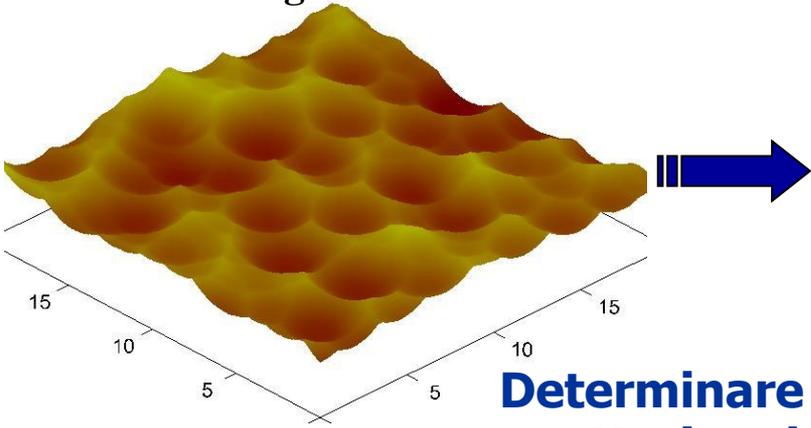
La morfologia e la rugosità dell'ossido sono fortemente dipendenti dalla morfologia del vetro sottostante



RMS =	140	150	71	78
Angolo Incl. =	15	17	9.7	10.5
Haze =	29	33	25	28

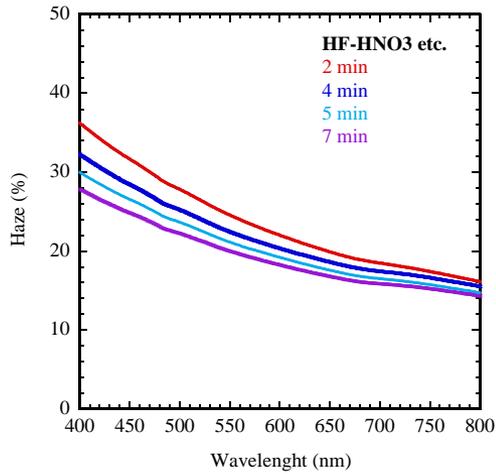
✓ Analisi ottica e morfometrica delle superfici

Immagine AFM

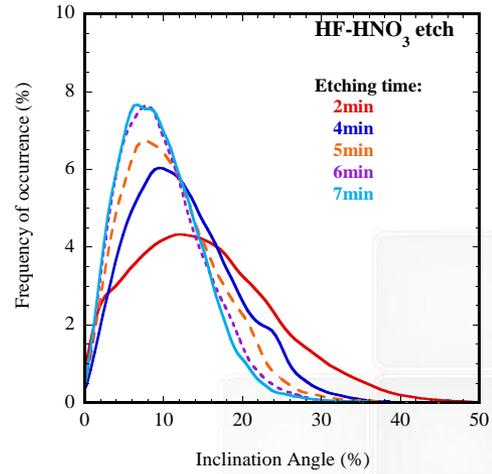


- ✓ Sviluppo di routine di calcolo per l'analisi dei particolari morfologici dell'immagine AFM (Analisi di: rugosità, forma, diametro e profondità delle cavità, angoli di scattering)
- ✓ Relazione tra morfometria delle superfici e proprietà di scattering ottico

Determinare la rugosità migliore capace di produrre uno scattering della luce che dia un efficiente light trapping

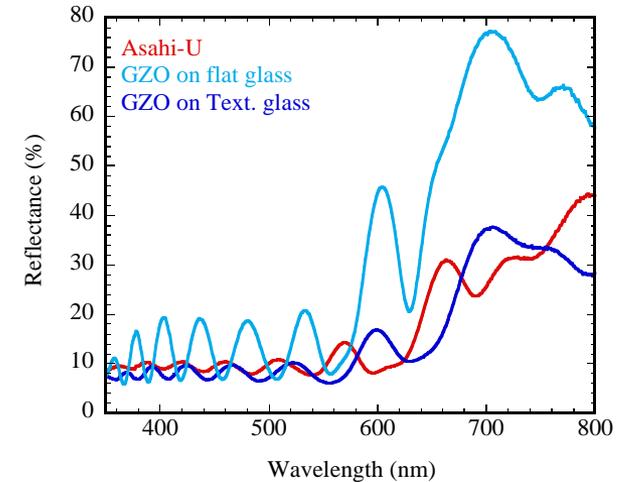
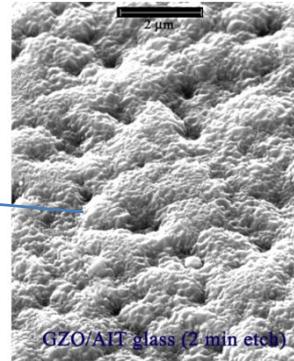
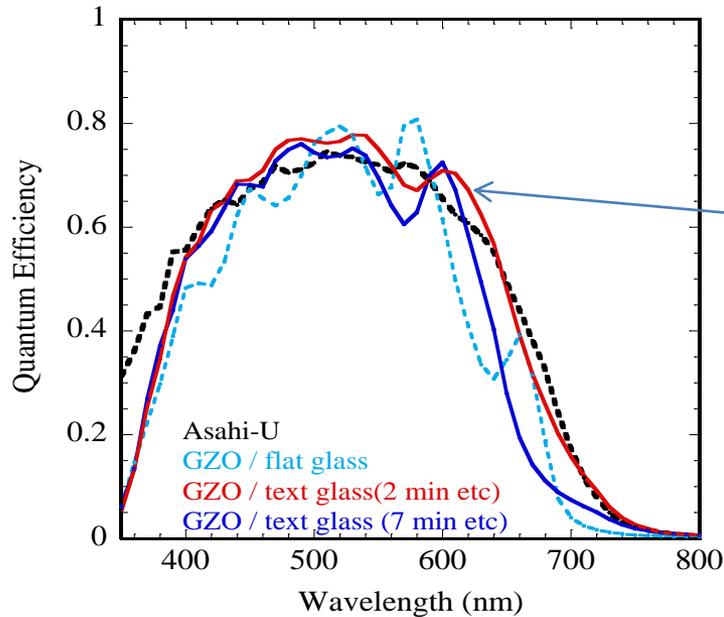


Fattore di scattering e distribuzione angolare delle cavità per differenti tempi di etching



Strategie di Light trapping per celle solari a film sottile: Sviluppo di vetri testurizzati

✓ Realizzazione di dispositivi

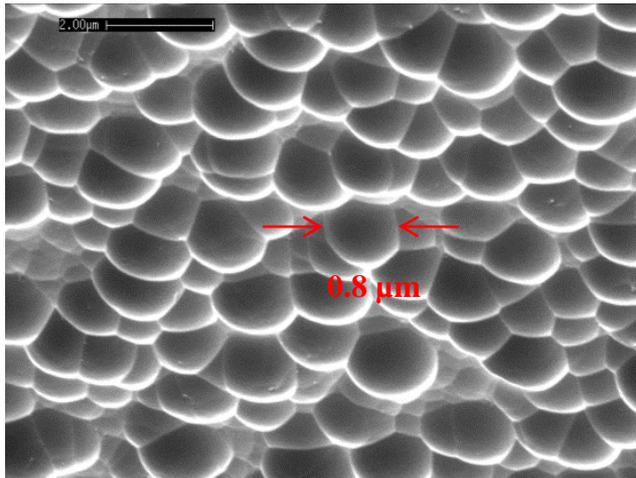


EQE di dispositivi in a-Si:H

**Il dispositivo su GZO/vetro ad alta
testurizzazione mostra miglior confinamento
ottico (efficiente light trapping e migliore effetto
anti-riflesso)**

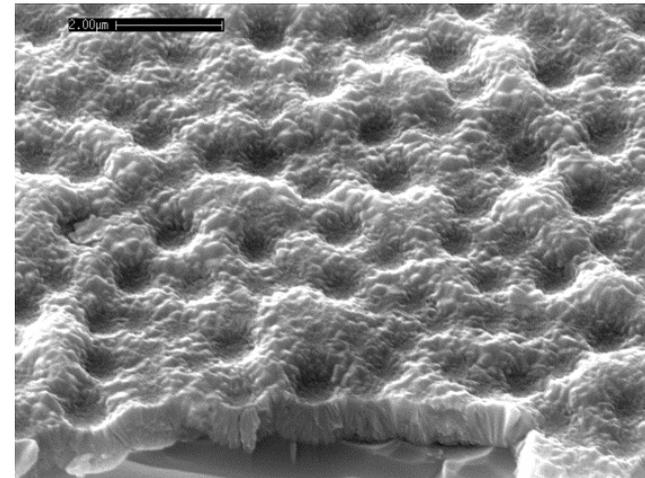
Wet etching della superficie del vetro

Condotto in collaborazione con l'Università "Federico II" di Napoli



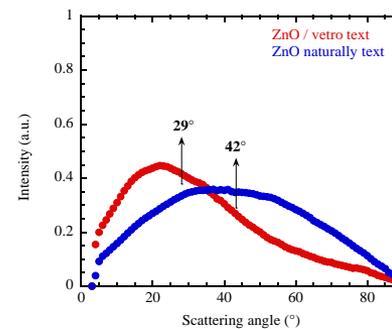
Vetro commerciale **SodaLime**
trattato con soluzioni di acidi
diluiti o vapori
RMS=60 nm

- ✓ Light scattering ad angoli più alti danno un miglior effetto di light trapping all'interno del dispositivo
- ✓ Problemi di uniformità e ripetibilità da ottimizzare



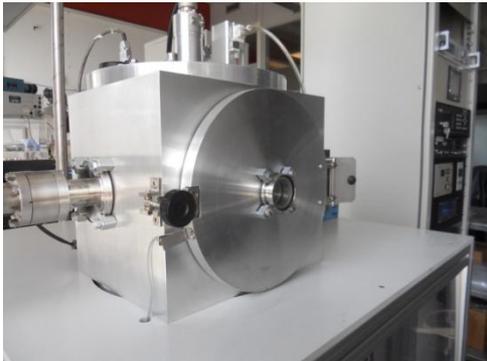
Vetro testurizzato ricoperto di
ZnO:Ga depositato per
sputtering

RMS=103 nm

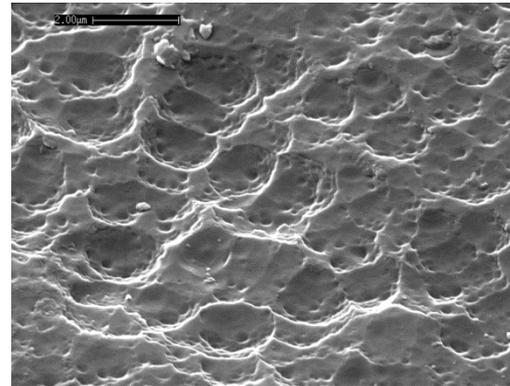


Testurizzazione del vetro mediante trattamenti in plasma

Trattamento RIE della superficie del vetro

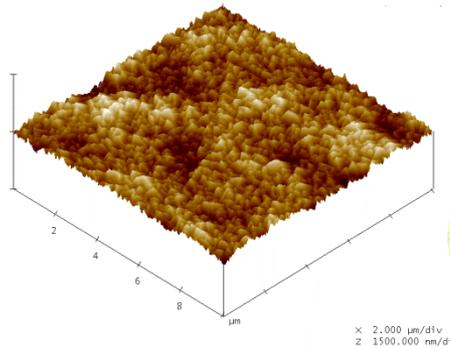


Reactive Ion Etching

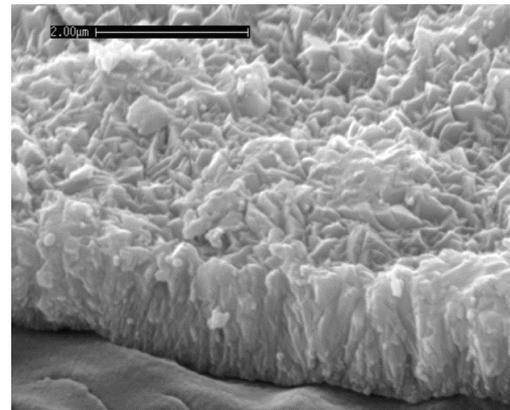


Superficie del vetro trattata
in plasma di CF₄

Presenza di doppia texture



Sono indotte crescite a doppia
testurizzazione



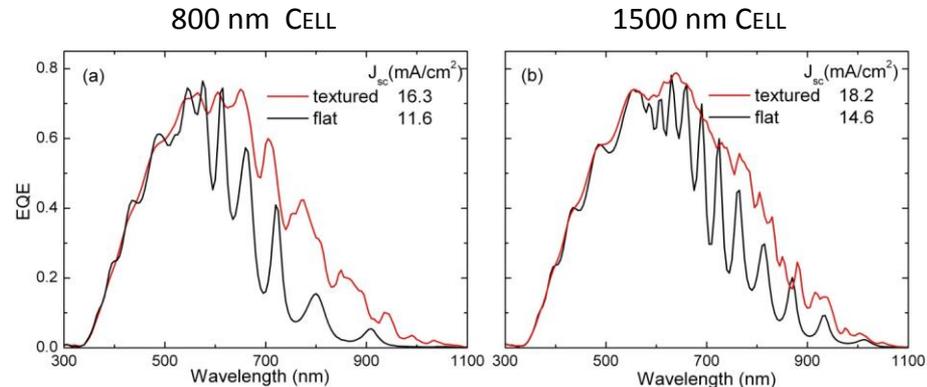
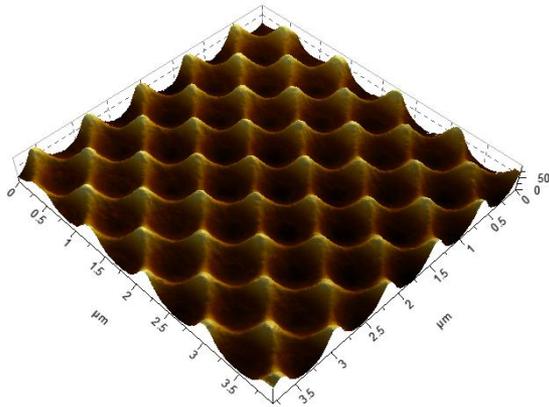
Vetro testurizzato
ricoperto di ZnO:B per
MOCVD

rms ~125 nm

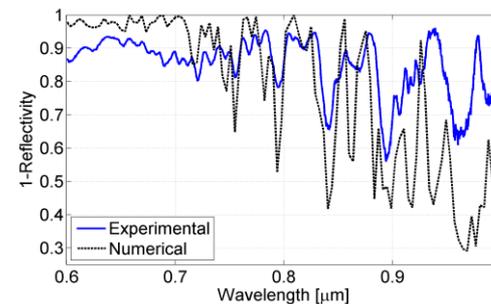
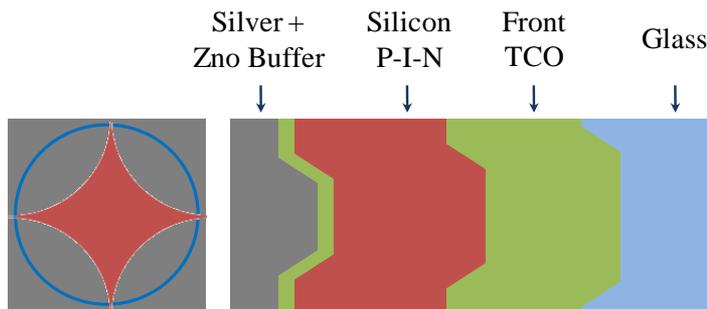
Strategie di light trapping

Strutture periodiche ed aperiodiche

In collaborazione con l'Università del Sannio
Patterning di vetri usati come superstrati per la fabbricazione di celle



Modelli numerici sono stati sviluppati per predire le performances delle celle ed i risultati confrontati con gli esperimenti.



Miglioramento dell'assorbimento per modelli di strutture periodiche ed aperiodiche.

Conclusioni e Prospettive future

- ✓ I differenti approcci sperimentati per testurizzare il vetro hanno fornito risultati promettenti in termini di morfologia e di scattering della radiazione
- ✓ Dispositivi su vetro testurizzato hanno fornito prestazioni, in termini di light trapping, comparabili a quelli che utilizzano TCO naturalmente testurizzato
- ✓ La testurizzazione del substrato di vetro è una valida alternativa tecnologica a costo potenzialmente basso

- **Stabilità delle proprietà elettriche a lungo termine del TCO**
- **TCO ottimizzati per celle ad eterogiunzione**
- **Sviluppo di TCO nanostrutturati per celle ibride**



Grazie per l'attenzione

marialuisa.addonizio@enea.it