

POTENZIALITÀ E LIMITI DEL SILICIO GERMANIO MICROCRISTALLINO COME STRATO ASSORBITORE IN CELLE SOLARI A FILM SOTTILE DI SILICIO

LUCIA V. MERCALDO, IURIE USATII, EMILIA M. ESPOSITO, PAOLA DELLI VENERI

ENEA – Unità Tecnica Tecnologie Portici
Laboratorio Materiali e Dispositivi di Base
Centro Ricerche Portici, Napoli



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

POTENZIALITÀ E LIMITI DEL SILICIO GERMANIO MICROCRISTALLINO COME STRATO ASSORBITORE IN CELLE SOLARI A FILM SOTTILE DI SILICIO

LUCIA V. MERCALDO, IURIE USATII, EMILIA M. ESPOSITO, PAOLA DELLI VENERI

ENEA – Unità Tecnica Tecnologie Portici
Laboratorio Materiali e Dispositivi di Base
Centro Ricerche Portici, Napoli

I Rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina
<http://www.enea.it/it/produzione-scientifica/rapporti-tecnici>

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia.

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

POTENZIALITÀ E LIMITI DEL SILICIO GERMANIO MICROCRISTALLINO COME STRATO ASSORBITORE IN CELLE SOLARI A FILM SOTTILE DI SILICIO

LUCIA V. MERCALDO, IURIE USATII, EMILIA M. ESPOSITO, PAOLA DELLI VENERI

Sommario

Nell'ultima decina d'anni sono stati ottenuti notevoli miglioramenti delle efficienze delle celle a film sottile di silicio utilizzando la giunzione tandem chiamata "micromorfa", fabbricata utilizzando il silicio amorfo (a-Si:H) nella giunzione top e il silicio microcristallino ($\mu\text{-Si:H}$) nella giunzione bottom. Lo svantaggio di tale struttura è la necessità di utilizzare una cella bottom microcristallina relativamente spessa (tipicamente $\geq 2 \mu\text{m}$). Se da una parte si sta lavorando allo sviluppo di regimi di crescita caratterizzati da alte velocità di deposizione, una valida alternativa potrebbe essere l'uso di un materiale assorbitore caratterizzato da un assorbimento più elevato rispetto al silicio microcristallino in modo da ridurre lo spessore della cella bottom mantenendo però un adeguato assorbimento nella regione infrarossa dello spettro solare. L'attività sperimentale descritta in questo lavoro è stata focalizzata sul possibile impiego di leghe di silicio germanio microcristallino idrogenato ($\mu\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ o più sinteticamente $\mu\text{-SiGe:H}$), in quanto tali materiali presentano coefficienti di assorbimento più elevati del $\mu\text{-Si:H}$ nella regione spettrale di interesse. Sono stati realizzati e caratterizzati film di $\mu\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ a contenuto variabile di Ge e a diverse diluizioni di idrogeno. La tecnica di deposizione adottata è la Very High Frequency - Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (VHF-PECVD) a 100 MHz, come per il $\mu\text{-Si:H}$ sviluppato nel nostro laboratorio. I materiali più promettenti sono stati testati in celle solari di diverse architetture. In questo documento sono evidenziate le condizioni di crescita ottimali del materiale ed è dimostrato un effettivo incremento di assorbimento della luce rispetto ai dispositivi che fanno uso di $\mu\text{-Si:H}$, accompagnato però da problemi di natura elettrica. A conclusione del lavoro sono discussi i limiti di questo approccio tecnologico.

Parole chiave: celle solari a film sottile, silicio microcristallino, germanio, PECVD.

Abstract

In the past decade significant improvement of the thin film solar cell efficiency has been obtained by employing the 'micromorph' tandem structure, which uses amorphous silicon (a-Si:H) in the top junction and microcrystalline silicon ($\mu\text{-Si:H}$) in the bottom junction. The weakness of this structure is the need for a rather thick microcrystalline bottom cell (usually $\geq 2 \mu\text{m}$). Researchers are then working on the development of proper high growth rate regimes. A valid alternative could be the use of a different absorber layer characterized by larger absorption with respect to $\mu\text{-Si:H}$, so that the bottom cell thickness could be reduced while keeping a proper absorption in the near infrared region of the solar spectrum. The experimental activity here described has been focused on the possible use of hydrogenated microcrystalline silicon germanium alloys ($\mu\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ or briefly $\mu\text{-SiGe:H}$), as these materials have larger absorption coefficient than $\mu\text{-Si:H}$ in the relevant spectral region. $\mu\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ films with variable Ge content and different hydrogen dilution have been fabricated and characterized. The selected deposition technique is the Very High Frequency - Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (VHF-PECVD) at 100 MHz, as for the $\mu\text{-Si:H}$ developed in our laboratory. The most promising materials have been tested within solar cells of different architectures. In this report the optimal material growth conditions are shown and increased light absorption with respect to standard solar cells with $\mu\text{-Si:H}$ absorber is demonstrated, complemented however by electrical issues. In conclusion the limits of this technological approach are discussed.

Keywords: thin film solar cells, microcrystalline Si, germanium, PECVD.

Indice

Introduzione	7
Procedure sperimentali	8
Ottimizzazione dei film di $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$	9
$\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ come strato assorbitore in celle solari singole e tandem	14
Discussione delle criticità	18
Valutazione di costi / throughput e approcci alternativi	22
Conclusioni	24
Ringraziamenti	25
Riferimenti bibliografici	25

Potenzialità e limiti del silicio germanio microcristallino come strato assorbitore in celle solari a film sottile di silicio

Introduzione

Lo sviluppo di celle solari a film sottile di silicio prevede l'ottimizzazione di dispositivi a singola o a multi-giunzione, che utilizzano come materiali assorbitori film di silicio o leghe di silicio a struttura amorfa o microcristallina. Le efficienze stabili più elevate si ottengono con strutture a multigiunzione e tra le più promettenti figura la giunzione tandem chiamata "micromorfa", che utilizza il silicio amorfo nella giunzione top e il silicio microcristallino nella giunzione bottom (figura 1 (a)) [1-3]. Questi materiali presentano, infatti, un'eccellente combinazione delle gap di energia che consente di sfruttare in maniera ottimale lo spettro solare. A causa del basso coefficiente di assorbimento del silicio microcristallino nella regione del rosso/vicino-infrarosso è, però, necessario realizzare una cella bottom molto spessa (tipicamente con spessori di circa 2 μm o più) per ottenere un buon adattamento di corrente con la cella top (di spessore pari a circa 0.2 - 0.3 μm) ad essa collegata in serie [4]. Dal punto di vista industriale ciò pone delle limitazioni alla riduzione dei costi di fabbricazione potenzialmente ottenibile con la tecnologia delle celle tandem micromorfe [5]. Si è quindi posta grossa attenzione su possibili processi di crescita del silicio microcristallino ad alto rate. In questo approccio risulta però essenziale adattare opportunamente le condizioni di deposizione in modo da preservare le proprietà optoelettroniche del materiale. Ciò richiede di lavorare in una finestra di parametri piuttosto stretta che può comportare problemi in produzione. Un'alternativa valida può essere l'utilizzo di un materiale assorbitore nella cella bottom caratterizzato da un migliore assorbimento della radiazione solare che consenta di ridurre drasticamente lo spessore dello strato da inserire nel dispositivo (figura 1 (b)). In questo ambito presso l'AIST in Giappone è stato proposto l'uso della lega di silicio germanio microcristallino ($\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$) quale assorbitore a soglia in assorbimento modificabile a valori via via più bassi di energia inglobando quantitativi crescenti di germanio [6-10].

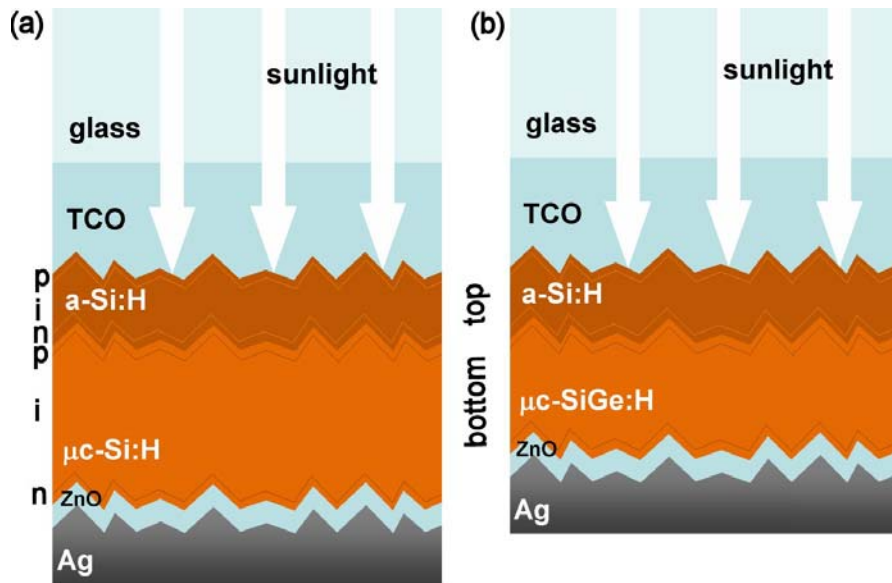


Figura 1: Schema della sezione di una cella solare tandem tipo p-i-n/p-i-n in a-Si:H/μc-Si:H, nota come micromorfa, (a) e di una cella in a-Si:H/μc-SiGe:H con potenzialità di riduzione dello spessore della giunzione “bottom” (b).

La possibilità di innalzare il coefficiente di assorbimento nell’infrarosso è sicuramente un aspetto promettente di questo approccio tecnologico. La messa a punto di materiale “*device-grade*” è però delicata, dati gli effetti deleteri dell’incorporazione di Ge sia sulle proprietà di trasporto che sulla cristallinità del materiale [11]. D’altra parte i risultati dell’AIST in ref. [10] (efficienza iniziale di 11.2% per celle tandem con uno spessore dell’assorbitore della cella posteriore in $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ridotto a soli 0.9 μm) sono rilevanti. Su tali basi potenzialità e limiti di questo approccio tecnologico meritano sicuramente di essere esplorati, effettuando uno studio approfondito mirato alla individuazione della composizione ottimale della lega di $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, bilanciando tra il guadagno in assorbimento e l’incremento delle perdite per ricombinazione dei portatori di carica ottenuti al crescere del contenuto di Ge. Inoltre vanno considerati anche aspetti importanti quali la necessità di introdurre un gas costoso come il germano (GeH_4) per la sintesi del materiale e la possibile diminuzione del rate di deposizione rispetto al puro silicio microcristallino, dovendo utilizzare regimi che in qualche modo favoriscano la cristallinità del materiale. In vista dell’applicazione in linea di produzione è sicuramente importante verificare anche il grado di difficoltà nel passare dai parametri di crescita di materiale $\mu\text{c-Si:H}$ standard ai parametri necessari a realizzare $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ con opportune proprietà optoelettroniche ed eventuali requisiti aggiuntivi in termini di livelli di contaminanti. In questo lavoro sono stati abbracciati tutti questi aspetti.

Procedure sperimentali

Il lavoro sperimentale di fabbricazione è stato portato avanti nel sistema di deposizione cluster tool della MVSsystems Inc. (Golden, Colorado – USA) presente nei laboratori dell’ENEA - Centro

Ricerche Portici e dedicato alla tecnologia fotovoltaica a film sottile di silicio [12-18]. Il sistema che può alloggiare substrati di dimensione fino a $10 \times 10 \text{ cm}^2$. In particolare i film di $\mu\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ sono stati depositati nel reattore VHF-PECVD (Very High Frequency – Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) alla frequenza di 100 MHz con elettrodi distanziati di 15 mm e distribuzione dei gas di processo in geometria cross-flow. I film, di spessore di $\sim 500 \text{ nm}$, sono stati depositati su substrati di vetro Corning Eagle XG e sono stati poi caratterizzati da un punto di vista strutturale, ottico ed elettrico. L'analisi strutturale dei campioni è stata effettuata mediante spettroscopia Raman, utilizzando uno spettrometro in-Via della Renishaw dotato di tre sorgenti laser. Per questo studio è stata impiegata la riga a 514 nm di un laser a ioni Ar^+ . L'analisi delle proprietà ottiche è stata effettuata misurando gli spettri di trasmittanza e riflettanza dei film con uno spettrofotometro UV/Vis/NIR della Perkin Elmer (λ -900) dotato di sfera integratrice. A partire da questi spettri è stato poi valutato il coefficiente di assorbimento ottico (α). L'indagine sulle proprietà elettriche è stata effettuata realizzando dei contatti metallici coplanari sui film e misurando la conducibilità in condizioni di buio (σ_D) e sotto illuminazione a 100 mW/cm^2 (σ_L).

Materiali selezionati sono stati utilizzati come strati assorbitori in celle solari. I dispositivi realizzati sono celle solari a singola giunzione tipo p-i-n e n-i-p cresciute su vetri commerciali Asahi VU, aventi SnO_2 testurizzato come elettrodo frontale. E' noto che l'alto contenuto di idrogeno nel plasma utilizzato per la deposizione dei film di silicio microcristallino danneggia lo strato di SnO_2 . Dunque, prima di realizzare la struttura p-i-n è stato depositato per sputtering uno strato protettivo sottile di ZnO:Al (20 nm). Lo spessore dello strato assorbitore è stato fissato generalmente a $0.5 \mu\text{m}$. Come strati p e n, è stato utilizzato il silicio microcristallino drogato aggiungendo rispettivamente trimetilboro e fosfina nella miscela gassosa di processo. Gli strati drogati sono stati depositati in regime PECVD standard (frequenza di 13.56 MHz) nello stesso impianto in camere di deposizione dedicate. In alcuni dispositivi in $\mu\text{-SiGe:H}$ sono stati utilizzati strati drogati alternativi a base di ossido di silicio non stechiometrico a fase mista e in altri ancora sono stati inseriti degli strati buffer tra strati drogati e strato intrinseco. Sono state inoltre depositate delle celle tandem con giunzione anteriore in silicio amorfo e giunzione posteriore in $\mu\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$. In tutti i casi l'area delle celle è stata definita pari a 1 cm^2 utilizzando una maschera metallica durante il processo di deposizione dell'elettrodo posteriore in $\text{ZnO:Al}(80\text{nm})/\text{Ag}$. I dispositivi sono stati caratterizzati misurando la caratteristica corrente-tensione $J(V)$ sotto illuminazione, con simulatore solare WACOM a doppia lampada in condizioni standard ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, spettro AM1.5g, 1000 W/m^2), e l'efficienza quantica esterna (EQE) utilizzando un banco Bentham-PVE300. Lo studio della EQE in questo lavoro è determinante per valutare gli effetti alle alte lunghezze d'onda dell'introduzione del Ge nello strato assorbitore. Per celle selezionate, è stata anche effettuata una misura di riflettanza con spettrofotometro λ -900 della PerkinElmer dotato di sfera integratrice per valutarne il comportamento puramente ottico.

Ottimizzazione dei film di $\mu\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$

Una prima indicazione sui parametri di deposizione per i film di $\mu\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ è stata estratta sulla base dello studio dei range riportati in letteratura [6-11], opportunamente raccordati alle

condizioni di deposizione messe a punto presso i nostri laboratori per i film di silicio microcristallino puro [12,13]. In particolare su tali basi la pressione è stata mantenuta pari a 500 mTorr e la potenza della scarica a bagliore a 20 W. L'effetto dell'incorporazione del Ge è stato studiato aggiungendo sistematicamente alla miscela di gas di partenza (silano e idrogeno) quantità crescenti di GeH₄. E' stato necessario mantenere bassi i flussi di germano utilizzato sia perché esso viene decomposto più efficacemente del silano durante il processo di deposizione, sia perché l'incorporazione di atomi di Ge può indurre la creazione di stati di difetto e stati accettori che possono deteriorare la fase cristallina e la qualità elettronica del materiale. Il flusso di idrogeno, e in particolare la diluizione di idrogeno H₂/SiH₄, è un parametro cruciale per la realizzazione di film con fase microcristallina. Poiché la crescita di fase ordinata è sfavorita dall'introduzione di Ge, è stato necessario incrementare il valore di questo parametro rispetto alle tipiche quantità sufficienti per crescere silicio microcristallino.

La struttura dei campioni è stata studiata mediante micro-Raman, che consente in modo rapido e non distruttivo di individuare la presenza di fase ordinata in film sottili di Si in base alla presenza nello spettro di un picco stretto e ben definito a 520 cm⁻¹, laddove la fase amorfa è invece caratterizzata da una banda più ampia e spostata a numeri d'onda più bassi (480 cm⁻¹). In caso di film di $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, ci si aspetta comunque di vedere il classico picco stretto del legame Si-Si, ma leggermente spostato a causa della presenza di atomi di Ge nei domini ordinati. Essendo lo shift proporzionato al contenuto di Ge è anche possibile risalire al contenuto approssimativo di Ge nel materiale, come mostrato in ref. [6].

In figura 2 (a) sono riportati gli spettri Raman di una serie di film a contenuto di Ge crescente, ottenuti variando il rapporto $R = \text{GeH}_4 / (\text{GeH}_4 + \text{SiH}_4)$ dei flussi gassosi a diluizione di idrogeno H₂/SiH₄ = 40. Il materiale cresciuto senza germano (R = 0) presenta lo spettro caratteristico del silicio microcristallino dominato dal picco centrato a 520 cm⁻¹. È evidente lo spostamento di tale picco verso numeri d'onda più bassi all'aumentare del rapporto R (ovvero della concentrazione di gas GeH₄ e quindi del contenuto di Ge nel materiale). Contemporaneamente negli spettri Raman compaiono altri due contributi centrati a circa 400 cm⁻¹ e 290 cm⁻¹ (il picco a numero d'onda più basso non è mostrato in figura) dovuti rispettivamente al legame Si-Ge e al legame Ge-Ge. Nel processo di ottimizzazione si è visto che un buon compromesso tra incremento del coefficiente di assorbimento e deterioramento delle proprietà elettriche si ottiene per materiali che presentano il picco Si-Si centrato intorno a 510-511 cm⁻¹ (corrispondente a $x \sim 0.9$ nella formula $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$), mentre shift superiori corrispondono a contenuto di Ge tale da avere forte deterioramento delle proprietà elettriche. Nella serie di figura 2 la concentrazione ottimale di germano in fase gassosa è ~ 9% (curva rossa in figura). Per confronto in figura è riportato anche lo spettro (simboli neri) di un film fornito dall'istituto di ricerca Next Energy in Germania, che negli ultimi anni ha avviato un'attività analoga di sviluppo di assorbitori in $\mu\text{c-SiGe:H}$ [19]. Strutturalmente questo campione e il nostro film depositato a R = 9% sono praticamente equivalenti.

Gli spettri di assorbimento della stessa serie di film sono riportati in figura 2 (b). Come atteso, l'aggiunta di Ge comporta un aumento notevole del coefficiente di assorbimento. Si noti in particolare lo shift significativo verso il rosso della soglia di assorbimento, con il parametro E₀₄ (energia alla quale il coefficiente di assorbimento è pari a 10⁴ cm⁻¹) che da più di 2 eV scende sotto 1.8 eV. Anche in termini ottici è evidente che il film fornito da Next Energy ha proprietà analoghe a

quelle del materiale ENEA realizzato a $R = 9\%$, da noi individuato come parametro di crescita ottimale.

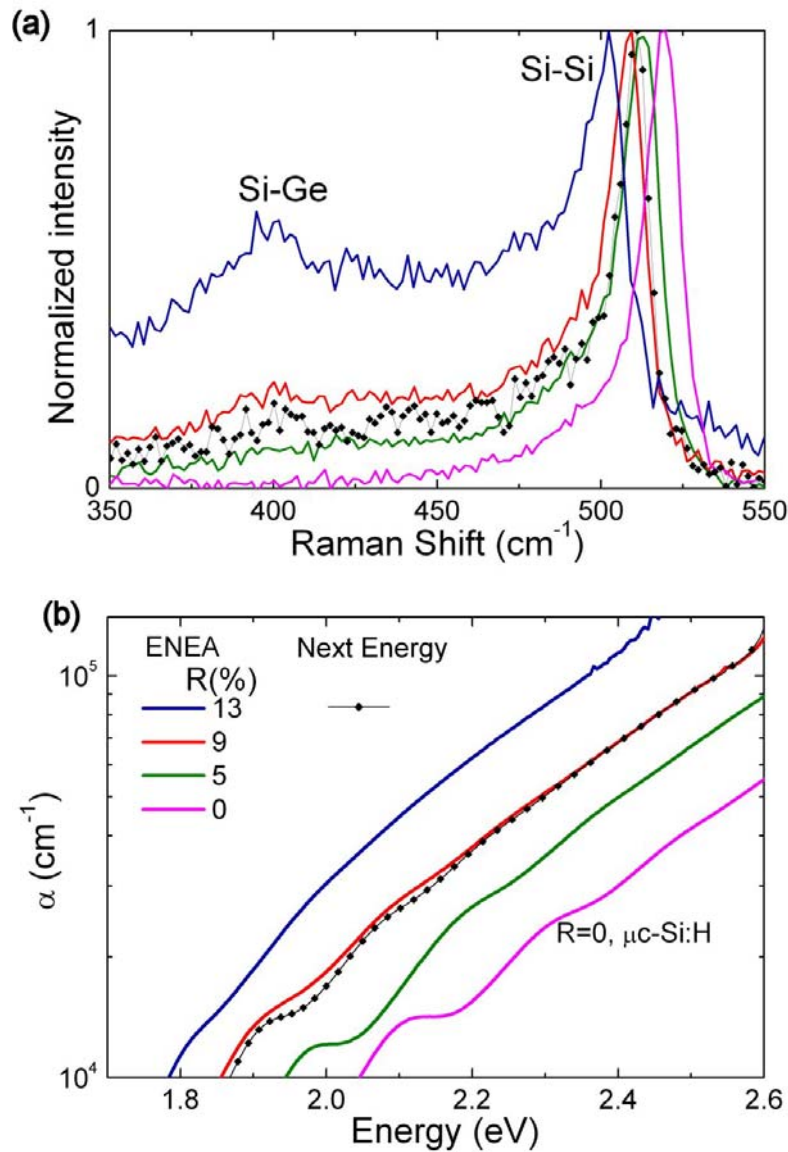


Figura 2: Confronto di proprietà strutturali e ottiche di una serie di film di $\mu\text{c-SiGe:H}$ realizzati in ENEA al variare del parametro di crescita R (linee) e di un film ottimizzato per uso fotovoltaico presso i laboratori dell'istituto di ricerca Next Energy in Germania (simboli in nero): spettri Raman normalizzati (a) e spettri del coefficiente di assorbimento (b). Il codice dei colori riportato in (b) è valido per entrambi i pannelli.

Nel corso della sperimentazione è stato poi valutato opportuno sostituire la bombola di germano per sospette contaminazioni. Con la nuova bombola è stato necessario abbassare i flussi di GeH_4 passando a concentrazioni di circa $4.5 - 5\%$ per mantenere lo shift del picco Raman intorno al valore ottimale. In ogni caso a seconda dello stato della camera di deposizione (essenzialmente quantità e tipologia di materiale che man mano ricopre le pareti) è sempre necessario valutare se

sono necessari piccoli riadattamenti dei flussi dei gas che compongono la miscela gassosa. Si può concludere che il rapporto R va di volta in volta riadattato valutando che il film presenti il picco Si-Si nello spettro Raman posizionato intorno a $510 - 511 \text{ cm}^{-1}$. In ogni caso R si è sempre mostrato inferiore al 10%.

A parte il rapporto R, che regola il contenuto di Ge, anche la diluizione di idrogeno va ottimizzata. In figura 3 sono riportati gli spettri Raman normalizzati (a) e gli andamenti del coefficiente di assorbimento (b) per una serie di campioni con R fissato al valore ottimale e rapporto dei flussi H_2/SiH_4 nel range $17.5 - 40.0$, mantenendo fissati tutti gli altri parametri di crescita.

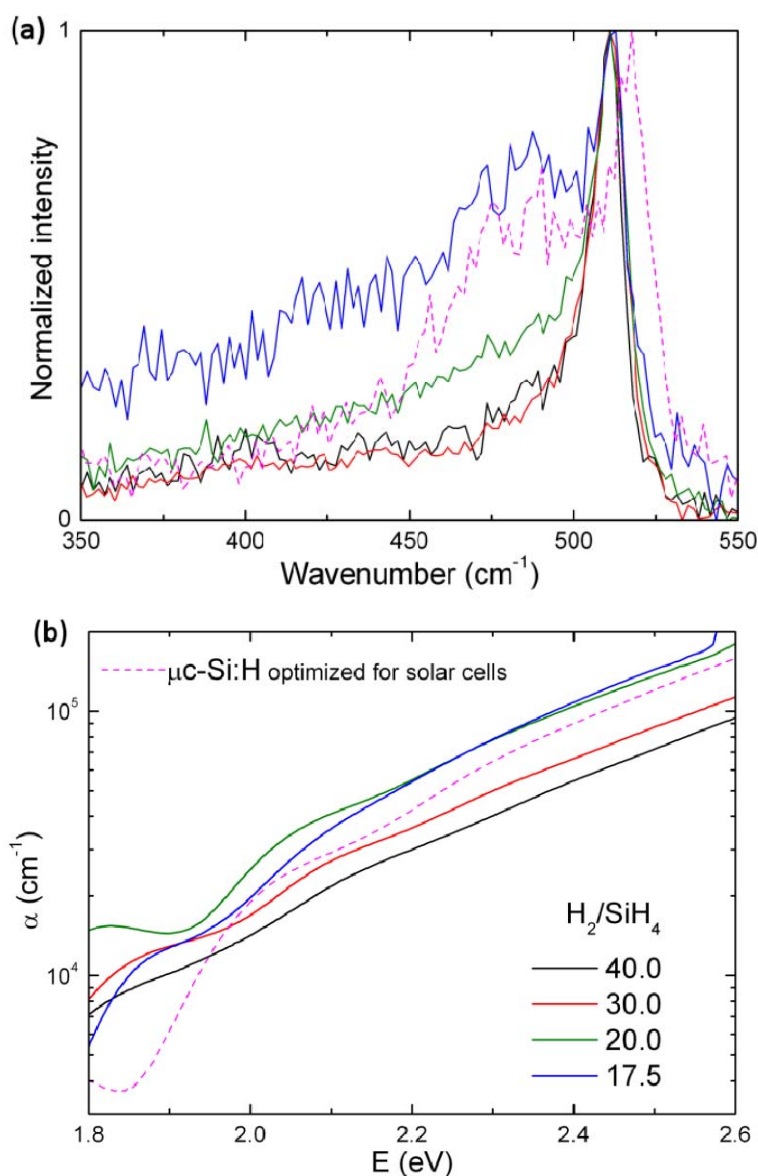


Figura 3: (a) Spettri Raman normalizzati e (b) coefficiente di assorbimento di una serie di film di silicio-germanio microcristallino cresciuti a R ottimale e diluizione di idrogeno variabile (i valori sono riportati in (b) e si riferiscono ad entrambe le figure). Per confronto sono anche mostrati gli spettri per un film di silicio microcristallino con frazione cristallina ottimizzata per l'uso come strato assorbente in celle solari.

Il cambiamento strutturale dei film al variare della diluizione di idrogeno è evidente in Fig. 3 (a): a partire da film con fase amorfa trascurabile ottenuti a più alti valori di H_2/SiH_4 (30.0 e 40.0) si osserva lo sviluppo dell'ampia banda a 480 cm^{-1} tipica del silicio amorfo nel passare a diluizioni più basse. In particolare per $H_2/SiH_4 = 17.5$, lo spettro è molto simile a quello del silicio microcristallino con frazione cristallina ottimizzata per l'uso come strato assorbitore in celle solari (curva magenta tratteggiata), a parte lo shift del picco del silicio in fase ordinata dovuto alla presenza del Ge. Si tenga però presente che per il silicio microcristallino vengono utilizzate diluizioni di idrogeno più basse per ottenere queste frazioni cristalline (in particolare $H_2/SiH_4 \sim 12$ per il film in figura 3). L'andamento delle curve di assorbimento, mostrato in figura 3(b), rispecchia tali variazioni strutturali, come risulta evidente utilizzando un modello di mezzo efficace che descrive il materiale come una miscela di fase amorfa e fase cristallina, ognuna con il suo caratteristico coefficiente di assorbimento. È noto che nel range di energia di 2 - 4 eV l'assorbimento del silicio amorfo è più elevato rispetto al silicio cristallino. Il crescente contenuto amorfo nella serie di campioni al decrescere del parametro di deposizione H_2/SiH_4 comporta quindi un innalzamento della curva di α per $E > 2\text{eV}$ (fig. 3(b)). Avendo come riferimento il silicio microcristallino ottimizzato, è evidente che per non perdere in assorbimento ad alta energia, è quindi necessario scendere in diluizione di idrogeno. Si osservi che, grazie alla presenza di Ge, con H_2/SiH_4 pari a 20.0 e 17.5 l'intera curva di assorbimento è più alta rispetto a quella del $\mu\text{-Si:H}$. Sotto i 2 eV, a parte degli effetti di frange di interferenza non completamente eliminate dagli spettri, invece, si vede come la cristallinità più elevata aiuti a mantenere più alto il coefficiente di assorbimento (la curva blu mostra una decrescita più rapida, come nel caso del film di $\mu\text{-Si:H}$ con contenuto simile di fase amorfa), dato il crollo del contributo ad α da parte della fase amorfa in prossimità della bandgap.

L'analisi ottica mostra le ottime potenzialità del materiale come valido assorbitore della luce per celle solari tandem. L'incorporazione di Ge però ha effetti deleteri sulle proprietà di trasporto del materiale. Per questo motivo ci si è mantenuti su concentrazioni di Ge nella lega intorno al 10% (corrispondenti a shift Raman di $\sim 510 - 511\text{ cm}^{-1}$). Anche una diluizione di idrogeno elevata può essere dannosa, a causa della formazione di un'alta densità di bordi di grano in una struttura con frazione cristallina molto alta. Effettivamente, per le serie a diluizione di idrogeno molto spinta ($H_2/SiH_4 = 100$) lo studio ha evidenziato valori molto elevati di σ_D (dell'ordine di $10^{-4} - 10^{-5}\text{ S/cm}$) e una scarsa fotosensibilità ($\sigma_L/\sigma_D < 10$). Valori più ragionevoli sono stati ottenuti riducendo la diluizione di idrogeno sotto 40. In figura 4 sono riportate le conducibilità per campioni sia di $\mu\text{-SiGe:H}$ (a contenuto di Ge già ottimizzato) che di $\mu\text{-Si:H}$ cresciuti a diverse diluizioni. In entrambi i casi l'effetto principale dell'abbassamento della diluizione di idrogeno è la diminuzione della conducibilità di buio accompagnato da un aumento del guadagno di conducibilità fotoindotta (σ_L/σ_D), legato alla frazione crescente di fase amorfa nel materiale. In particolare è notevole e promettente il guadagno ottenuto per i film di $\mu\text{-SiGe:H}$ cresciuti alle diluizioni più basse ($\sigma_L/\sigma_D > 10^4$).

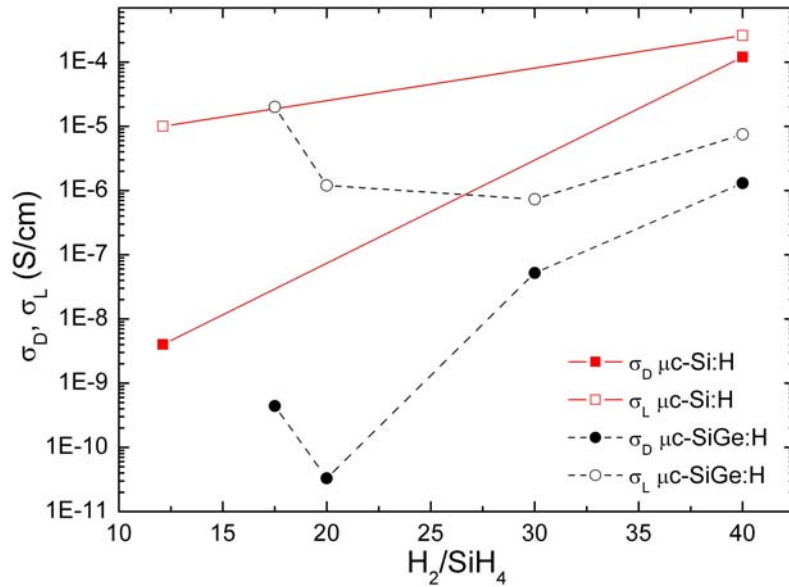


Figura 4: Conducibilità in buio (σ_D) e sotto illuminazione a 100 mW/cm^2 (σ_L) di film di $\mu c-SiGe:H$ con contenuto di Ge ottimizzato depositati a diluizione di idrogeno variabile. Per confronto sono riportate anche le conducibilità misurate per film di $\mu c-Si:H$ a due diverse diluizioni, dove il valore più basso è quello utilizzato per depositare il materiale ottimale per l'uso fotovoltaico.

$\mu c-Si_{1-x}Ge_x:H$ come strato assorbitore in celle solari singole e tandem

I materiali più promettenti sono stati di volta in volta testati come strati assorbitori in celle solari di diverse architetture sia in versione a singola giunzione che in configurazione tandem. Per quanto riguarda le celle p-i-n singole in $\mu c-SiGe:H$, l'assorbimento della luce (con conseguente generazione di cariche elettriche) è indubbiamente più elevato rispetto alle celle in $\mu c-Si:H$, come evidente da misure ottiche o anche da semplice ispezione visiva. Nell'inset di figura 5 è appunto mostrata una foto in vista frontale delle due tipologie di campioni: le zone scure di forma quadrata corrispondono ai contatti posteriori in ZnO:Al/Ag da 1 cm^2 realizzati a valle degli strati semiconduttori p-i-n depositati sull'intero substrato di vetro/TCO (sono anche visibili le piste di Ag depositate sull'elettrodo frontale di TCO per migliorare la resistenza serie). Nelle regioni libere da metallo, in cui la struttura p-i-n è osservabile in trasmissione, è evidente l'assorbimento più elevato della cella in $\mu c-SiGe:H$ (a sinistra). Quantitativamente la misura di riflettanza dei due tipi di cella mostra che a $\lambda > 600 \text{ nm}$ effettivamente nel caso del $\mu c-SiGe:H$ meno luce è riflessa fuori dopo l'attraversamento della cella fino al back reflector e ritorno, grazie al coefficiente di assorbimento più elevato (figura 5).

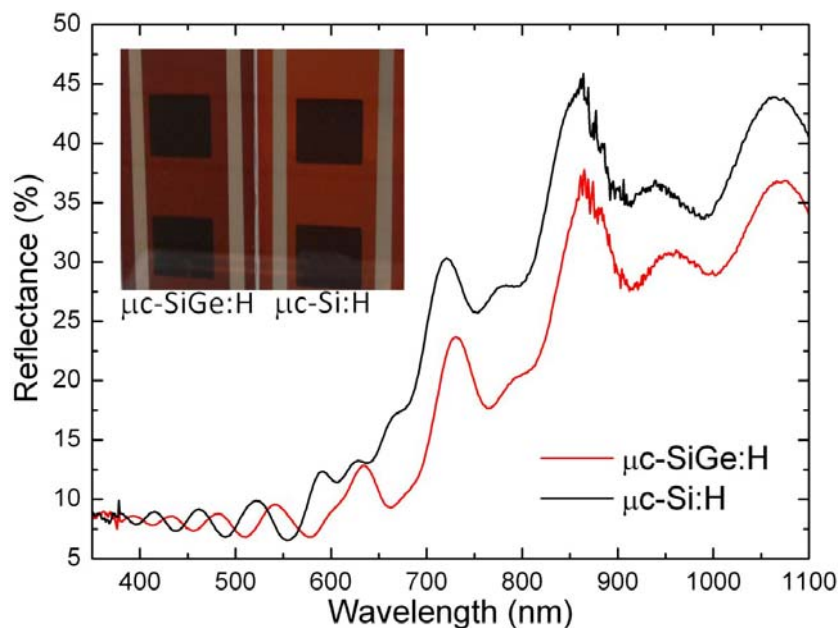


Figura 5: Riflettanza dal lato del vetro della cella di riferimento in $\mu\text{c-Si:H}$ e di una cella in $\mu\text{c-SiGe:H}$ (strato intrinseco cresciuto con $\text{H}_2/\text{SiH}_4=20$). Nell'inset è mostrata l'immagine in vista frontale dei due campioni, per ognuno dei quali sono visibili due celle da 1 cm^2 .

Il guadagno in termini ottici è stato dimostrato anche su celle tandem sottili, con spessore complessivo degli strati semiconduttori (intrinseci e drogati) $\leq 1 \mu\text{m}$. Poiché le due sottocelle del dispositivo tandem sono collegate in serie, gli spessori degli strati deputati all'assorbimento della luce devono essere opportunamente adattati in modo da essere in condizioni vicine al "matching" delle correnti. Per il dispositivo micromorfo di riferimento sono stati considerati rispettivamente spessori di 140 nm e 720 nm per gli strati intrinseci di silicio amorfo e di silicio microcristallino. Per lo strato in $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ sono stati considerati valori più bassi (intorno ai 500 nm) per tener conto del coefficiente di assorbimento più elevato di questo materiale rispetto al $\mu\text{c-Si:H}$.

Le prestazioni fotovoltaiche della cella di riferimento sono prossime allo stato dell'arte (dispositivo a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ in Tabella 1), tenendo conto che gli spessori ridotti degli strati assorbitori naturalmente limitano la densità di corrente di corto circuito J_{SC} e quindi l'efficienza. I dispositivi tandem con cella posteriore in $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ sono risultati funzionanti, ma con prestazioni peggiori rispetto alla cella micromorfa. I parametri fotovoltaici per uno dei dispositivi migliori sono riportati in Tabella 1. Essenzialmente sono stati riscontrati bassi valori sia di tensione di circuito aperto ($V_{\text{OC}} \sim 1 \text{ V}$) che di fill factor ($\text{FF} \sim 55\%$). In questi dispositivi si osserva che il basso FF è dovuto ad un peggioramento sia di resistenza serie che di resistenza di shunt. I bassi valori di V_{OC} sono imputabili soprattutto alla presenza di canali di shunts lineari e non-lineari nel materiale microcristallino utilizzato nella cella posteriore (schematizzabili nella rappresentazione circuitale rispettivamente come resistenze e diodi in parallelo). Questo è un problema di natura microscopica che si riscontra in genere per celle in silicio microcristallino cresciute su substrati a rugosità elevata ed è dovuto alla formazione di microfratture nel materiale o comunque di regioni difettose a carattere nanoporoso. Nel caso in esame, invece della rugosità del substrato, la causa può

essere la diluizione di idrogeno più spinta rispetto ai valori tipicamente utilizzati per il $\mu\text{-Si:H}$ che può favorire la formazione di densità elevate di bordi di grano.

Tabella 1: Parametri fotovoltaici dei due dispositivi identificati in figura 6.

dispositivo	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	$J_{SC-top}/J_{SC-bottom}$	FF (%)	η (%)
a-Si:H/ $\mu\text{-Si:H}$	1.30	10.0	10.0/10.5	71.0	9.2
a-Si:H/ $\mu\text{-SiGe:H}$	1.00	10.0	10.0/11.2	56.6	5.7

Il comportamento puramente ottico dei dispositivi di tabella 1 è mostrato in fig. 6(a), dove è riportato l'assorbimento complessivo, mentre in fig. 6(b) è riportata l'efficienza quantica esterna delle due giunzioni p-i-n nei due dispositivi tandem (EQE-top e -bottom, misurate applicando rispettivamente un bias ottico rosso e blu) insieme alla EQE misurata senza luci di bias per la cella con $\mu\text{-SiGe:H}$.

La risposta spettrale della cella anteriore, che assorbe soprattutto le componenti blu-verde dello spettro tra 350 e 800 nm, è simile per le due tipologie di dispositivo, dato lo stesso design utilizzato nei due casi (fig. 6(b)). La lieve differenza a lunghezze d'onda maggiori di 540 nm è probabilmente dovuta a piccole variazioni di spessore tra i diversi run di deposizione. La cella posteriore assorbe invece ad alte lunghezze d'onda a partire da 500 nm. Per questa giunzione si osserva un notevole incremento della EQE nel rosso/vicino-infrarosso per il dispositivo con $\mu\text{-SiGe:H}$. Quantitativamente, con la sostituzione dell'assorbitore posteriore il valore di corrente $J_{SC-bottom}$, ottenuto integrando il prodotto della curva di EQE-bottom per il flusso di fotoni dello spettro solare AM1.5g, passa da 10.5 a 11.2 mA/cm² (Tabella 1), nonostante lo spessore ridotto rispetto all'assorbitore in $\mu\text{-Si:H}$ nella cella di riferimento e nonostante la risposta più bassa della giunzione posteriore sotto 660 nm dovuta alla più ampia EQE-top. Questo effetto trova riscontro anche nella misura puramente ottica di assorbimento in fig. 6(a), che mostra un incremento della luce assorbita per lunghezze d'onda maggiori di ~ 650 nm. Mentre per il risultato di fig. 6(a) non ci sono dubbi, l'incremento significativo della EQE-bottom potrebbe però essere almeno in parte un artefatto della presenza di shunts nella cella posteriore. La presenza di tali percorsi di perdita paralleli, già ipotizzati a causa dei bassi valori di V_{OC} , è d'altro canto confermata dall'andamento dell'EQE misurata senza luci di bias (curva a punti in fig. 6). In queste condizioni di misura, la risposta spettrale a ogni lunghezza d'onda è limitata dalla sotto-cella con riposta inferiore e, idealmente, non è atteso segnale al di fuori della regione di sovrapposizione delle curve EQE-top ed EQE-bottom. Il forte contributo rilevato alle basse lunghezze d'onda (prossimo alla stessa EQE-top) è indice quindi della presenza di correnti di perdita nella cella bottom, che non è in grado di bloccare la corrente generata nella cella top dal fascio monocromatico di misura.

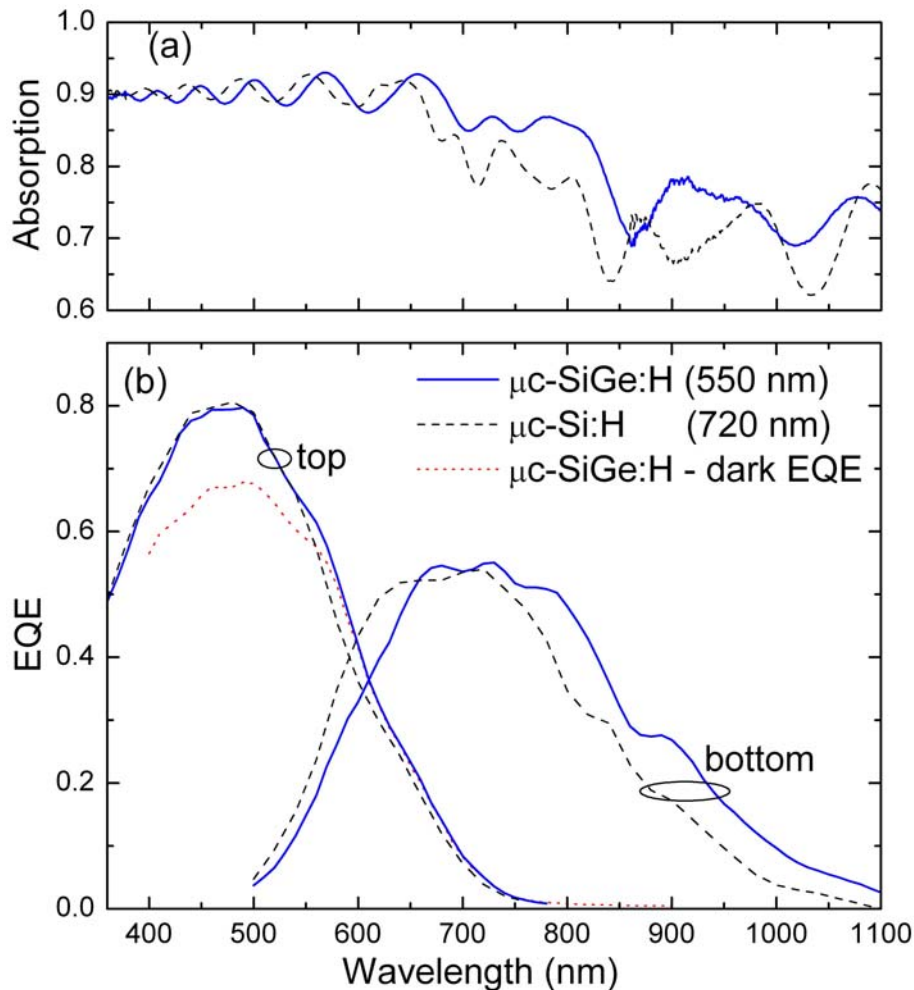


Figura 6: Assorbimento (a) ed efficienza quantica esterna (b) di due celle tandem sottili con giunzione top in silicio amorfo di spessore fissato a 140 nm e giunzione bottom in $\mu\text{c-SiGe:H}$ ottimizzato o $\mu\text{c-Si:H}$ con spessore riportato nella legenda. In figura è riportata anche la misura di EQE senza bias ottico (dark EQE) del dispositivo con $\mu\text{c-SiGe:H}$.

Si è cercato di arginare il problema degli shunt mediante l'utilizzo di strati drogati innovativi a base di ossido di silicio a fase mista messi a punto nel nostro laboratorio nell'ambito di altri progetti. Con l'uso di tali materiali in letteratura è stato riportato un evidente effetto positivo sulle proprietà elettriche di celle convenzionali, grazie ad un quenching efficace dei percorsi di shunt [20]. Inoltre rispetto ai film drogati standard in silicio, tali strati sono più trasparenti e hanno indice di rifrazione più basso, con ulteriori vantaggi dimostrati nel light management all'interno del dispositivo [16,17]. In Tabella 2 sono riportati i parametri fotovoltaici di tre celle p-i-n rappresentative in $\mu\text{c-SiGe:H}$ a contenuto di Ge fisso e diversa diluizione di idrogeno in cui sono stati appunto introdotti strati drogati in ossido di silicio. Per confronto, nella prima riga sono riportati i valori ottenuti per la cella di riferimento in silicio microcristallino. Passando da assorbitore in $\mu\text{c-Si:H}$ a $\mu\text{c-SiGe:H}$, dove quest'ultimo ha gap più bassa, è attesa una diminuzione della tensione di circuito aperto. E' evidente però che la riduzione è drastica e che anche gli altri parametri sono peggiorati. Inoltre, il peggioramento è tanto più forte quanto più sale la diluizione di

idrogeno. In particolare, per quanto riguarda l'abbattimento del fill factor, si vede che contribuiscono sia la resistenza serie che la resistenza di shunt, nonostante l'uso degli strati drogati in SiO_x . Variando leggermente le proprietà dei film drogati si sono ottenuti dei miglioramenti ma comunque non si è riusciti a superare valori del FF di 55 - 56%.

Tabella 2: Parametri elettrici caratteristici ottenuti dalla misura corrente-tensione al simulatore solare di una serie di celle p-i-n in $\mu\text{c-SiGe:H}$ a contenuto di Ge fisso e diversa diluizione di idrogeno. Nella prima riga sono riportati i valori ottenuti per la cella di riferimento in $\mu\text{c-Si:H}$. In tutti i casi lo strato intrinseco è spesso 0.5 μm .

cella	H_2/SiH_4	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
$\mu\text{c-Si:H}$	12.1	0.513	17.7	59	6.4	717
$\mu\text{c-SiGe:H}$	17.5	0.393	14.1	46.2	9.4	166
$\mu\text{c-SiGe:H}$	20	0.380	15.9	44.6	10	147
$\mu\text{c-SiGe:H}$	25	0.342	14.9	41.1	10.5	100

Discussione delle criticità

Passando da $\mu\text{c-Si:H}$ a $\mu\text{c-SiGe:H}$, ci sono due fonti principali di deterioramento delle prestazioni dei dispositivi: l'alta diluizione di idrogeno, che può comportare la formazione di una densità troppo elevata di fratture e bordi di grano nel materiale, e l'introduzione stessa di GeH_4 , che è accompagnata da un aumento di centri di difetto. In entrambi i casi il trasporto delle cariche fotogenerate nel materiale risulta sfavorito con conseguente riduzione della corrente prodotta dalla cella solare. Nella fase iniziale dell'attività erano state selezionate diluizioni di idrogeno molto alte per favorire l'incorporazione di Ge in fase ordinata, ma è stato osservato che ciò ha effetti deleteri sulle proprietà elettroniche della lega. Abbassando il flusso di idrogeno nella miscela gassosa, la qualità del materiale è nettamente migliorata, anche se in queste condizioni è più limitato il quantitativo di GeH_4 che può essere inserito in miscela per garantire una struttura microcristallina per il film realizzato. Anche a diluizioni di idrogeno ridotte però, a parte i problemi di shunt già menzionati, è stato evidenziato un effetto peggiorativo sulla corrente di dispositivi a singola giunzione rispetto alla cella di riferimento. Essenzialmente in tutti i dispositivi si è osservata una bassa risposta spettrale a $\lambda > 500$ nm, anche riducendo il flusso di GeH_4 (la curva rossa in figura 7 è un esempio rappresentativo corrispondente a contenuto di Ge ottimale nel materiale, mentre in blu è riportata la EQE della cella di riferimento di uguale spessore). Ciò ci ha indotto ad ipotizzare una possibile presenza di contaminanti atmosferici nella sorgente gassosa (bombola di GeH_4 diluita in

H₂). E' infatti noto che ossigeno e azoto, incorporati nel silicio microcristallino in quantitativi superiori ad un livello critico (stimato in letteratura intorno a $6-8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ per l'azoto e $1-2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ per l'ossigeno [21]), comportano una riduzione della risposta spettrale ad alte lunghezze d'onda, a causa del deterioramento dell'efficienza di raccolta delle cariche fotogenerate nel *bulk* dello strato intrinseco [22]. Questo è proprio il range spettrale in cui è atteso l'aumento di EQE dovuto al più alto coefficiente di assorbimento del $\mu\text{c-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$. Poiché le EQE sono sempre rimaste al di sotto del riferimento in $\mu\text{c-Si:H}$, abbiamo ipotizzato che l'azione dannosa di contaminanti atmosferici potesse sovrapporsi in maniera dominante al contributo positivo dell'incorporazione di Ge nel materiale assorbitore.

È stata dunque acquisita una nuova sorgente (bombola di GeH₄ diluita in H₂) con il massimo grado di purezza disponibile. Con la nuova bombola si è riscontrata una maggiore stabilità e riproducibilità delle proprietà dei film depositati, ma l'applicazione del materiale ottimizzato in celle p-i-n ha continuato a mostrare problemi nella raccolta delle cariche fotogenerate, anche considerando architetture differenti, quali introduzione di strati buffer in $\mu\text{c-Si:H}$ di spessori diversi alle interfacce p/i e i/n e configurazione inversa tipo n-i-p (figura 7).

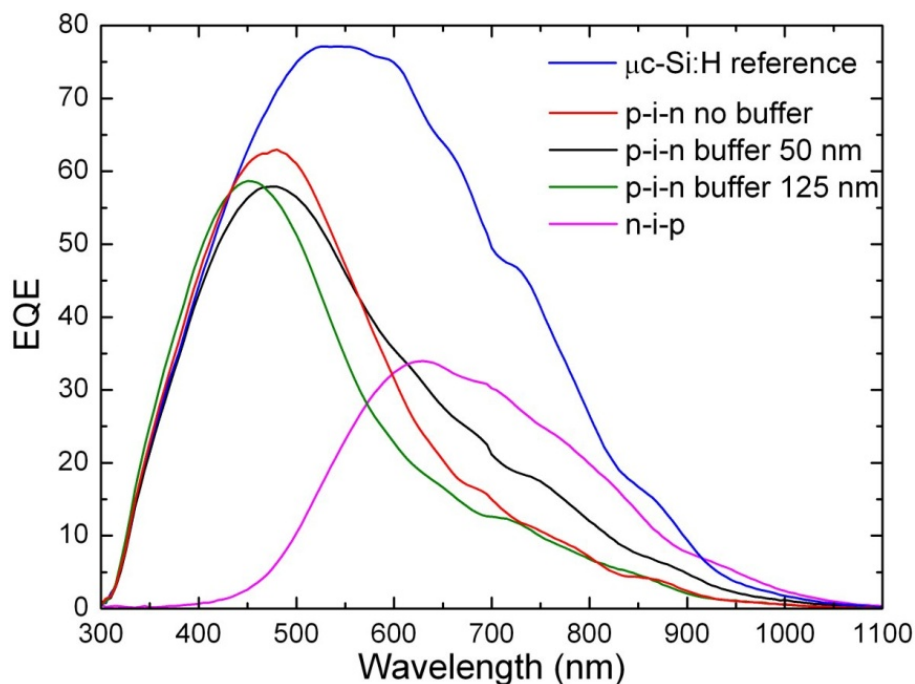


Figura 7: Efficienza quantica esterna di celle solari in $\mu\text{c-SiGe:H}$ con architetture differenti e della cella di riferimento in $\mu\text{c-Si:H}$. Gli spessori degli strati intrinseci sono fissati in tutti i casi globalmente a $0.5 \mu\text{m}$.

È stato quindi testato l'effetto del grado di purezza dell'ambiente di deposizione e del portacampioni. Una prima valutazione è stata effettuata su celle microcristalline standard realizzando dei dispositivi identici da $1 \mu\text{m}$ prima e dopo una campagna di deposizione di film amorfi di ossido di silicio, realizzati includendo CO₂ nella miscela gassosa. Con l'uso di plasm

contenenti ossigeno, camera di deposizione e portacampioni finiscono per ricoprirsi essi stessi di strati che poi possono degasare ossigeno nelle deposizioni successive. In figura 8 si può osservare il forte deterioramento della EQE a valle di questa sperimentazione (curva nera rispetto a curva blu) per contaminazione da ossigeno del film di $\mu\text{c-Si:H}$. Si noti la forte somiglianza della EQE della cella in $\mu\text{c-Si:H}$ contaminato (curva nera) e delle celle in $\mu\text{c-SiGe:H}$ (fig. 7). D'altra parte questo effetto deleterio dell'ossigeno si riscontra nelle prestazioni delle celle, ma non nelle proprietà dei singoli film di $\mu\text{c-Si:H}$. Una volta aperta e ripulita la camera di deposizione e ricondizionato il portacampioni e le pareti della camera con strato passivante in silicio amorfo, le buone prestazioni delle celle in $\mu\text{c-Si:H}$ sono state ripristinate (curva rossa continua).

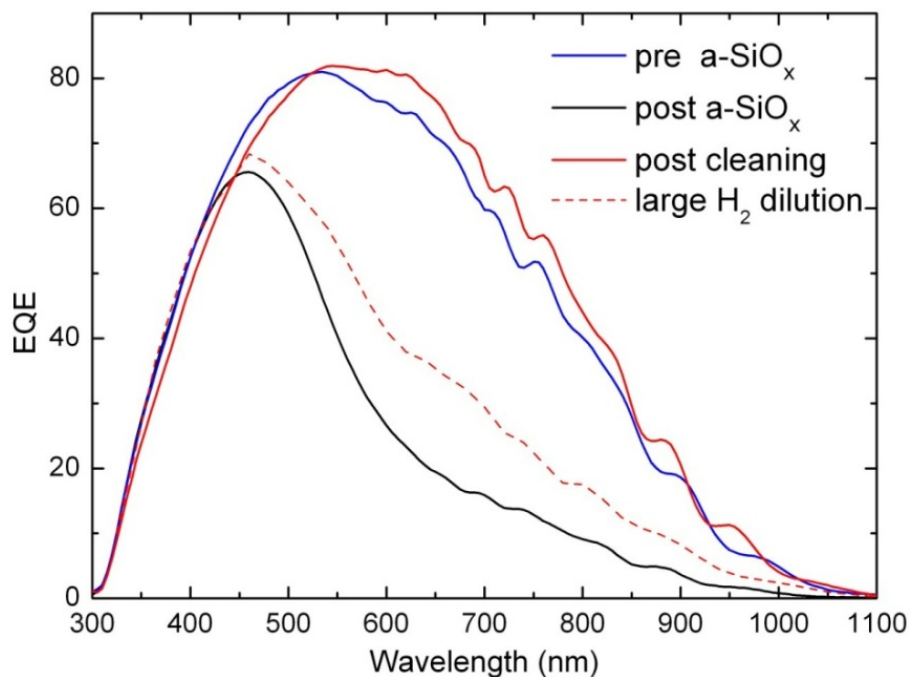


Figura 8: Efficienza quantica esterna di celle solari p-i-n in $\mu\text{c-Si:H}$ da $1\ \mu\text{m}$ fabbricate in diverse condizioni della camera di deposizione a parità di parametri di crescita (curve continue). La curva tratteggiata si riferisce a una cella altamente cristallina realizzata utilizzando un'alta diluizione di idrogeno.

A questo punto si è proceduto a realizzare delle celle p-i-n in $\mu\text{c-SiGe:H}$ a camera pulita, provvedendo a passivare le pareti e il portacampioni prima di ogni deposizione per garantire il massimo livello di pulizia raggiungibile nel nostro laboratorio. Sono state realizzate varie celle a diluizione di idrogeno decrescente e variando leggermente il parametro R che detta il contenuto di germanio nel materiale. Allo scopo di puntualizzare la necessità di dover comunque calibrare opportunamente anche il parametro “diluizione di idrogeno”, in figura 7 è stata riportata anche la EQE di una cella in $\mu\text{c-Si:H}$ realizzata ad alta diluizione (curva tratteggiata) che mostra l'effetto deleterio di una cristallinità eccessiva (dovuto soprattutto all'abbattimento del coefficiente di

assorbimento del materiale). In figura 9 sono riportate le caratteristiche J(V) di queste celle, in cui si è testato l'effetto di una cristallinità via via decrescente del materiale (passando da H_2/SiH_4 uguale a 20.0 fino a 13.0) accompagnata anche da un contenuto di Ge differente, restando sempre però nelle condizioni ottimali di materiale con picco Raman opportuno. Dalla figura si evince che in termini di corrente di corto circuito le prestazioni migliori sono ottenute per $R = 4.8\%$ e diluizione di idrogeno tra 17.5 e 20 a fronte però di una decrescita di V_{OC} , mentre il FF è pressoché costante intorno al 55%. Le efficienze di queste celle dunque variano da un minimo di 2.3% a un massimo di 3.2%, ben al di sotto del 5.6% della cella di riferimento (si tenga presente che l'efficienza della cella di riferimento è ovviamente limitata dallo spessore ridotto dell'assorbitore). Le EQE di queste celle sono riportate in figura 10, dove è stata inclusa anche la risposta della cella di riferimento in $\mu c-Si:H$ a cristallinità ottimizzata. È evidente che le curve restano in ogni caso al di sotto di quella della cella di riferimento. In particolare la riduzione più drastica della cristallinità del materiale (con $H_2/SiH_4 = 13$) non è risolutiva, almeno per il valore di R considerato. D'altra parte un'ulteriore riduzione di R implicherebbe un contenuto di Ge nel materiale troppo basso che darebbe luogo a un coefficiente di assorbimento praticamente simile a quello del $\mu c-Si:H$. Si può allora concludere che il materiale individuato è effettivamente già ottimizzato, ma per realizzare buone celle in $\mu c-SiGe:H$ è necessario garantire un livello di contaminanti nelle camere più basso di quanto necessario per la crescita di silicio microcristallino, che comunque già richiede condizioni più estreme rispetto al silicio amorfo.

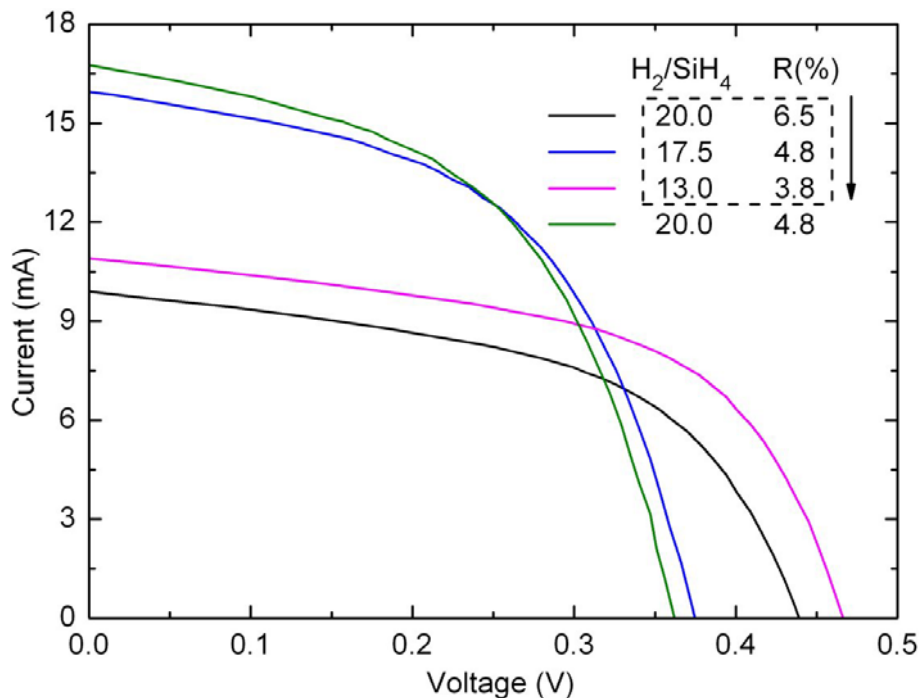


Figura 9: Caratteristica J(V) sotto simulatore solare di quattro celle in $\mu c-SiGe:H$ cresciuto a $r = GeH_4/(GeH_4+SiH_4)$ e H_2/SiH_4 diverso.

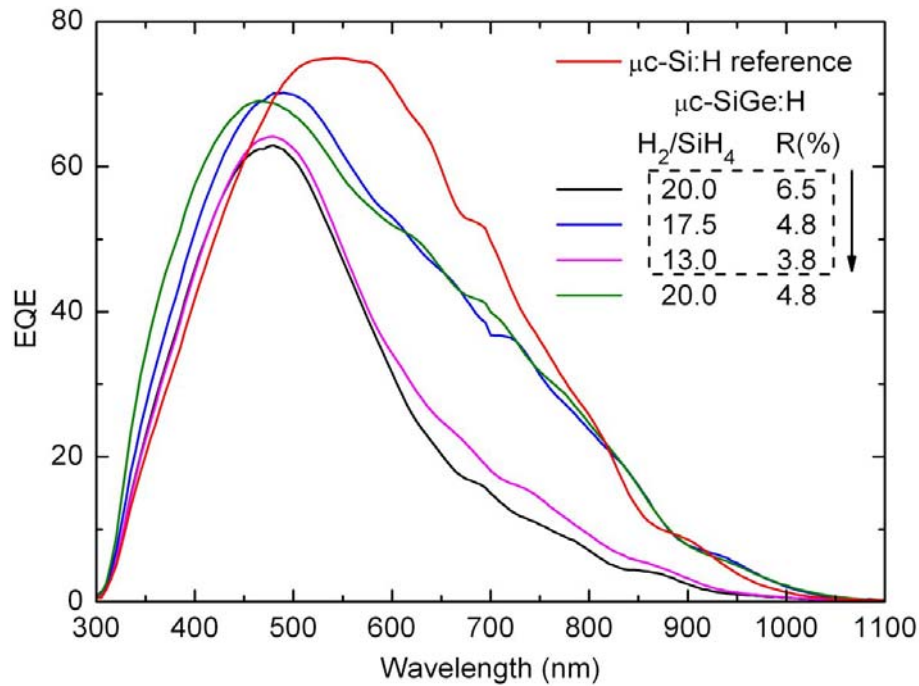


Figura 10: Efficienza quantica esterna delle quattro celle in $\mu\text{c-SiGe:H}$ della figura precedente e della cella di riferimento in $\mu\text{c-Si:H}$, tutte di spessore $0.5 \mu\text{m}$.

Valutazione di costi / throughput e approcci alternativi

Il requisito di estrema purezza riscontrato nell'ambito di questa sperimentazione rappresenta sicuramente una forte criticità di questo approccio. È infatti indicativo che dopo i risultati incoraggianti presentati dal gruppo giapponese dell'AIST di Tsukuba, non ci siano stati altri risultati rilevanti. A conclusione della sperimentazione effettuata in questo progetto, una volta note le condizioni di crescita del materiale ottimizzato e il rate di deposizione, si è potuto inoltre procedere a fare una stima di massima dei costi dei gas precursori (includendo nella stima solo silano e germano) e del guadagno nel throughput di produzione, per valutare il vantaggio economico effettivo di questo approccio. La valutazione è schematizzata in tabella 3 (prime due righe). Il costo del germano, il gas utilizzato per depositare i film di $\mu\text{c-SiGe:H}$, è circa 30 volte più alto di quello del silano. Il valore effettivo però scende di un fattore 3, se si tiene conto che la dissociazione del germano e l'incorporazione di Ge è più efficace rispetto al silano. Nel caso del $\mu\text{c-SiGe:H}$, per limitare la difettosità del materiale si è poi visto che è bene non superare concentrazioni di gas germano pari al 10% e quindi si può valutare un costo dei gas più alto al massimo di un fattore 2 a parità di spessore dei film di $\mu\text{c-Si:H}$ (costo di solo silano) e di $\mu\text{c-SiGe:H}$ (costo di silano + germano). Considerando però che dato l'assorbimento più elevato del $\mu\text{c-SiGe:H}$ in principio si può ridurre lo spessore dell'assorbitore a circa metà, il costo dei gas precursori risulta

praticamente equivalente al caso del $\mu\text{-Si:H}$ convenzionale. Il guadagno eventuale sarebbe nel throughput, nel caso sia garantito lo stesso rate di deposizione del $\mu\text{-Si:H}$. Si è però visto che con il $\mu\text{-SiGe:H}$ è necessario utilizzare delle diluizioni di idrogeno più elevate rispetto al $\mu\text{-Si:H}$ che comportano automaticamente una riduzione del rate, abbattendo fortemente se non addirittura annullando del tutto i possibili vantaggi dell'introduzione di questo materiale in produzione. A riprova di ciò c'è da dire che nessuna azienda, né in Giappone con il supporto diretto dell'AIST né altrove, ha mostrato interesse, anche prima che iniziasse il periodo di crisi del settore, ad introdurre il materiale nei propri moduli.

In conclusione l'approccio che mantiene l'uso del $\mu\text{-Si:H}$ e mira allo sviluppo di regimi di crescita caratterizzati da alte velocità di deposizione appare essere una alternativa più valida per guadagnare in termini di throughput, sebbene anche in questo caso vadano considerati opportuni accorgimenti per contenere l'inevitabile incremento di difettosità del materiale. In questo ambito i risultati più promettenti sono stati ottenuti lavorando in regime VHF (fino a 150 MHz) ad alta-pressione/alta-potenza e fissando bassa distanza tra gli elettrodi (≤ 10 mm) [23,24]. In particolare in [24], lavorando a 140MHz, è stata mostrata la fattibilità di rate di crescita fino a 50 Å/s e, utilizzando $\mu\text{-Si:H}$ cresciuto a 21 Å/s, è stata dimostrata un'efficienza poco sotto il 7% per celle singole con assorbitore da 1 μm .

Tabella 3: Valutazione di massima dei costi dei gas per la realizzazione di assorbitori in $\mu\text{-Si:H}$, $\mu\text{-SiGe:H}$ e a-Ge:H con gli spessori necessari per mantenere dei livelli di assorbimento confrontabili nelle celle solari (stime relative fissando il $\mu\text{-Si:H}$ standard come riferimento) e stima del possibile guadagno nel throughput.

Materiale	Costo relativo del gas per spessori uguali	Spessore strato per cella con assorbimento confrontabile (μm)	Costo del gas per spessore richiesto nella cella	Gain nel throughput (assumendo uguale rate di deposizione)
$\mu\text{-Si:H}$	1	1	1	0
$\mu\text{-SiGe:H}$	2	0.5	1	x 2
a-Ge:H	10	0.01	0.1	x 100

Per quanto riguarda l'approccio che mira alla sostituzione dell'assorbitore della cella bottom, di recente è stato proposto l'uso del germanio amorfo, mostrando la fattibilità di celle ultra-sottili con assorbitore in a-Ge:H dell'ordine della decina di nm [25]. In questo caso, sebbene il materiale presenti comunque alta difettosità, la possibilità di scendere a spessori estremamente bassi (dato il coefficiente di assorbimento di più di un ordine superiore al $\mu\text{-Si:H}$ alle lunghezze d'onda di interesse per la cella bottom in strutture a multigiunzione) può consentire il mantenimento almeno in linea di principio di buone prestazioni di dispositivo. Nell'ultima conferenza europea del

fotovoltaico (29th EUPVSEC, Amsterdam, settembre 2014) è stata infatti riportata un'efficienza del 5% per una cella con soli 25 nm di a-Ge:H (figura 11).

In prospettiva l'introduzione dell'a-Ge:H ultra-sottile può presentare dei vantaggi notevoli. Sebbene in questo caso si faccia uso del solo gas germano più costoso, la possibilità di ridurre lo spessore fino a circa 100 volte comporta sia un abbattimento del costo del gas di un fattore 10 e sia un notevole guadagno nel throughput, a parità di rate di deposizione (ultima riga in tabella 3). In definitiva entrambe le alternative su indicate, $\mu\text{-Si:H}$ ad alto rate ed a-Ge:H ultra-sottile, appaiono ad oggi più promettenti in termini economici rispetto all'uso di $\mu\text{-SiGe:H}$.

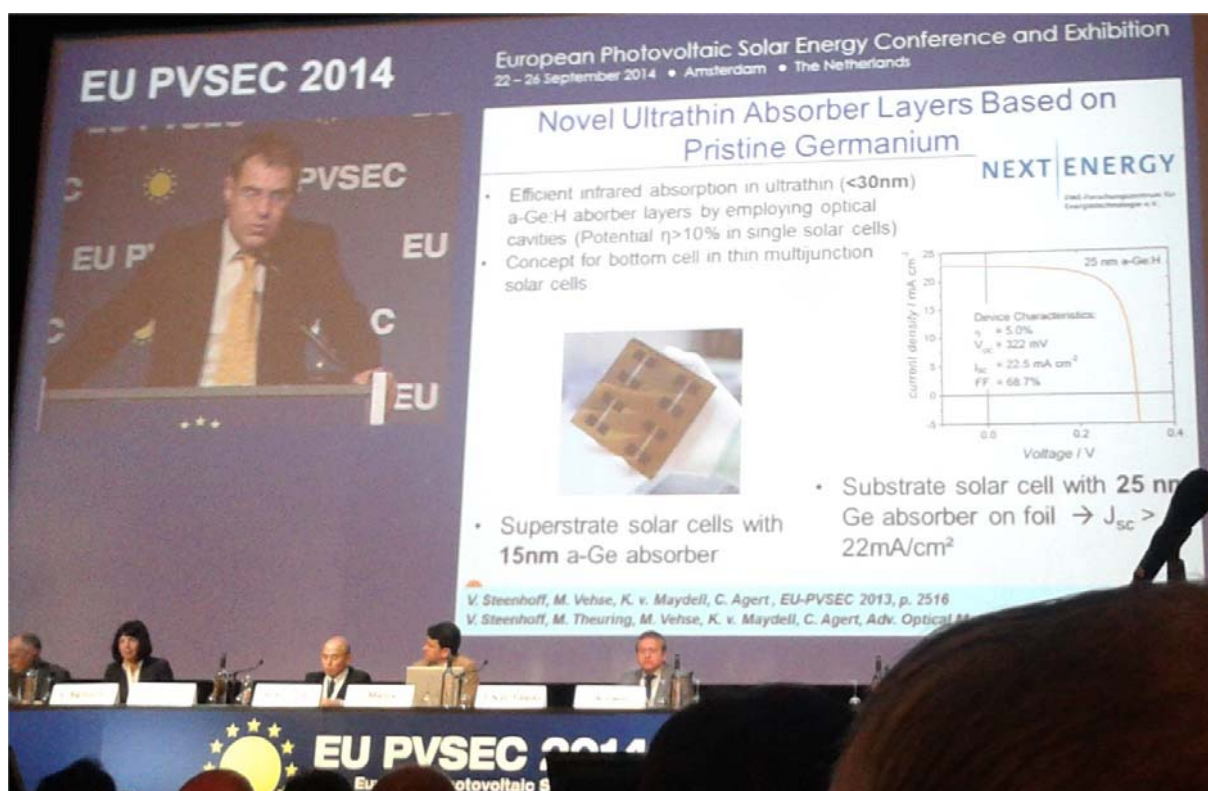


Figura 11: Risultato recente mostrato alla conferenza EU-PVSEC 2014 su celle in a-Ge:H ultra-sottile.

Conclusioni

In questa linea di attività ci si è occupati della messa a punto di un materiale assorbitore efficiente nell'infrarosso alternativo al silicio microcristallino in uso in celle solari tandem micromorfe, allo scopo di ridurre lo spessore dello strato da inserire nelle celle solari, guadagnando in termini di tempi di produzione, uso ridotto di materia prima e quindi costi di produzione.

Il materiale preso in considerazione è la lega $\mu\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ e nel corso delle attività sono stati messi a punto film adatti all'uso come assorbitori in celle solari in termini di proprietà ottiche, elettriche e strutturali. Sono stati realizzati e caratterizzati numerosi dispositivi con architetture

differenti facenti uso di questo materiale. Tutte le celle sono risultate funzionanti e sono stati individuati i valori ottimali di diluizione di idrogeno e concentrazione di gas germano. Nonostante l'evidente incremento di assorbimento della luce valutato da analisi puramente ottiche, sono però stati riscontrati problemi nella raccolta delle cariche fotogenerate e nella formazione di canali di shunt. Questi ultimi sono dovuti soprattutto alla necessità di mantenere diluizioni di idrogeno più elevate di quelle usate per il $\mu\text{c-SiGe:H}$, mentre i problemi di raccolta sono stati imputati essenzialmente alla necessità di mantenere livelli estremamente bassi di contaminanti nelle camere di deposizione, che vanno oltre il grado di controllo di un tipico laboratorio di crescita di film sottili di $\mu\text{c-Si:H}$. Questo, se da una parte non ci ha consentito di valutare pienamente le potenzialità del $\mu\text{c-SiGe:H}$, ci ha permesso però di evidenziare una forte criticità di questo approccio a livello di applicazione industriale. Inoltre, una volta note le condizioni di crescita del materiale ottimizzato, da una stima di massima di costi e throughput si è dedotto un vantaggio economico effettivo limitato a fronte di approcci alternativi più promettenti.

Ringraziamenti

L'attività è stata svolta nell'ambito del progetto nazionale PON01_01725 - Fotovoltaico finanziato dal MIUR.

Riferimenti bibliografici

- [1] C. Battaglia, J. Escarré, K. Söderström, L. Erni, L. Ding, G. Bugnon, A. Billet, M. Boccard, L. Barraud, S. De Wolf, F.-J. Haug, M. Despeisse, C. Ballif, *Nano Lett.* 11, 661 (2010).
- [2] J. Bailat et al., *Proceedings of the 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Valencia, Spain, 2010; p. 2720.
- [3] F. Meillaud, A. Shah, C. Droz, E. Vallat-Sauvain, C. Miazza, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90, 2952 (2006).
- [4] M. Vanecek, A. Poruba, Z. Remes, N. Beck, M. Nesládek, *J. Non-Cryst. Solids* 227-230, 967 (1998).
- [5] S. Schicho, D. Hrunski, R. van Aabel, and A. Gordijn, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 18, 83 (2010).
- [6] G. Ganguly, T. Ikeda, T. Nishimiya, K. Saitoh, M. Kondo, A. Matsuda, *Appl. Phys. Lett.* 69, 4224 (1996).
- [7] T. Matsui, M. Kondo, K. Ogata, T. Ozawa, M. Isomura, *Appl. Phys. Lett.* 89, 142115 (2006).
- [8] C.W. Chang, T. Matsui, M. Kondo, *J. Non-Cryst. Solids* 354, 2365 (2008).
- [9] T. Matsui, C.-W. Chang, T. Takada, M. Isomura, H. Fujiwara, M. Kondo, *Appl. Phys. Express* 1, 031501 (2008).

- [10] T. Matsui, H. Jia, M. Kondo, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 18, 48 (2010).
- [11] M. Krause, H. Stiebig, R. Carius, U. Zastrow, H. Bay, H. Wagner, *J. Non-Cryst. Solids* 299, 158 (2002).
- [12] P. Delli Veneri, L.V. Mercaldo, C. Minarini, C. Privato, *Thin Solid Films* 451, 269 (2004).
- [13] P. Delli Veneri, L.V. Mercaldo, P. Tassini, C. Privato, *Thin Solid Films* 487, 174 (2005).
- [14] P. Delli Veneri, L.V. Mercaldo, D. Caputo, I. Usatii, C. Privato, *J Non-Cryst Solids* 354, 2478 (2008).
- [15] L.V. Mercaldo, M.L. Addonizio, M. Della Noce, P. Delli Veneri, A. Scognamiglio, C. Privato, *Applied Energy* 86, 1836 (2009).
- [16] P. Delli Veneri, L.V. Mercaldo, I. Usatii, *Appl.Phys. Lett.* 97, 023512 (2010).
- [17] L.V. Mercaldo, P. Delli Veneri, I. Usatii, E.M. Esposito, G. Nicotra, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 119, 67 (2013).
- [18] L.V.Mercaldo, I. Usatii, E.M. Esposito, P. Delli Veneri, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 136, 32 (2015).
- [19] T. Kilper et al., *Proceedings 27th EU-PVSEC, Frankfurt, Germany, 2012*, pp.2608-2611.
- [20] M. Despeisse et al., *Phys. Status Solidi A* 208, 1863 (2011).
- [21] T. Kilper et al., *J. Appl. Phys.* 105, 074509 (2009).
- [22] P. Torres, J. Meier, R. Fluckiger, U. Kroll, J. A. Anna Selvan, H. Keppner, A. Shah, S. D. Littelwood, I. E. Kelly, P. Giannoules, *Appl. Phys. Lett.* 69, 1373 (1996).
- [23] A. H. M. Smets, T. Matsui, M. Kondo, *J. Appl. Phys.* 104, 034508 (2008).
- [24] C. Strobel et al, *Proc. 28th EU-PVSEC Paris (2013)*, pp. 2573-2579.
- [25] V. Steenhoff, M. Vehse, K. von Maydell, C. Agert *Proc. 28th EU-PVSEC Paris (2013)*.

Edito dall' **ENEA**
Servizio Comunicazione

Lungotevere Thaon di Revel, 76 - 00196 Roma

www.enea.it

Stampa: Tecnografico ENEA - CR Frascati
Pervenuto il 31.3.2015

Finito di stampare nel mese di aprile 2015