



Energia elettrica da fonte solare: celle fotovoltaiche innovative

SCENARIO DI RIFERIMENTO

L'attività di ricerca ha l'obiettivo di sviluppare celle innovative caratterizzate da prestazioni sensibilmente migliori rispetto a quelle dei prodotti attualmente disponibili in commercio. Il mercato dei moduli fotovoltaici è attualmente dominato da prodotti realizzati con la consolidata tecnologia del silicio cristallino (c-Si).

Sebbene questi dispositivi garantiscano elevata affidabilità nel tempo, le tecnologie di realizzazione siano largamente consolidate ed i volumi di produzione abbiano ridotto drasticamente il costo finale dei prodotti, è necessario introdurre nelle linee di produzione dei concetti innovativi che consentano di ottenere moduli fotovoltaici (FV) con efficienze mediamente ben più elevate di quelle attuali.

In particolare è stata recentemente avanzata l'idea di realizzare celle ad alta efficienza a struttura tandem nelle quali la cella posteriore sia realizzata in silicio cristallino, mentre quella anteriore sia realizzata con un materiale a film sottile ad alta gap potenzialmente adatto alla fabbricazione di dispositivi ad elevata efficienza.

In tal modo è prevista in linea teorica la possibilità di ottenere dispositivi caratterizzati da efficienze ben più alte del 30%, andando oltre la barriera del 33% di efficienza imposta dalla termodinamica ai dispositivi basati su una singola giunzione. Questa idea presuppone lo studio di opportuni materiali semiconduttori e lo sviluppo di celle in c-Si ad alta efficienza.

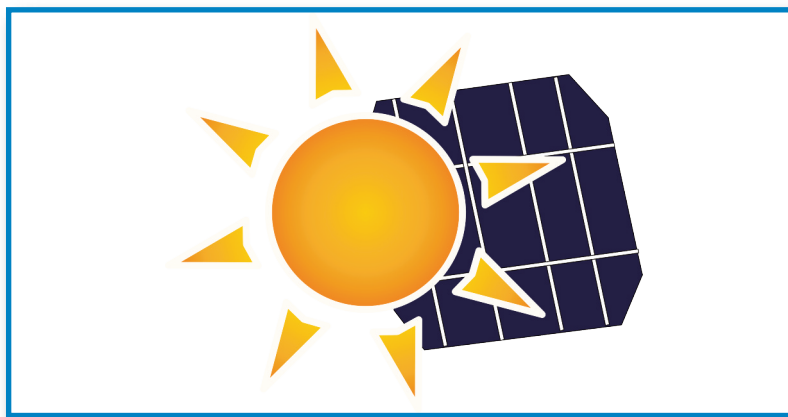
In tal modo è prevista in linea teorica la possibilità di ottenere dispositivi caratterizzati da efficienze ben più alte del 30%, andando oltre la barriera del 33% di efficienza imposta dalla termodinamica ai dispositivi basati su una singola giunzione. Questa idea presuppone lo studio di opportuni materiali semiconduttori e lo sviluppo di celle in c-Si ad alta efficienza.

OBIETTIVI

Il progetto ha l'obiettivo di promuovere lo sviluppo di materiali e tecnologie innovative ritenute potenzialmente interessanti per la realizzazione di moduli fotovoltaici caratterizzati da alte efficienze di conversione. Lo scopo delle attività è quello di mettere a disposizione del Paese tecnologie fotovoltaiche avanzate che possano contribuire a rendere il sistema produttivo nazionale innovativo e competitivo in questo settore.

L'attività è focalizzata sullo sviluppo di celle a eterogiunzione a-Si/c-Si che possano essere utilizzate sia come dispositivo solare a se stante che come componente posteriore di un dispositivo tandem ad altissima efficienza. Per quanto riguarda i film sottili assorbitori da utilizzare per la componente anteriore della cella, sono indagati film policristallini di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) e film a base di perovskiti, potendo utilizzare quest'ultima classe di materiali anche in configurazione a singola giunzione grazie alle grandi potenzialità mostrate dal materiale.

Nell'ambito delle attività sulle celle solari a eterogiunzione in silicio su wafer sottili di tipo p, la ricerca è dedicata all'ottimizzazione del contatto frontale e dei film sottili di silicio di tipo intrinseco e drogato utilizzati per realizzare la giunzione. Relativamente allo sviluppo di celle solari a film sottile policristallino di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), sono esplorate diverse strade per aumentare l'efficienza del dispositivo. In particolare si vuole migliorare la riproducibilità del processo di realizzazione dei film di CZTS, valutare gli effetti del disordine del CZTS



sulle prestazioni del dispositivo e studiare strati buffer alternativi al CdS. Inoltre si intende avviare un'attività di simulazioni numeriche delle celle in CZTS. È previsto, infine, uno studio di materiali per celle solari tandem CZTS/c-Si. In particolare si vuole valutare quali materiali possano essere utilizzati per la costruzione della giunzione tunnel necessaria a connettere le due celle. Le attività sullo sviluppo di celle fotovoltaiche a base di perovskite hanno lo scopo di mettere a punto le tecniche di crescita da soluzione di strati di $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, di definire le architetture più promettenti per il dispositivo e di adottare opportune strategie di intrappolamento della radiazione solare che possano consentire di ridurre al minimo la quantità di materiale utilizzato.

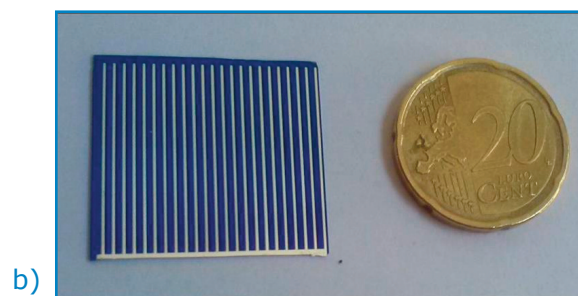
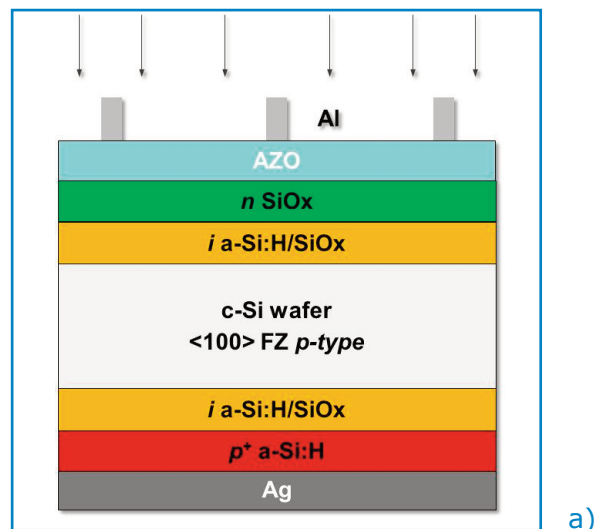
In sintesi gli obiettivi della ricerca sono:

- Sviluppare celle a eterogiunzione a-Si/c-Si;
- Sviluppare materiali e celle a film sottili policristallini a base di CZTS;
- Sviluppare materiali e architetture per celle a fil sottile a base di perovskite.

RISULTATI

Celle a eterogiunzione a-Si/c-Si

Le attività svolte nell'ambito dello sviluppo di celle a eterogiunzione hanno riguardato lo studio dell'ossido trasparente e conduttore (TCO) e degli strati a film sottile di silicio utilizzati nel dispositivo e l'ottimizzazione dell'intero processo di realizzazione delle celle solari. Relativamente allo sviluppo del TCO sono stati realizzati film di ossido di zinco drogati alluminio per sputtering, valutando l'influenza della potenza di scarica e dell'introduzione dell'idrogeno nella miscela gassosa sulle proprietà del materiale e evidenziando eventuali criticità quando questo materiale venga utilizzato nei dispositivi. È stato condotto uno studio sistematico delle proprietà passivanti di film di silicio amorfo idrogenato di tipo intrinseco depositati per PECVD che ha consentito di ottimizzare il processo, migliorandolo sia in termini di riproducibilità che in termini di qualità del materiale cresciuto. Tale studio ha previsto anche una contestuale ottimizzazione delle proprietà degli strati drogati a film sottile di silicio di tipo p ed n, visto che la sperimentazione effettuata nella scorsa annualità aveva mostrato che tali strati potevano influenzare la qualità della passivazione del wafer. Sono stati pertanto valutati film drogati p ed n a base di silicio o di ossido di silicio depositati in fase amorfa o microcristallina. Gli



Architettura (a) e immagine (b) del dispositivo di test ad eterogiunzione a-Si/c-Si

studi eseguiti hanno consentito di migliorare in maniera evidente le prestazioni dei dispositivi: è stata ottenuta un'efficienza massima pari al 18% su area attiva e per varie celle sono stati misurati valori di tensione di circuito aperto di circa 700 mV, che rappresenta il valore di soglia per ottenere alte efficienze di conversione fotovoltaica.

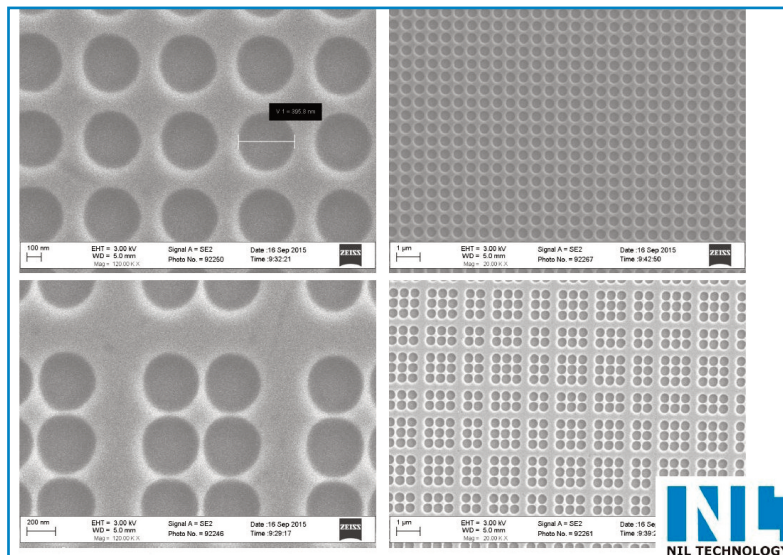
Celle a film sottili policristallini a base di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)

Nell'ambito dello sviluppo di celle solari a film sottile policristallino CZTS, il lavoro ha avuto il principale obiettivo di valutare i vari step di processo per una profonda comprensione dei principali agenti che limitano le prestazioni attuali dei dispositivi (efficienza massima pari al 6,4% su area attiva). Si è lavorato al miglioramento dei processi di crescita del CZTS sia per quanto riguarda la deposizione del precursore che per quanto riguarda il processo di solforizzazione. In particolare è stato installato, a valle di un'accurata fase di progettazione, un forno di solforizzazione innovativo per migliorare il controllo e la riproducibilità del processo. Nell'ottica poi di migliorare la riproducibilità della stechiometria

dei precursori depositati per co-sputtering sono state sperimentate combinazioni differenti di target (Cu-Sn-ZnS, Cu-SnS-ZnS e CuS-SnS-ZnS). È stato effettuato uno studio per correlare il grado di disordine cationico nel CZTS alle sue proprietà ottiche con l'obiettivo di sviluppare un metodo che consentisse di quantificare questo disordine e valutarne l'effetto sulle prestazioni delle celle solari. È stato, poi, avviato uno studio di possibili strati buffer alternativi al CdS con lo scopo di individuare un materiale capace di migliorare le prestazioni delle celle grazie ad un migliore allineamento delle bande energetiche e/o una minore densità di difetti all'interfaccia e anche quello di superare le restrizioni comunitarie sull'utilizzo del cadmio a causa della sua tossicità. È stata avviata un'attività di simulazioni numeriche delle celle in CZTS in grado di evidenziare il peso dei fattori che limitano le prestazioni dei dispositivi e le potenzialità sperimentali della tecnologia proposta. È, inoltre, proseguita l'attività sullo studio di tecniche di crescita del CZTS da soluzione. Infine è stato effettuato uno studio sull'ossido di Nichel per un suo potenziale utilizzo nella giunzione tunnel di celle tandem CZTS/c-Si.



Nuovo forno di solforizzazione installato presso il Centro ENEA di Casaccia



Materiali e architetture di dispositivo per celle solari a film sottile a base di perovskite

La ricerca condotta sullo sviluppo di celle solari a film sottile a base di perovskite ha avuto l'obiettivo di sviluppare nuovi materiali assorbitori a base di alogenuri organometallici perovskitici e strategie di intrappolamento della radiazione solare.

Sono state messe a punto tecniche di preparazione da soluzione di strati assorbitori a base di $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Tali strati sono stati utilizzati per la realizzazione di dispositivi fabbricati sia su materiali trasportatori di elettroni a base di ossido di titanio mesoporoso commerciali che su film di TiO_2 flat sviluppati in ENEA, ottenendo un'efficienza massima di

Immagini SEM del master in regioni con pattern periodico (riga superiore) e aperiodico (riga inferiore)

conversione pari a 6,5%. È, inoltre, stata avviata un'attività sullo sviluppo di strati trasportatori di elettroni innovativi a base di copolimeri a blocchi nanostrutturati, caratterizzati da inclusione selettiva in domini nanometrici di nanoparticelle di ossido di zinco.

Per quanto riguarda le strategie di intrappolamento della radiazione solare, sono state portate avanti due attività di ricerca: sviluppo di vetri con morfologia

superficiale random e sviluppo di substrati con strutture regolari periodiche e aperiodiche definite mediante modelli teorici. In entrambi i casi le strutture realizzate sono state testate mediante la fabbricazione di celle solari convenzionali a film sottile di silicio. Relativamente allo sviluppo di substrati con testurizzazione random, sono stati messi a punto trattamenti di testurizzazione di vetri utilizzando il Reactive Ion Etching e mediante attacchi chimici. Tali trattamenti si sono mostrati idonei allo scopo di produrre un efficace confinamento della luce, presentando al contempo caratteristiche di semplicità realizzativa e di economicità tali da renderli interessanti per applicazioni industriali. Per quanto riguarda la realizzazione di substrati con pattern periodico e aperiodico, è stata completata la progettazione di strutture adatte a celle sottili ed è stata commissionata la realizzazione del master strutturato in superficie con le geometrie individuate da progetto ad un'azienda specializzata. È stato validato e messo a punto il processo sperimentale di strutturazione mediante Nano-Imprint

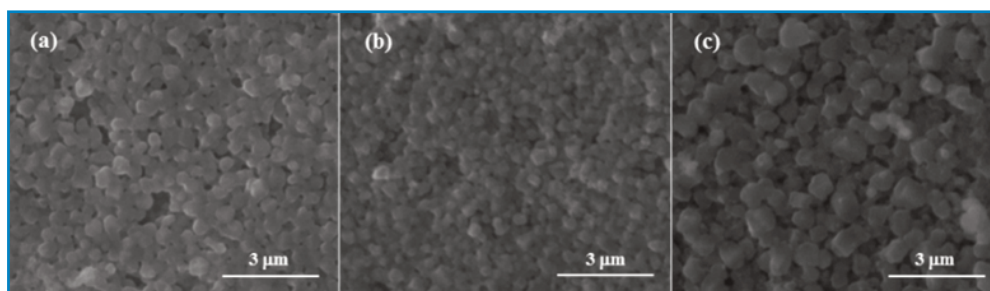
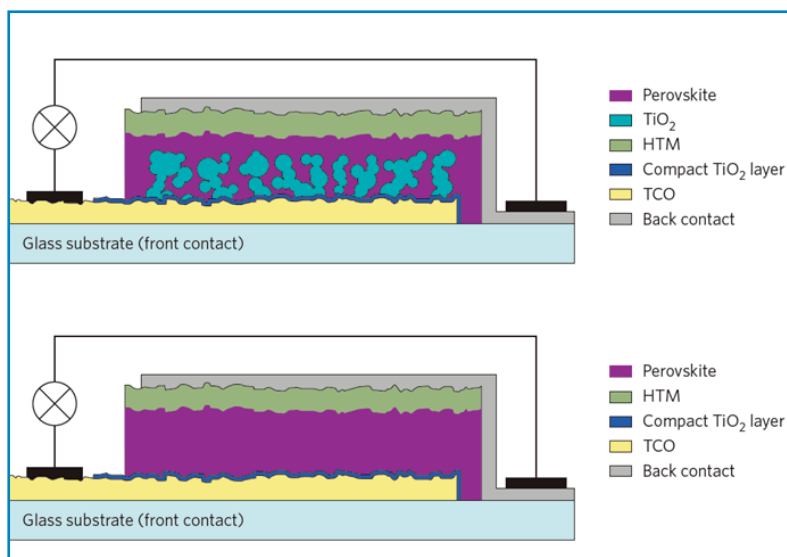
Lithography (NIL), che consente di replicare le strutture del master sui substrati, operando su aree di dimensioni idonee per l'applicazione fotovoltaica. Mediante tale tecnica sarà possibile completare la fase di validazione delle strutture progettate.

Comunicazione e diffusione dei risultati e collaborazioni internazionali

L'ENEA è impegnata nelle attività svolte nel "Photovoltaic Power Systems Programme" della IEA, in qualità di rappresentante Italiano, ed è inserita in un gruppo di lavoro il cui obiettivo principale è quello di favorire la penetrazione del fotovoltaico nelle reti elettriche, tenendo conto delle problematiche tecniche legate all'uso dei generatori FV nelle reti di trasmissione e distribuzione, inclusi i servizi ancillari e di rete da loro richiesti.

L'ENEA ha curato l'organizzazione del workshop "Energia Elettrica da fonte solare" (ENEA-Roma, 27 maggio 2015) e si è impegnata nella divulgazione dell'attività di ricerca attraverso pubblicazioni e presentazioni a conferenze e convegni del settore.

Schema di cella solare a base di perovskite su substrato mesoporoso (in alto) o flat (in basso)



Micrografie SEM di film di $CH_3NH_3PbI_3$ ottenuti in diverse condizioni

Area di ricerca: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente
 Progetto B.1.3: Energia elettrica da fonte solare – Celle fotovoltaiche innovative
 Referente: P. Delli Veneri, paola.delliveneri@enea.it