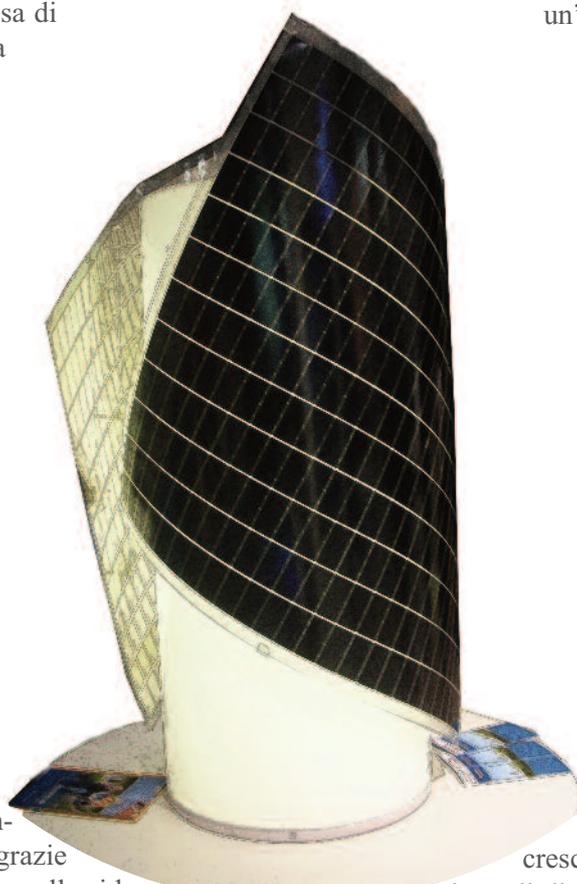


Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Scenario di riferimento

L'approvvigionamento di energia rappresenta un fattore chiave per sostenere lo sviluppo economico e sociale dell'economia e, di conseguenza, il benessere della popolazione. In quest'ottica le fonti di energia rinnovabili, e tra queste il fotovoltaico (FV), possono fornire un contributo sostanziale. In Italia si è osservata una forte crescita della filiera fotovoltaica, favorita sia dal quadro normativo, che incentiva le installazioni di nuovi impianti FV, che dalla presa di coscienza da parte della pubblica opinione del potenziale che l'energia solare rappresenta per la produzione di elettricità. Per sostenere lo sviluppo della tecnologia fotovoltaica è necessario portare avanti un'intensa attività di ricerca che punti allo sviluppo di tecnologie innovative in grado di generare vantaggi nel lungo termine per gli utenti del sistema elettrico nazionale, in particolare per ottenere prodotti che abbiano caratteristiche competitive in termini di prestazioni e costi. Negli ultimi anni, i costi degli impianti fotovoltaici si sono ridotti grazie all'incremento della produzione e alla riduzione del costo di fabbricazione dei moduli. Tuttavia solo l'abbassamento dei costi di fabbricazione dei moduli fotovoltaici a valori inferiori a 0,5 €/Wp potrà favorire l'affermarsi di questa tecnologia a prescindere dai sistemi incentivanti adottati. Il fotovoltaico potrà così contribuire, in misura sostanziale, alla quota di produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili, secondo quanto previsto dal Quarto Conto Energia, elaborato dal Ministero dello Sviluppo Economico, che punta all'obiettivo indicativo di potenza installata su scala nazionale di 23 GWp per il 2016.

Le attività di ricerca sono focalizzate sullo sviluppo di tecnologie fotovoltaiche a film sottile basate su materiali semiconduttori inorganici e organici. Da diversi anni l'ENEA svolge ricerche sul FV a film sottile di silicio con studi volti al miglioramento delle prestazioni dei dispositivi, nonché all'individuazione di regimi di deposizione favorevoli per l'applicazione industriale, mentre, più recentemente, è stata avviata un'attività sulle celle solari organiche.



Obiettivi

Gli obiettivi specifici del progetto consistono essenzialmente nello sviluppo di tecnologie avanzate nel campo del fotovoltaico a film sottile di silicio e materiali policristallini a base di rame ed elementi II-IV e VI. È inoltre previsto lo sviluppo di materiali nanostrutturati e polimerici per celle solari di nuova generazione.

I moduli a film sottile di silicio hanno acquistato un rilievo crescente grazie ad una nuova generazione di dispositivi, le cosiddette celle solari "micromorfe", ottenute utilizzando silicio amorfo e microcristallino. La riduzione del costo di fabbricazione di tali moduli richiede lo sviluppo di nuove soluzioni tecnologiche per aumentare la loro efficienza di conversione e ridurre i tempi di produzione. Questi avanzamenti si possono ottenere migliorando l'intrappolamento della radiazione solare all'interno del dispositivo e sviluppando materiali con coefficienti di assorbimento della luce solare più elevati. Entrambi questi accorgimenti consentirebbero di aumentare l'efficienza di conversione e, dal punto di vista industriale, avrebbero il

vantaggio di ridurre i tempi di produzione potendo utilizzare dispositivi con spessori ridotti. In una prospettiva di lungo termine si ritiene, inoltre, interessante esplorare la possibilità di impiegare materiali assorbitori nanostrutturati.

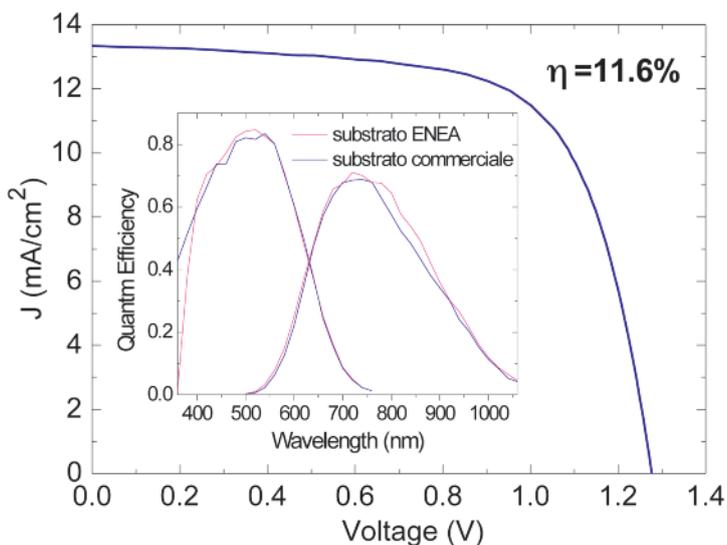
I moduli basati sui film sottili policristallini di CIS e CdTe, invece, hanno problemi connessi con l'utilizzo di materiali scarsamente disponibili con la conseguente esigenza di sostituirli. Nel caso del CIS, in particolare, è da sperimentare la possibilità di sostituire l'indio con coppie di elementi dei gruppi II e IV della tavola periodica, conservando alti valori di efficienza del dispositivo. Inoltre, visto che la famiglia dei composti Cu₂-II-IV-VI₄ presenta un intervallo di variabilità delle gap molto ampio, l'attività di ricerca potrà, in una fase successiva, essere rivolta allo sviluppo di celle a multi-giunzione a basso costo e alta efficienza.

Lo sviluppo di celle organiche è la strada da perseguire per arrivare a dispositivi di bassissimo costo, considerata l'economicità e abbondanza dei materiali precursori. La leggerezza e la flessibilità del componente fotovoltaico finale rendono tale tecnologia appetibile per prodotti speciali quali caricabatterie, alimentatori portatili per applicazioni militari ecc. Di contro è necessario affrontare e superare le difficoltà concernenti la definizione di materiali che possano garantire un'adeguata efficienza di conversione stabile nel tempo. Le attività proposte su tale tema puntano a migliorare le attuali prestazioni dei dispositivi, utilizzando nuovi materiali polimerici. Saranno, inoltre, investigate tecnologie di stampa per la deposizione dello strato attivo al fine di valutare le potenzialità di questa tecnologia innovativa che presenta il vantaggio di ridurre i costi di processo.



Impianto per la deposizione di film sottili di silicio con tecnica PECVD - VHF PECVD

Caratteristica I-V della cella micromorfa realizzata su substrato sviluppato in ENEA con un'efficienza pari a 11,6%. Nel riquadro è evidente la migliore risposta spettrale di tale cella substrato commerciale



Risultati

Sviluppo di celle solari a film sottile di silicio

Le celle di tipo “micromorph” realizzate in ENEA hanno una struttura a doppia giunzione di tipo pin/pin con una cella posteriore di silicio microcristallino e una frontale di silicio amorfo. Queste sono depositate su substrati di vetro con la tecnica Very High Frequency - Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (VHF-PECVD), che permette elevate velocità di deposizione con conseguente riduzione dei tempi di lavorazione e quindi dei costi associati.

Le attività hanno riguardato lo studio di materiali assorbitori e drogati alternativi a quelli generalmente utilizzati. Inoltre sono in fase di sviluppo materiali e architetture di dispositivo per migliorare l'intrappolamento della radiazione solare all'interno del dispositivo. Sono stati sviluppati film di ossido di silicio di tipo n, da impiegare come materiali drogati alternativi per i dispositivi. Questi strati, che in precedenza erano stati adottati con successo nelle singole giunzioni p-i-n amorfie, sono stati utilizzati anche nelle giunzioni tandem micromorfe. È stato dimostrato che i nuovi strati drogati consentono di ottenere delle buone correnti di corto circuito utilizzando un semplice strato di argento come contatto posteriore delle celle (generalmente viene utilizzato un doppio strato ZnO/Ag) e senza l'utilizzo di alcuno strato intermedio tra le due celle componenti. Con un processo di fabbricazione semplificato è stata ottenuta un'efficienza del dispositivo pari a 11,3%, con uno spessore totale degli strati assorbitori di circa 1,7 μm . Parallelamente alla sperimentazione sulla parte attiva del dispositivo, è continuato lo sviluppo di elettrodi frontali di ZnO caratterizzati da una rugosità superficiale tale da determinare un efficace intrappolamento della radiazione solare. Grazie al lavoro svolto sull'ottimizzazione della morfologia superficiale, i dispositivi fabbricati sui substrati sviluppati in ENEA hanno mostrato nella regione infrarossa della radiazione una risposta spettrale migliore di quella ottenuta utilizzando substrati di tipo commerciale. In tal modo è stato possibile migliorare le prestazioni del dispositivo micromorfo, ottenendo un'efficienza pari a 11,6%.

Per quanto riguarda lo sviluppo di strati assorbitori alternativi a quelli attuali, è stato adeguato il sistema di deposizione per poter crescere film sottili microcristallini di silicio germanio ($\mu\text{c-SiGe:H}$) mediante tecnica VHF PECVD. Sono stati depositati e caratterizzati film di $\mu\text{c-SiGe:H}$ a vario contenuto di germanio e sono stati effettuati i primi test di fabbricazione di dispositivi. Inoltre sono proseguite le attività sullo studio di materiali nanostrutturati da utilizzare come strati assorbitori innovativi. In particolare è stata eseguita un'approfondita caratterizzazione ottica di nanocristalli di silicio in matrice di nitrato di silicio.

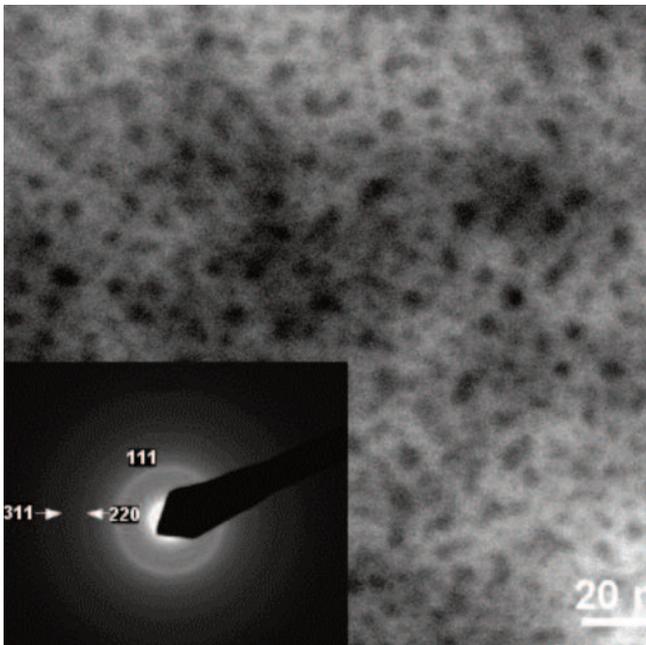


Immagine EFTEM della separazione di fase completa con formazione di Quantum Dot cristallini di Si in un film di SiNx



Impianto di sputtering per la deposizione di film sottili di metalli, ossidi conduttori o solfuri utilizzati nella fabbricazione di celle in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Per quanto riguarda le apparecchiature, è stato installato un banco ottico per la misura dei piccoli assorbimenti (Automated Dual-Lamp Photothermal Deflection Spectrometer) che consentirà di eseguire una caratterizzazione ottica dei campioni su un ampio intervallo di energie.

Sviluppo di materiali e celle a film sottili policristallini a base di rame ed elementi II-IV e VI

L'attività sui film sottili policristallini è stata incentrata sulla realizzazione di celle fotovoltaiche basate sul semiconduttore quaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Questo semiconduttore ha una struttura simile al CIS ma ha il vantaggio di non contenere l'indio che è un metallo raro e costoso. Sono state allestite, almeno nella loro prima versione, tutte le attrezzature sperimentali necessarie al progetto. Per la crescita dei film di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ è stato ripristinato un evaporatore a fascio elettronico con il quale si possono depositare dei precursori composti da un multilayer di ZnS, Sn e Cu che subiscono poi un annealing in presenza di zolfo in un forno di solforizzazione a tubo aperto. La caratterizzazione ottica, elettrica, composizionale e strutturale dei film cresciuti mostra che i campioni ottimizzati non contengono quantità rilevanti di fasi spurie oltre a quella voluta. Per depositare gli altri strati che compongono la cella solare è stato installato un sistema di sputtering da usare per la deposizione di film sottili di molibdeno e altri metalli, di ossidi trasparenti e conduttori e di solfuri metallici. Sono stati quindi messi a punto i processi di deposizione per sputtering dei contatti (molibdeno e ZnO drogato) e del buffer layer (inizialmente CdS per Chemical Bath Deposition). In questo modo sono state realizzate diverse celle solari e l'efficienza massima raggiunta è del 2%.

Sviluppo di celle organiche a base di materiali polimerici

Nel corso della precedente annualità l'ENEA aveva allestito una linea sperimentale per realizzare celle polimeriche in atmosfera controllata. Utilizzando una miscela composta da un derivato del politiofene e un derivato del fullerene era stata ottenuta un'efficienza del 2,9%. Lavorando all'ottimizzazione del processo di fabbricazione dei dispositivi è stato possibile migliorare le prestazioni, ottenendo un valore di efficienza pari a 4,1%. Inoltre è stata svolta un'attività di sperimentazione sul contatto frontale della cella al fine di semplificare quello attualmente in uso costituito da un doppio

strato ITO/PEDOT:PSS. È stata studiata la possibilità di evitare l'utilizzo dell'ITO, materiale il cui costo incide pesantemente su quello del dispositivo, mediante la messa a punto di film altamente conduttivi di PEDOT:PSS. Utilizzando tale contatto frontale semplificato sono state fabbricate celle solari che hanno raggiunto un'efficienza di conversione massima del 2,5%.

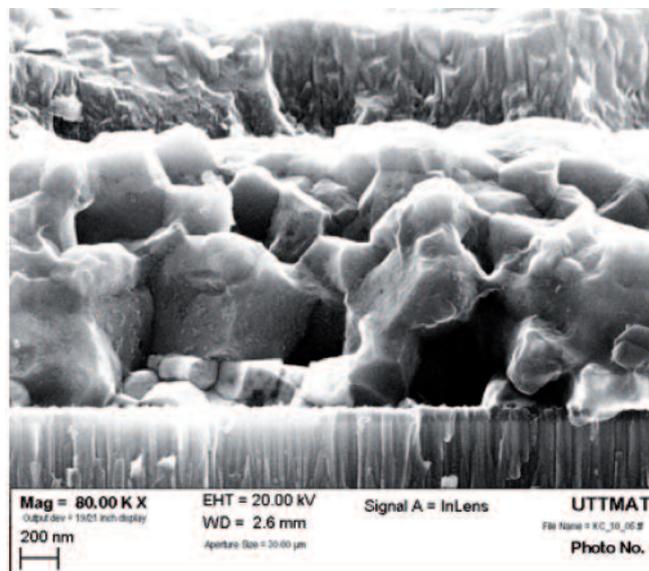


Immagine SEM in sezione di una cella in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$



Glove Box per lo sviluppo di celle solari polimeriche in ambiente privo di umidità e ossigeno

Area di ricerca: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto 2.1.4: Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Referente: P. Delli Veneri, paola.delliveneri@enea.it