

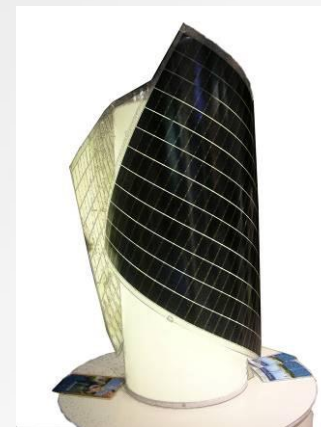


Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

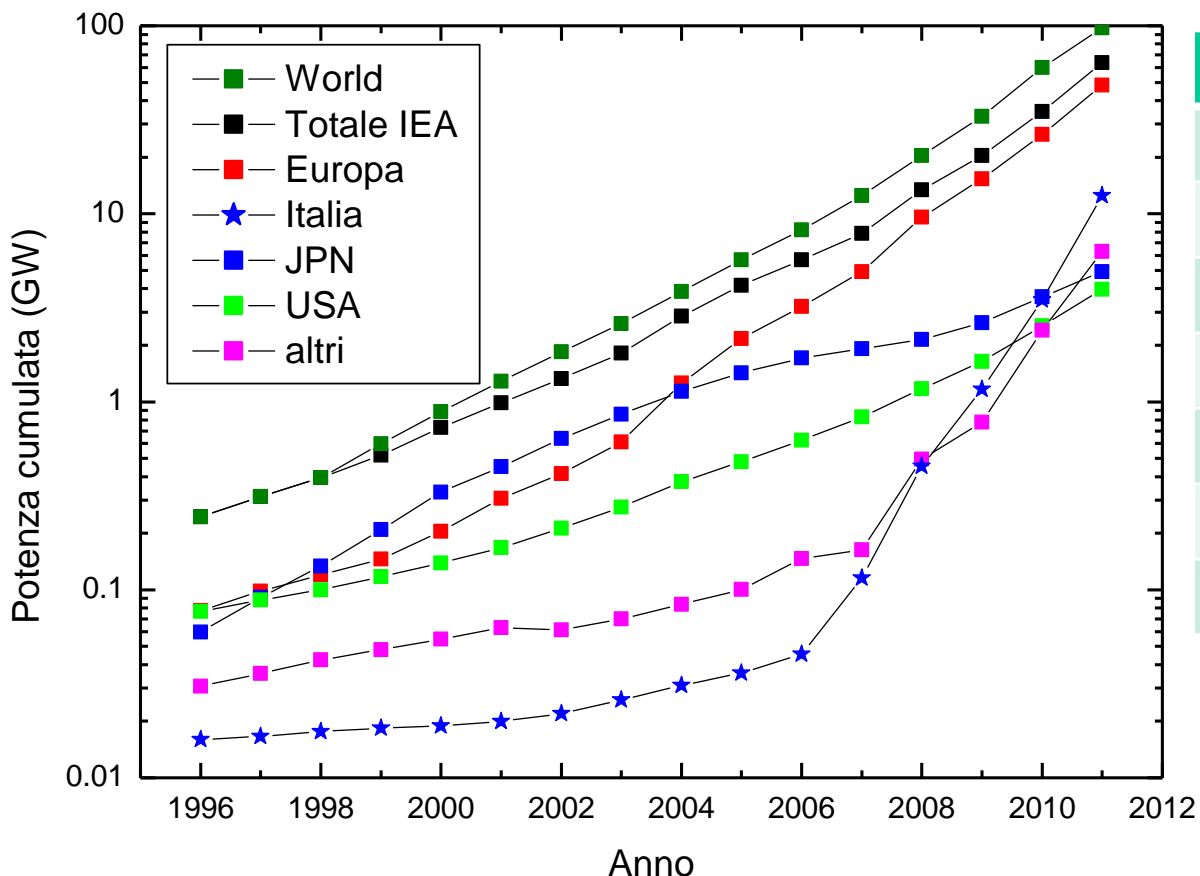
Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Paola Delli Veneri
Alberto Mittiga

L'ENEA E LA RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO
Roma, 28-29 novembre 2012



100 GW installati nel mondo

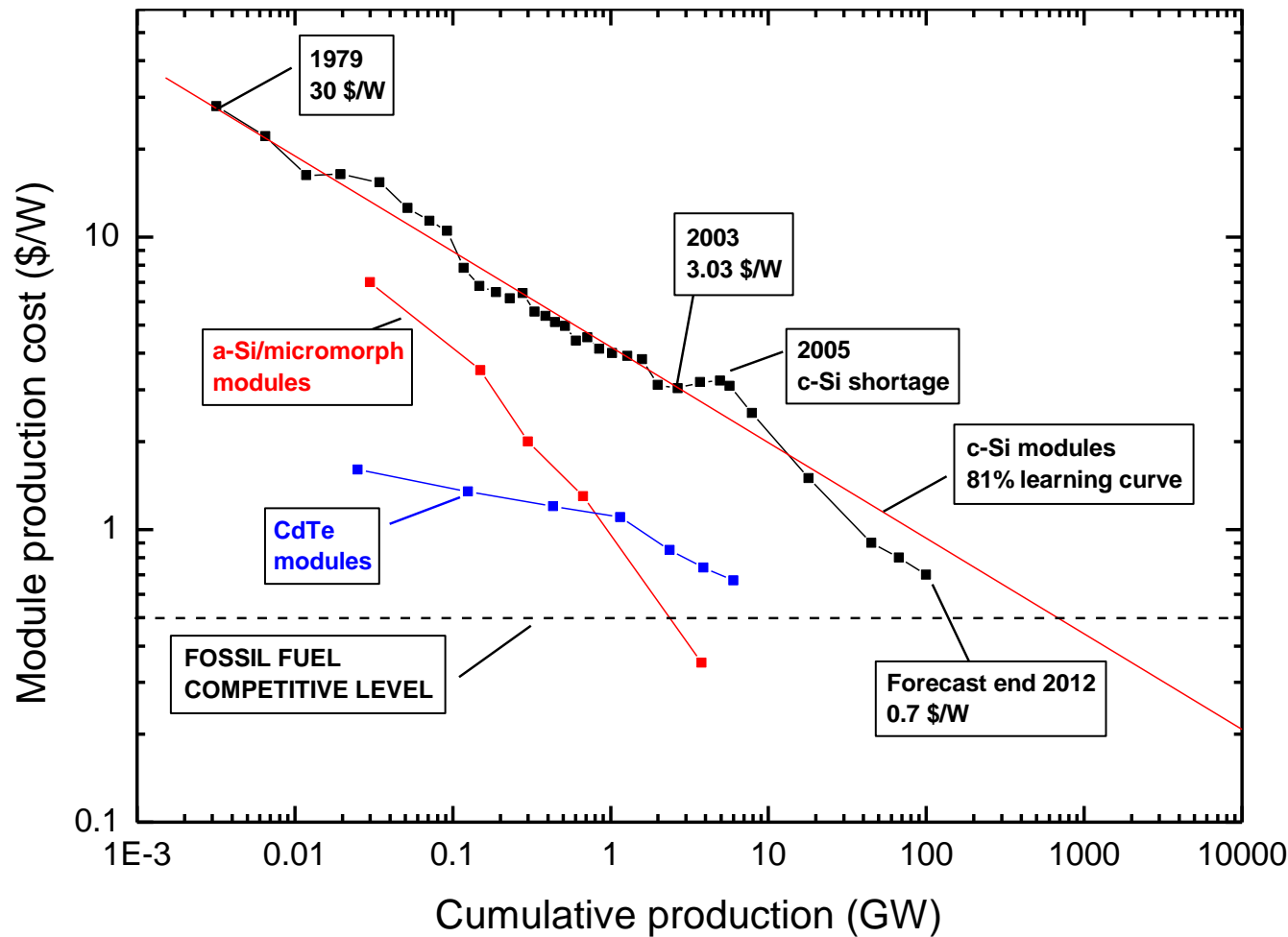


Italia: 5.5 % Elettricità

	TWh	%
Termoelettrica	208.8	63.9
Idroelettrica	41.8	12.7
Fotovoltaica	18.1	5.5
Eolica	12.2	3.7
Geotermoelettrica	5.3	1.6
Import/Export	40.7	13.3
Totale	326.9	100.0

Italia
Produzione energia elettrica
negli ultimi 12 mesi
(1 Nov 2011-30 Ott 2012)

Evoluzione del costo di produzione dei moduli fotovoltaici



Costi di produzione:

C-Si (limite inferiore):
0.8 \$/W \approx 0.6 €/W
Eff \geq 15 %

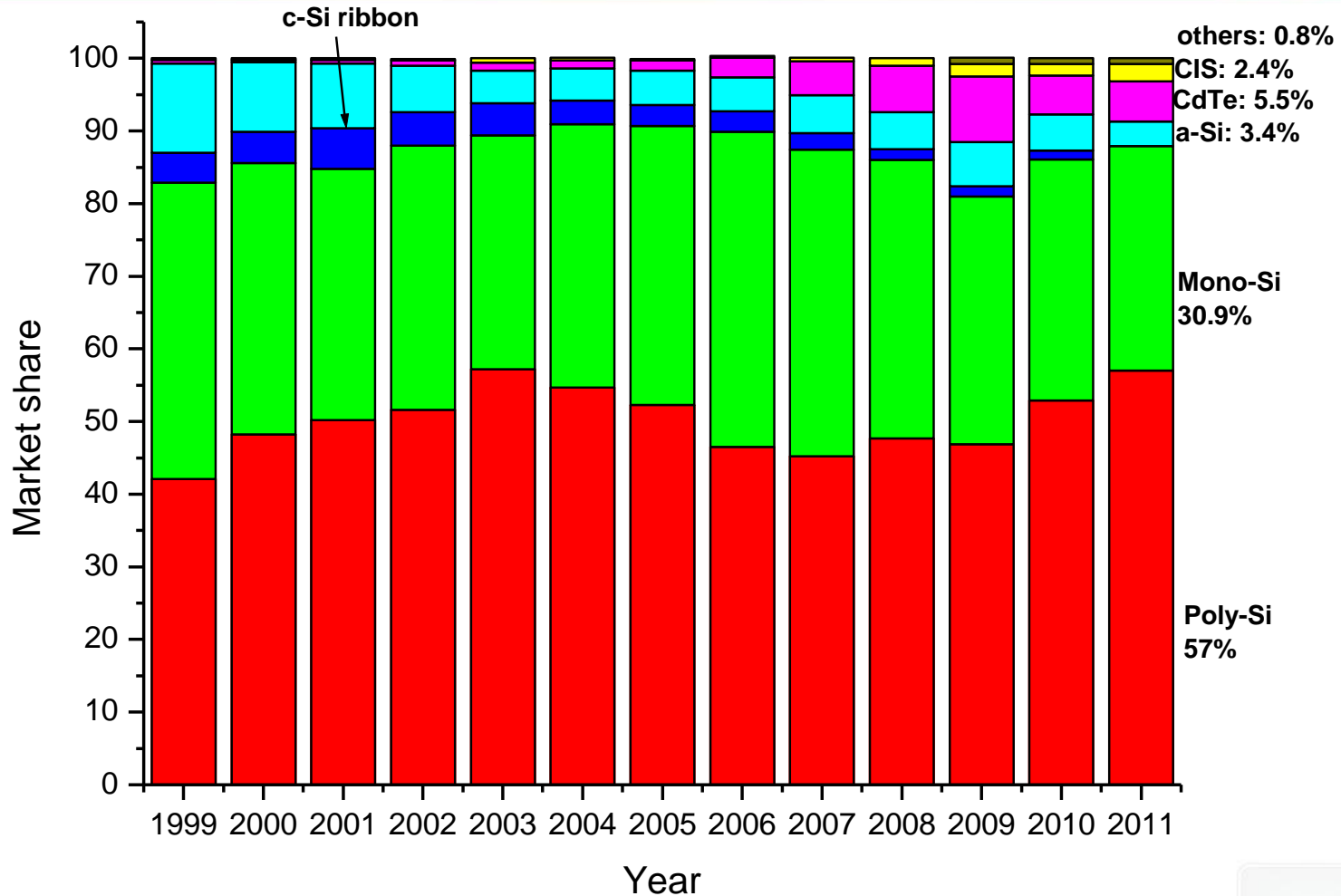
CdTe (First Solar):
0.67 \$/W \approx 0.51 €/W
Eff = 12.2 %

a-Si:H/ μ cSi
(Oerlikon, ThinFab140):
0.35 \$/W \approx 0.27 €/W
Eff = 10.8 %

CIGS (Manz AG)
0.55 \$/W \approx 0.42 €/W
Eff = 12.6% (Solar Frontier)

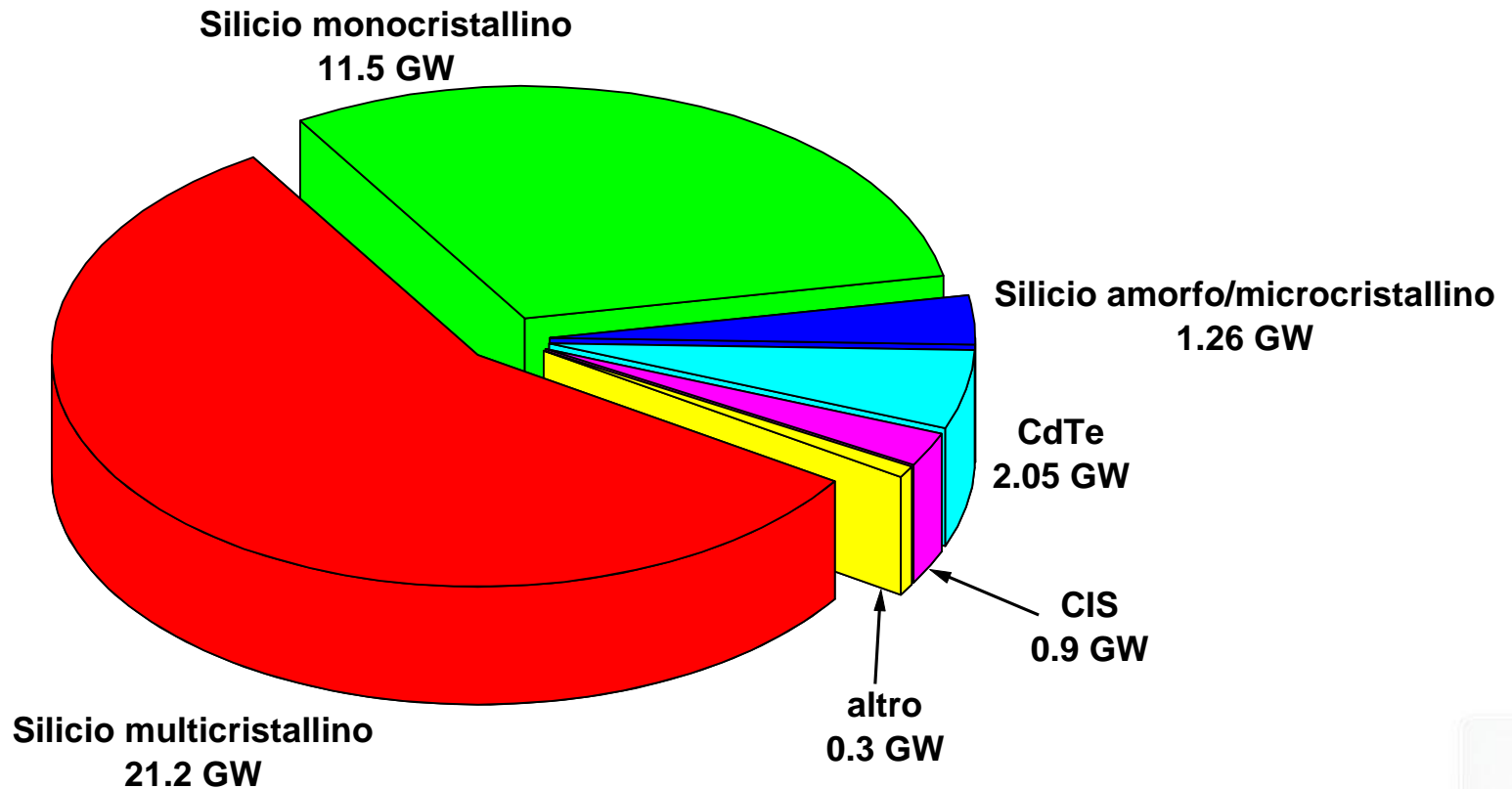
I moduli a film sottile stanno conquistando quote di mercato?

Evoluzione del mercato fotovoltaico per tecnologia



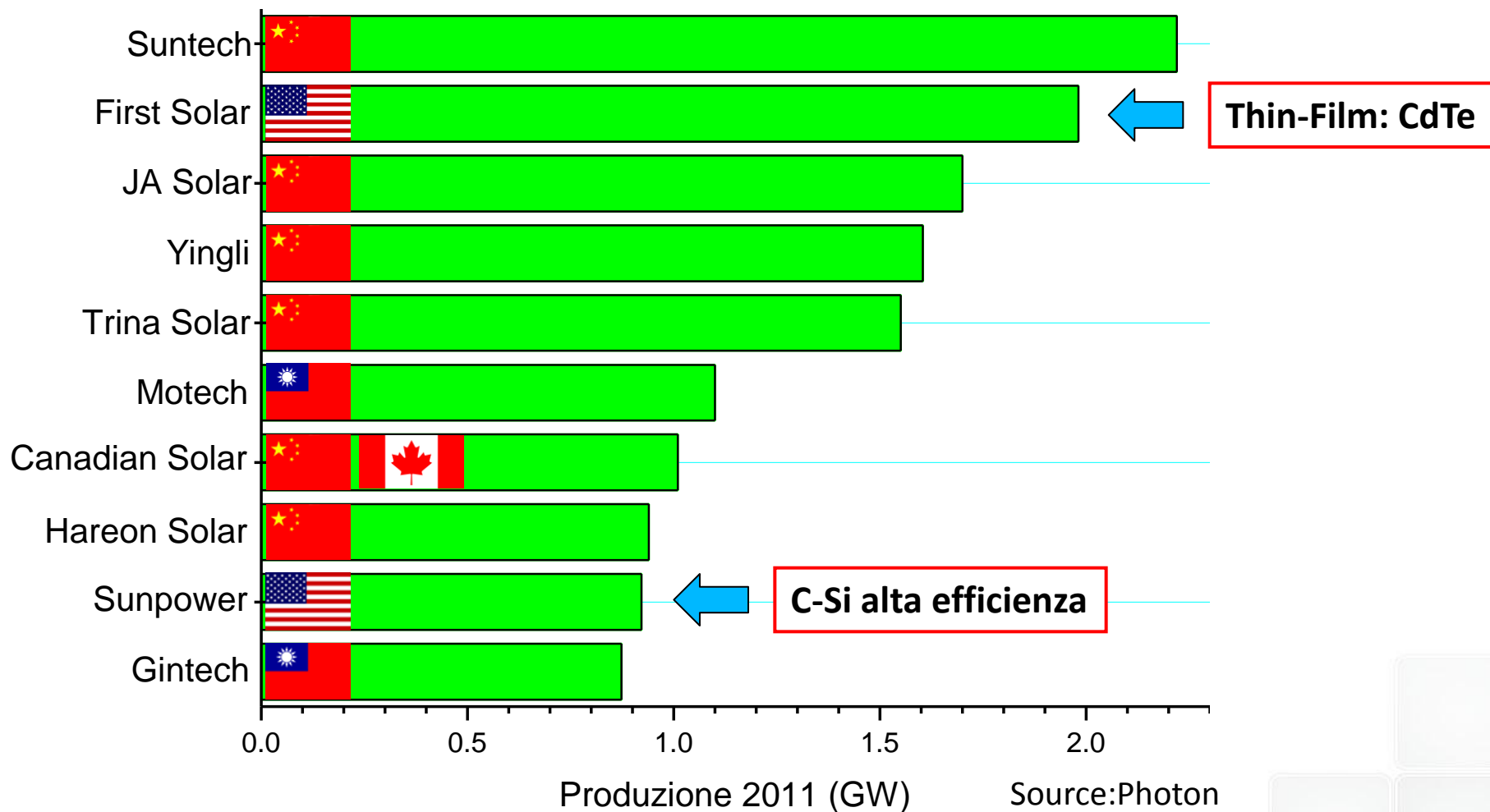
Nonostante il lieve vantaggio di costo, i moduli a film sottile non stanno conquistando quote di mercato: devono migliorare come efficienza

Produzione mondiale di moduli FV nel 2011



Produzione totale nel 2011 : 37 GW

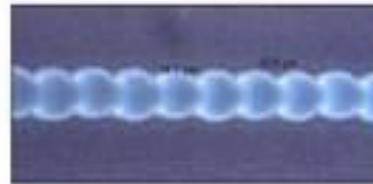
Top 10 Produttori di celle FV nel 2011



Il predominio cinese può essere combattuto solo con tecnologie innovative

Risparmio di materiale- Processi di fabbricazione meno energivori

1064nm, 5 - 8 W



532nm, 200 - 500 mW



532nm, 200 - 500 mW



Moduli monolitici

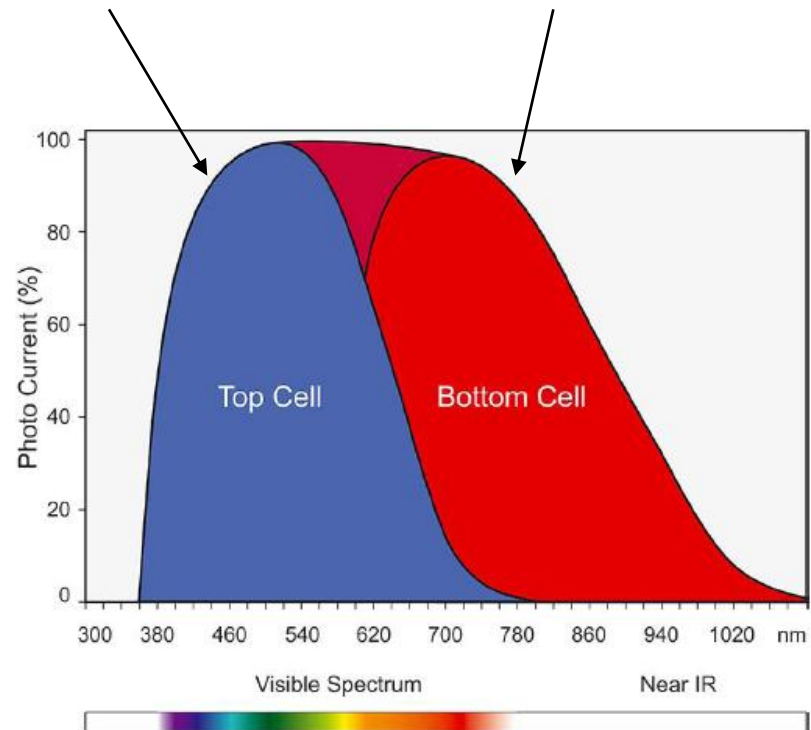
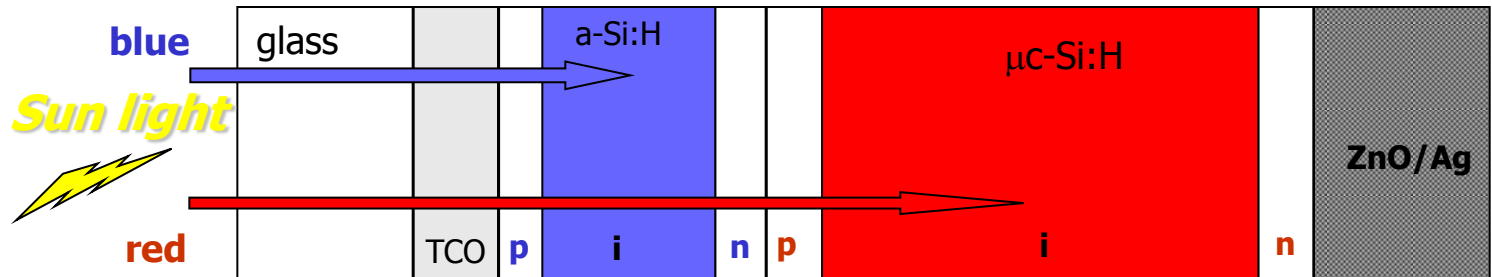
**Processi fortemente automatizzati:
*glass in – module out***

In Italia: 3Sun (accordo tra Sharp, ENEL Green Power e STMicroelectronics). Produzione di moduli fotovoltaici tandem micromorph a-Si/ μ c-Si con una efficienza iniziale $>10\%$ ed efficienza stabilizzata del 9.6% . La capacità produttiva è attualmente di 160 MW/anno ma in futuro potrebbe essere aumentata fino a 480 MW/anno.

- A.** Sviluppo e realizzazione di strati assorbitori e drogati innovativi per celle a film sottile di silicio micromorfe
- B.** Sviluppo di materiali e architetture di dispositivo per migliorare l'intrappolamento della radiazione solare all'interno dei dispositivi a film sottile di silicio
- C.** Sviluppo di celle a film sottile di silicio cristallino
- D.** Sviluppo di materiali e celle a film sottili policristallini a base di rame ed elementi II-IV e VI
- E.** Sviluppo di celle organiche a base di materiali polimerici o ibridi



Film sottili di silicio: Le celle micromorfe

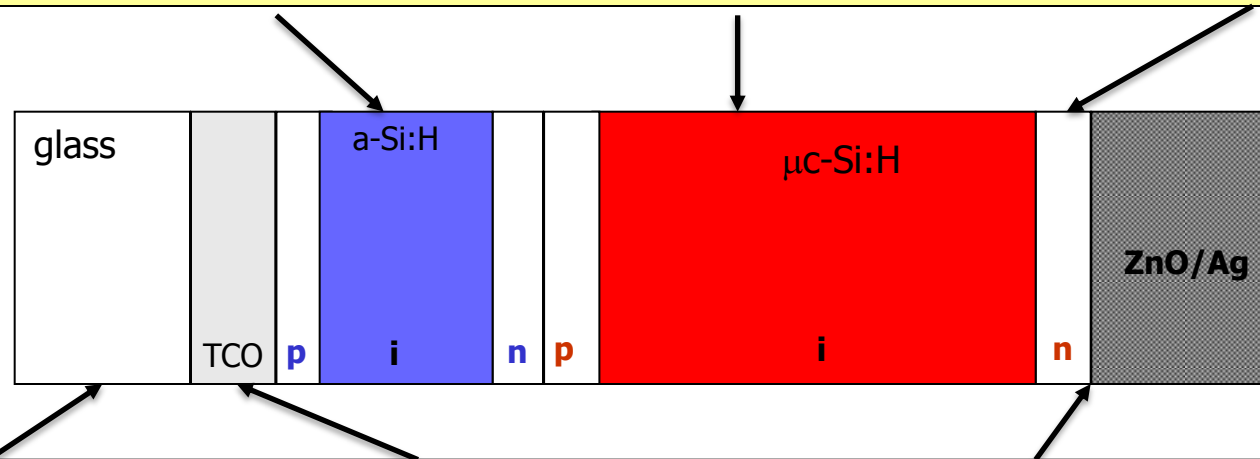


Linea A: Sviluppo e realizzazione di strati assorbitori e drogati innovativi per celle a film sottile di silicio micromorfe

Film nanostrutturati di silicio (Si QDs) per la cella top

Film di silicio-germanio microcristallino per la cella bottom

Film di ossido di silicio a fase mista drogati n



Substrati nanostrutturati per migliorare il confinamento ottico

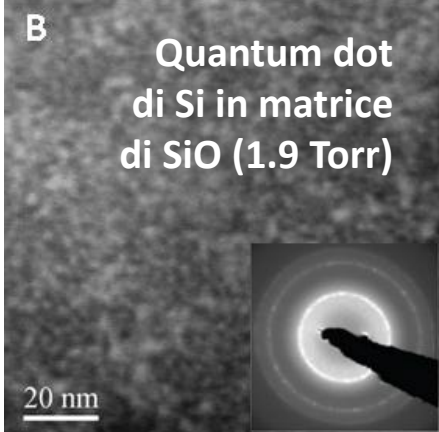
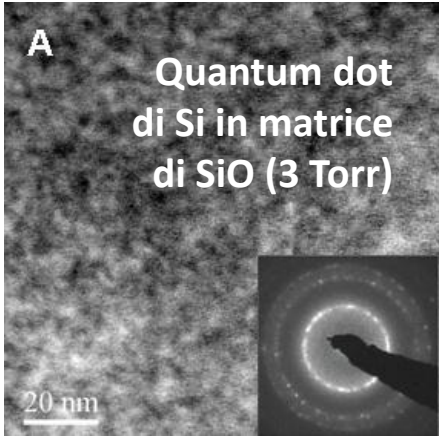
Sviluppo di elettrodi frontali trasparenti a base di ZnO

Riflettori posteriori in cristalli fotonici

Linea B: materiali e architetture di dispositivo per migliorare l'intrappolamento della radiazione solare all'interno del dispositivo a film sottile di silicio

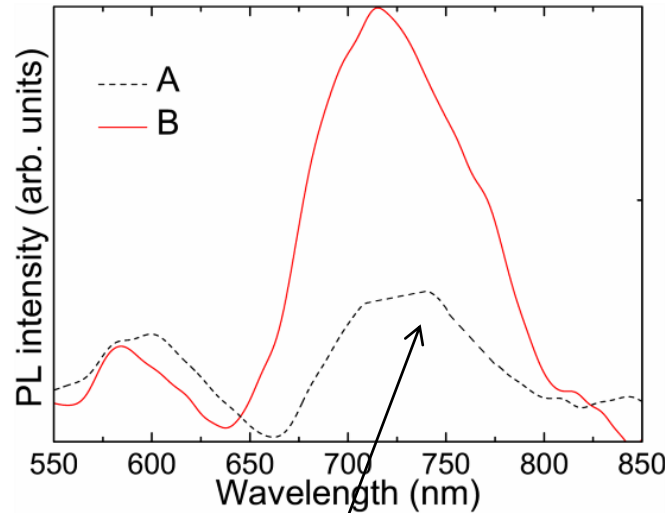
A

Film nanostrutturati di silicio in matrice di ossido di silicio e loro utilizzo come strati assorbitori innovativi



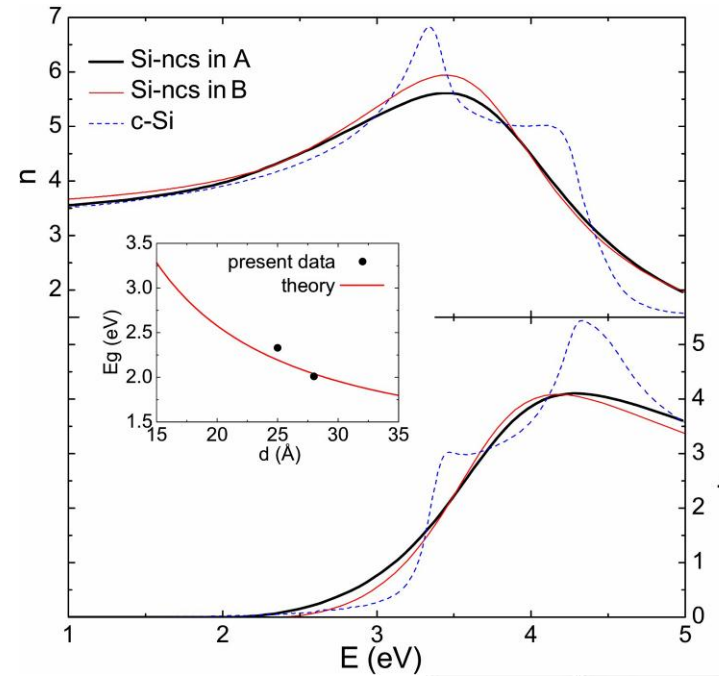
Film di ossido di silicio a fase mista depositati per PECVD a $T=150^{\circ}\text{C}$

Spettri di fotoluminescenza



Emissione dovuta a ricombinazione elettrone-lacuna nei nanocristalli di Si

Costanti ottiche dei nanocristalli di Si

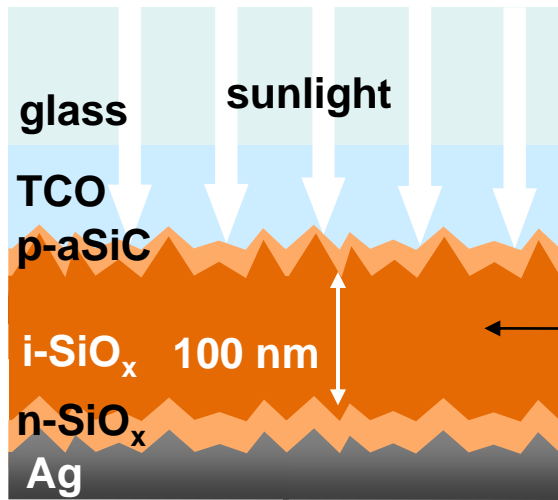


E_g dei nanocristalli $>2\text{eV}$

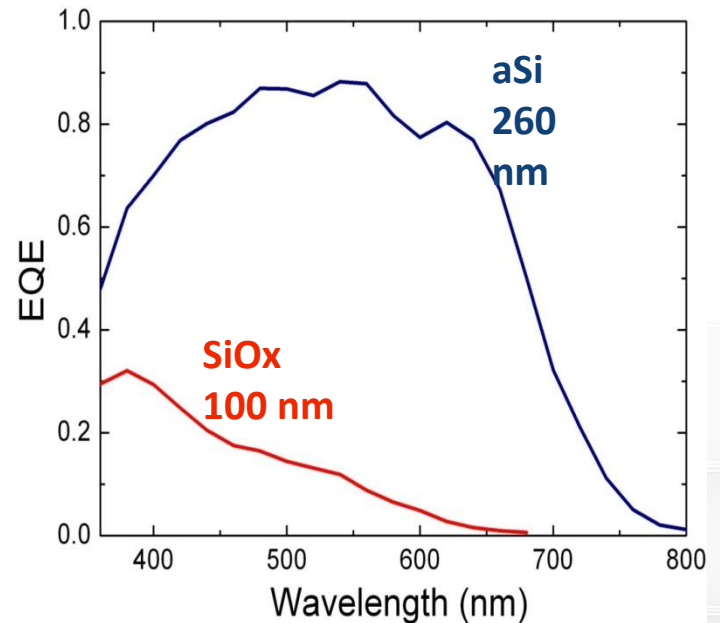
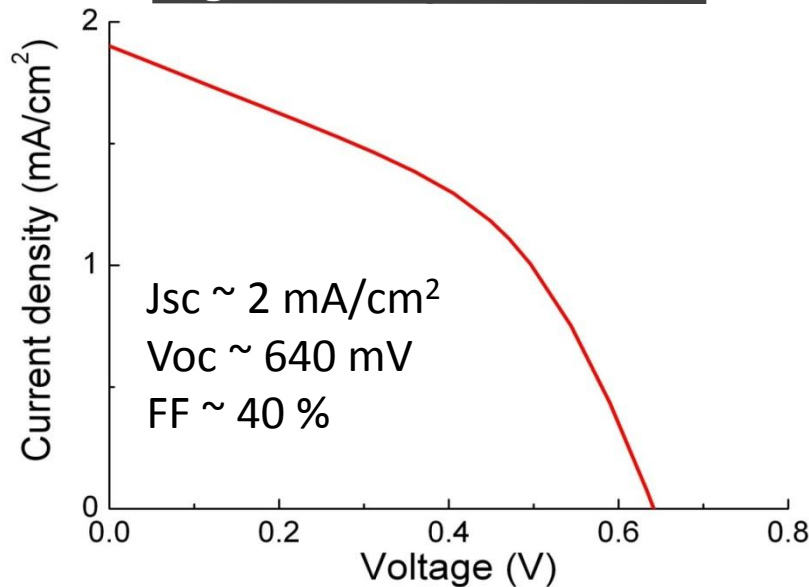
Diametro medio dei dot: $\sim 2.8\text{nm}$ (A), 2.5nm (B)

A

Film nanostrutturati di silicio in matrice di ossido di silicio e loro utilizzo come strati assorbitori innovativi



Cella solare p-i-n con strato assorbitore in SiO_x (spessore 100 nm)



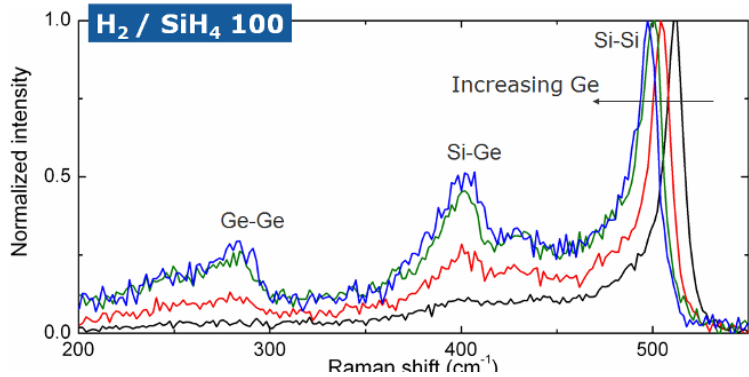
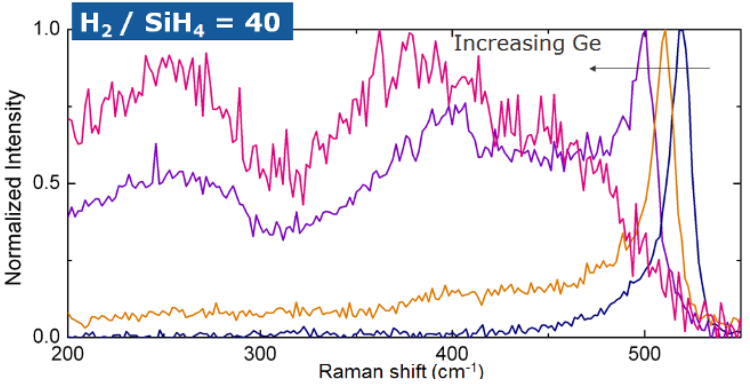
Proprietà ottiche ed elettriche non adeguate per l'utilizzo dei materiali nei dispositivi

A

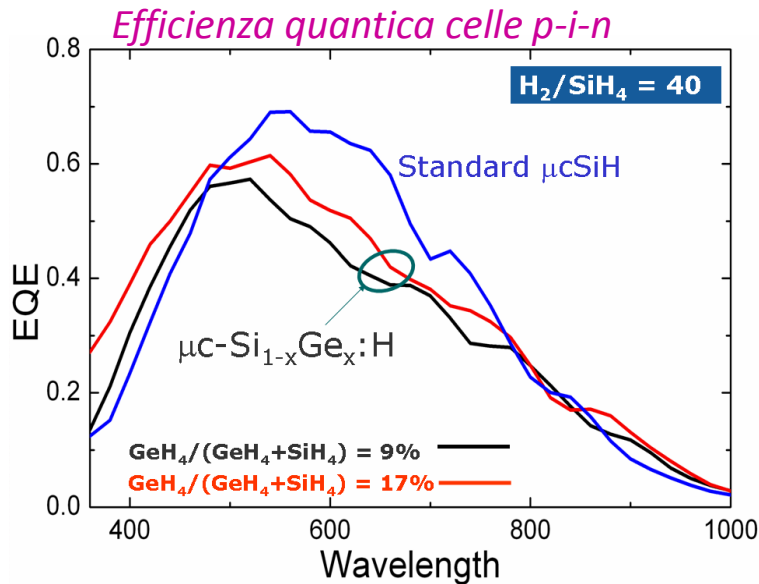
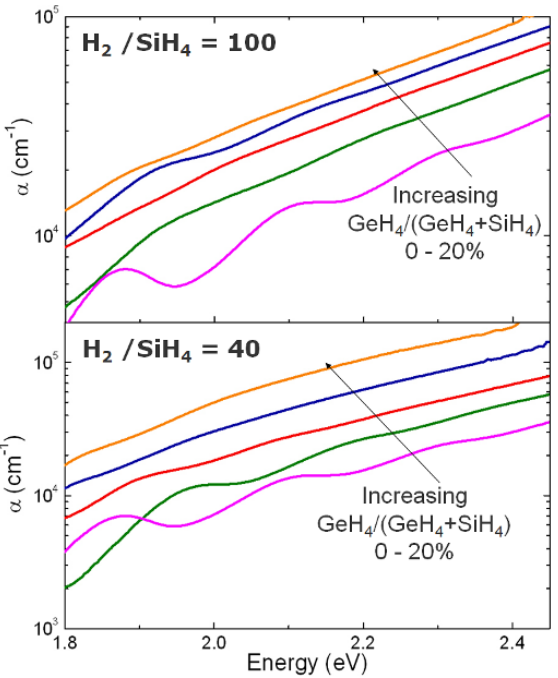
Strati assorbitori alternativi a base di film microcristallini di silicio germanio $\mu\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$



I film di silicio germanio assorbono maggiormente la radiazione nella regione infrarossa e potrebbero consentire una riduzione di spessore dei dispositivi



Spettri Raman

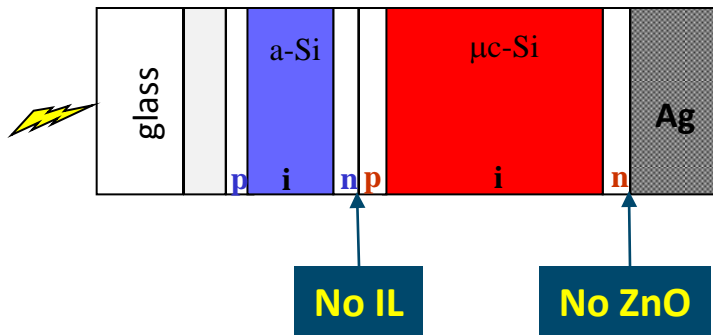


Efficienza quantica celle p-i-n

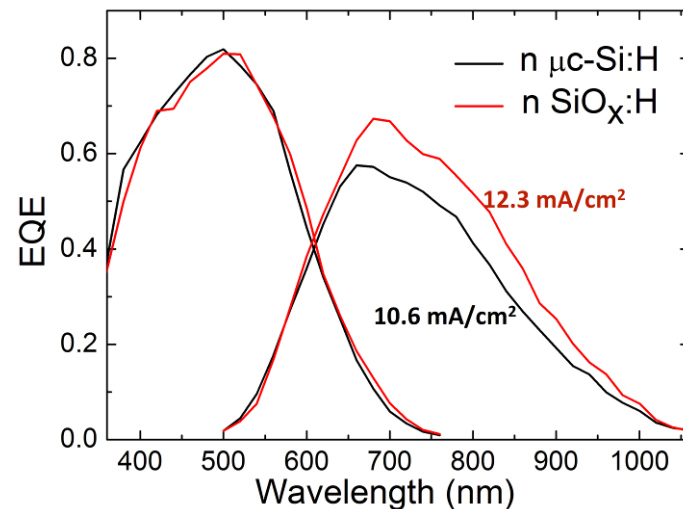
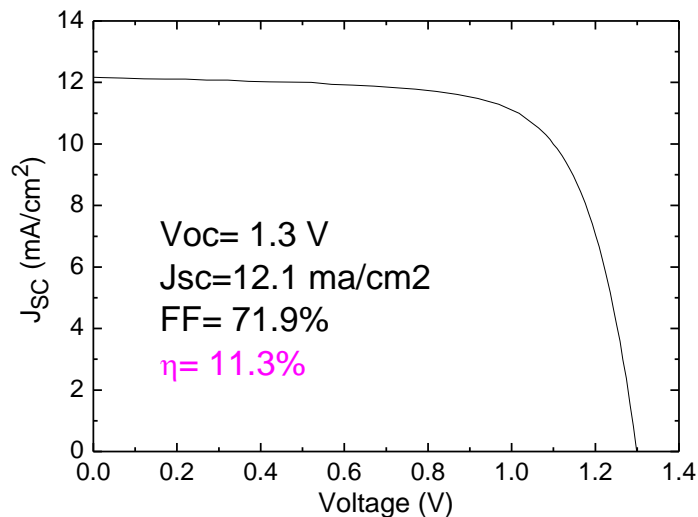
L'alta concentrazione di difetti determina una riduzione del campo elettrico nella regione intrinseca tale da causare rilevanti fenomeni di ricombinazione.

A Sviluppo di strati drogati n in ossido di silicio

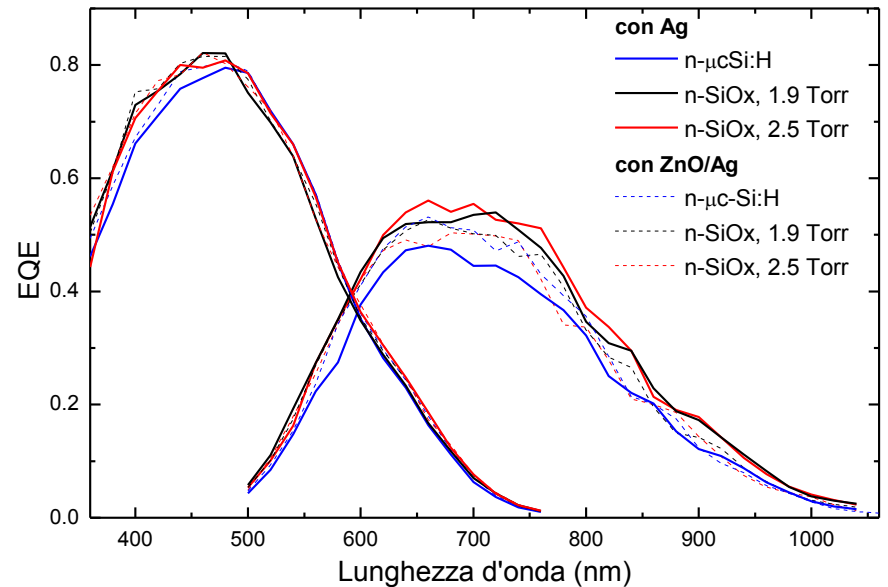
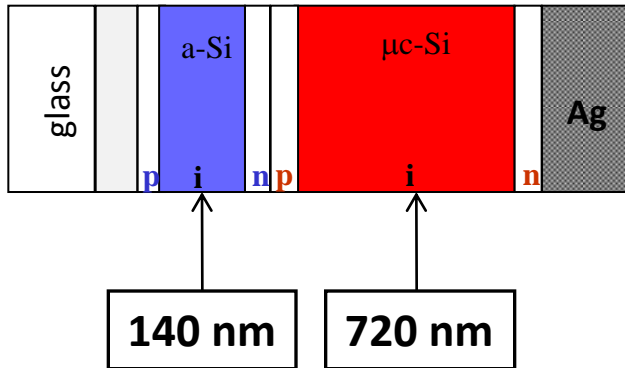
Sviluppo di strati di ossido di silicio ($n\text{-SiO}_x\text{:H}$) di tipo n altamente trasparenti, con basso indice di rifrazione e con buona conduttività da utilizzare come strati riflettori ($\text{CO}_2/\text{SiH}_4=3$ porta a film con: $\sigma \sim 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$, $n = 2.5$, $E_{04} \sim 2.4 \text{ eV}$)



Cella tandem micromorfa semplificata (senza riflettore intermedio e ZnO posteriore). Lo spessore degli strati assorbitori è di circa $1.7 \mu\text{m}$



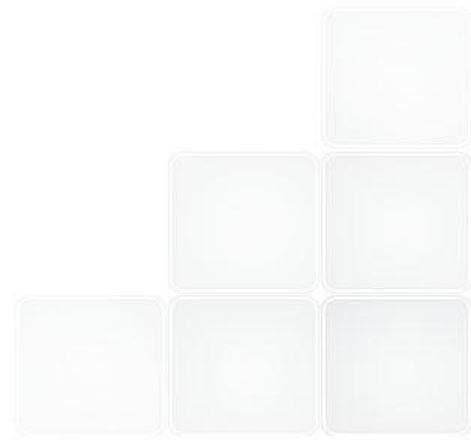
A Sviluppo di celle tandem micromorfe sottili (<math><1\mu\text{m}</math>)



Cella	J_{SCtop} (mA/cm^2)	$J_{SCbottom}$ (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	FF (%)	η (%)
Con Ag					
n- $\mu\text{cSi:H}$	9.8	8.9	1.32	70.2	8.2
n-SiOx (1.9 Torr)	9.9	10.5	1.28	72.2	9.2
n-SiOx (2.5 Torr)	10.1	10.7	1.30	71.4	9.4
Con ZnO/Ag					
n- $\mu\text{cSi:H}$	10.0	9.7	1.32	70.0	9.0
n-SiOx (1.9 Torr)	10.1	9.9	1.27	71.5	9.0
n-SiOx (2.5 Torr)	10.0	9.7	1.29	70.4	8.8

Le prestazioni delle celle sottili potranno essere ulteriormente migliorate ottimizzando gli spessori delle celle componenti

- *Sviluppo di elettrodi frontali trasparenti per MOCVD;*
- *Sviluppo di elettrodi frontali trasparenti con tecnica sol-gel (in collaborazione l'Università di Napoli)*
- *Progettazione di riflettori posteriori innovativi costituiti da cristalli fotonici ibridi metallici e dielettrici (in collaborazione con l'Università del Sannio);*
- *Sviluppo di substrati nanostrutturati per migliorare il confinamento ottico (in collaborazione l'Università di Genova).*



B Sviluppo di elettrodi frontali trasparenti a base di ZnO

Elettrodi frontali di ZnO depositati per LP-MOCVD per un efficace intrappolamento della luce



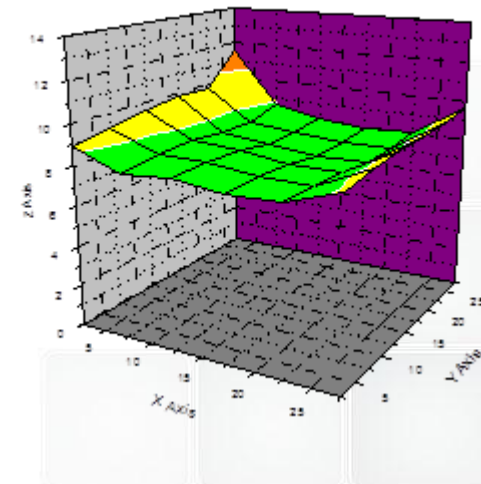
*uniforme testurizzazione
sul substrato 30 x 30 cm²*



*Ottima omogeneità della
Rsh*

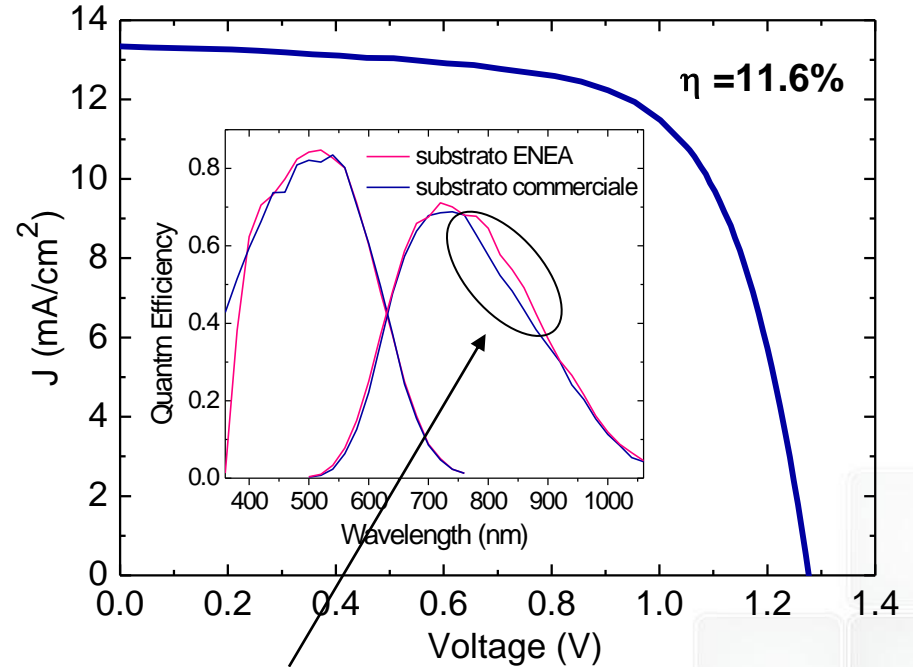
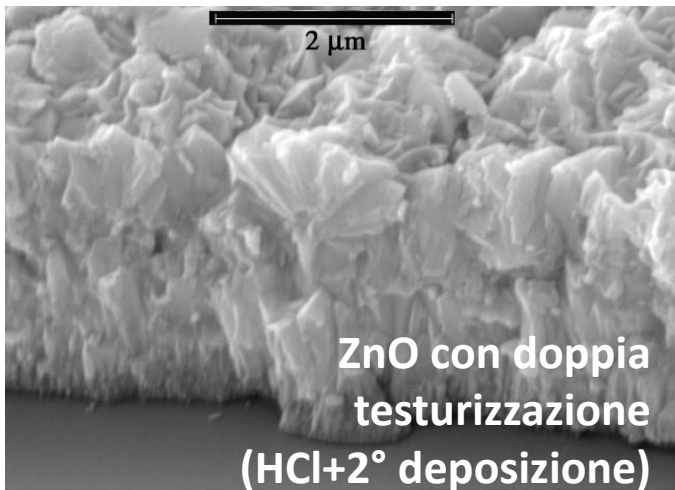
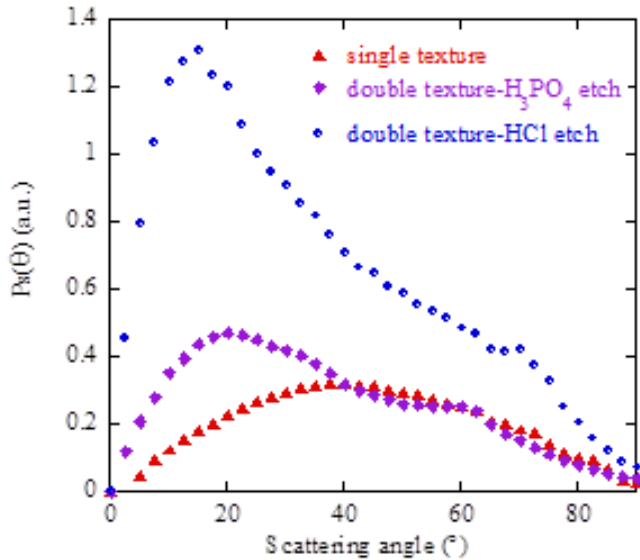
Precursori:

Dietilzinco ;
Vapor d'acqua;
Diborano (B₂H₃);



B Sviluppo di elettrodi frontali trasparenti a base di ZnO

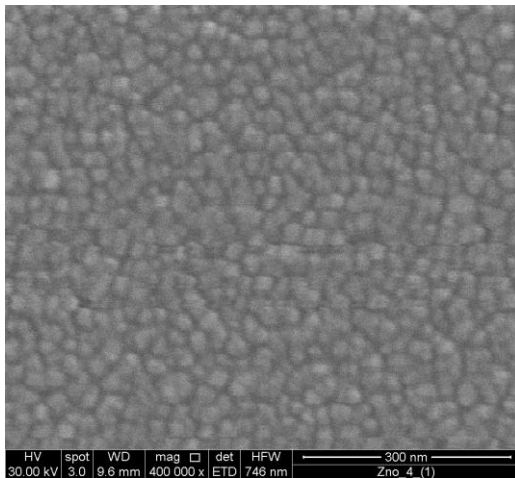
Elettrodi frontali di ZnO depositati per LP-MOCVD per un efficace intrappolamento della luce



Il substrato con lo ZnO sviluppato in ENEA ha una risposta nell'infrarosso migliore rispetto a quello commerciale

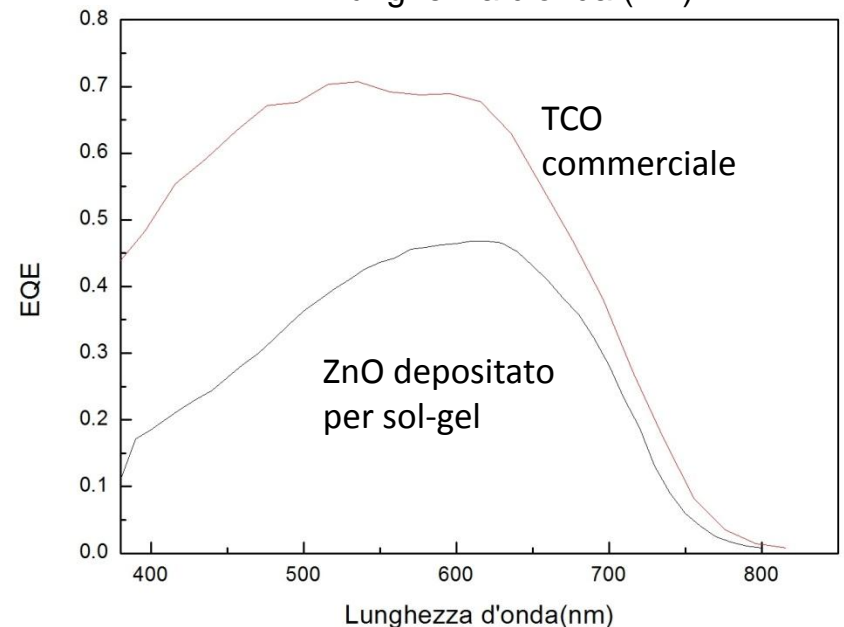
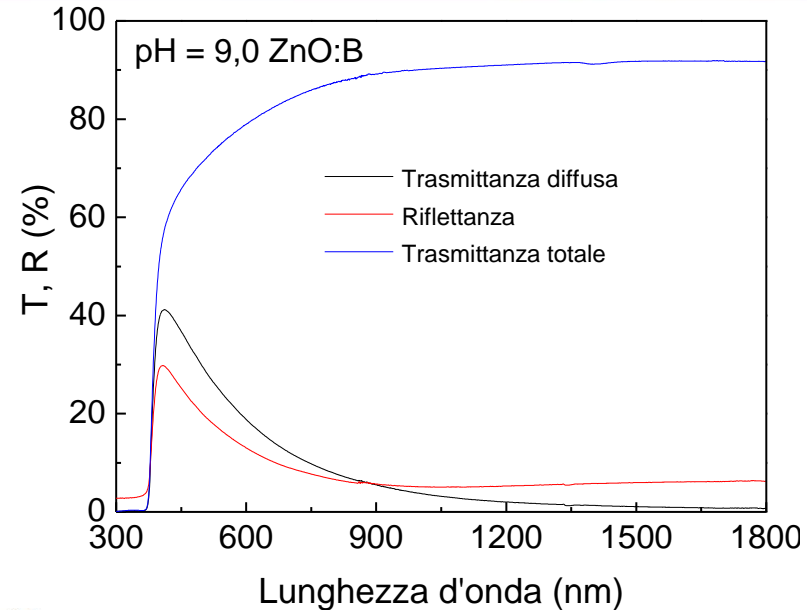
B Sviluppo di elettrodi frontali trasparenti a base di ZnO

Sintesi via sol-gel di ossidi trasparenti e conduttivi a base di ZnO.



Soluzione in etanolo:
zinco acetato di-idrato (ZAD) = 1 M ;
trietanolamina (TEA);
l'acido bórico (H_3BO_3);
rapporti molari:
TEA/Zn = 1, B/Zn = 0,8 %

*Sono stati eseguiti i
primi test di
fabbricazione di
dispositivi sui
substrati sviluppati
($\rho_{sh} = 1 \text{ k}\Omega/\square$)*



Progettazione (COMSOL) di un riflettore posteriore con cristalli fotonici monodimensionali aperiodici basati sulla serie di Fibonacci:

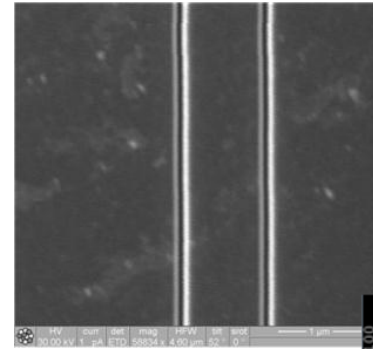
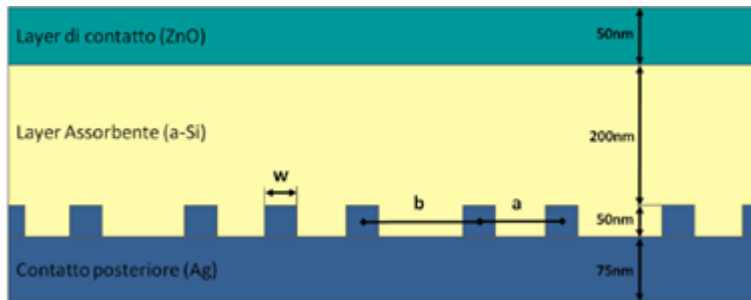
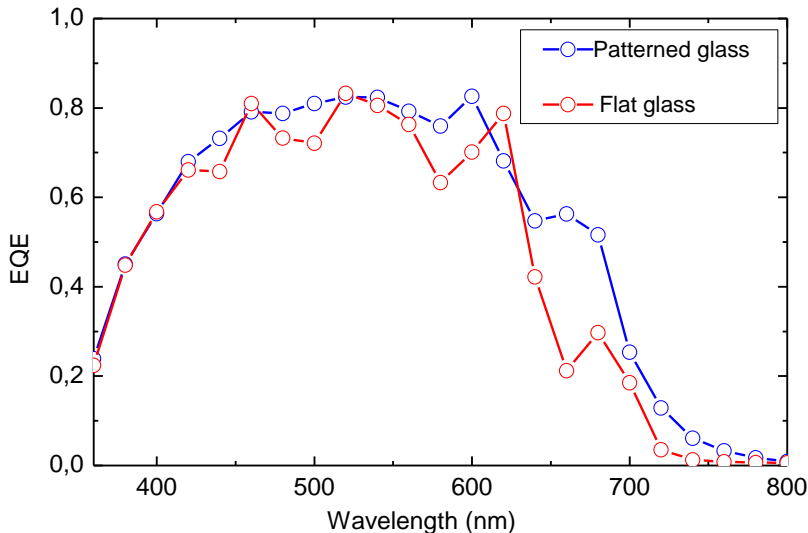
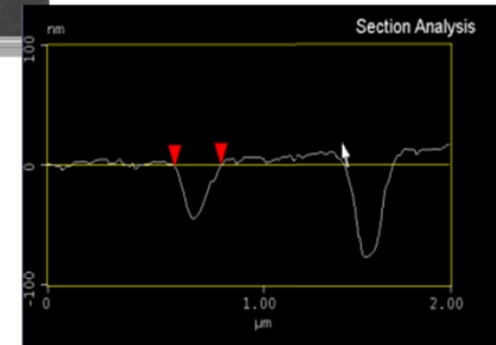


Immagine SEM e AFM di scavi effettuati al FIB

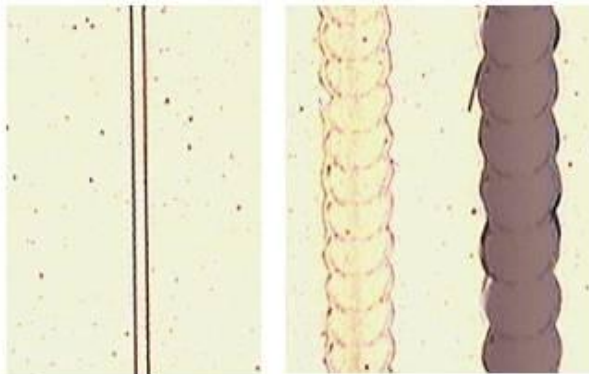
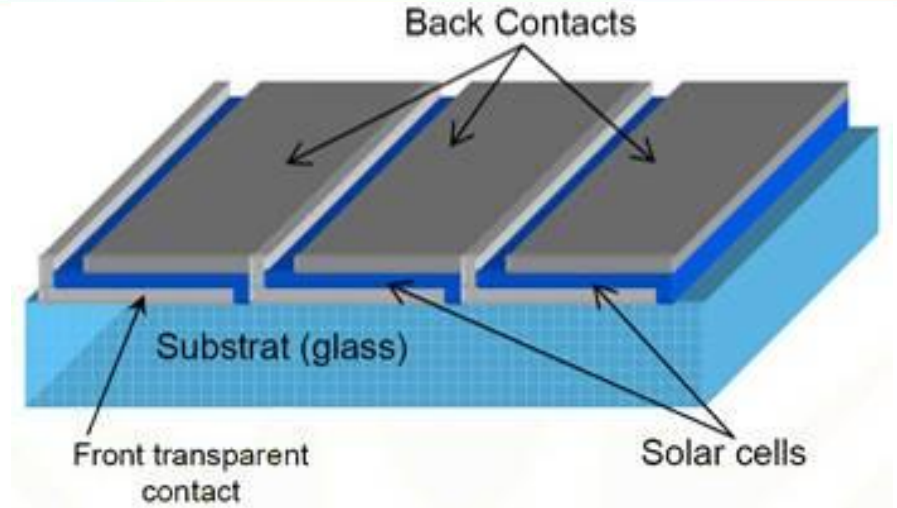
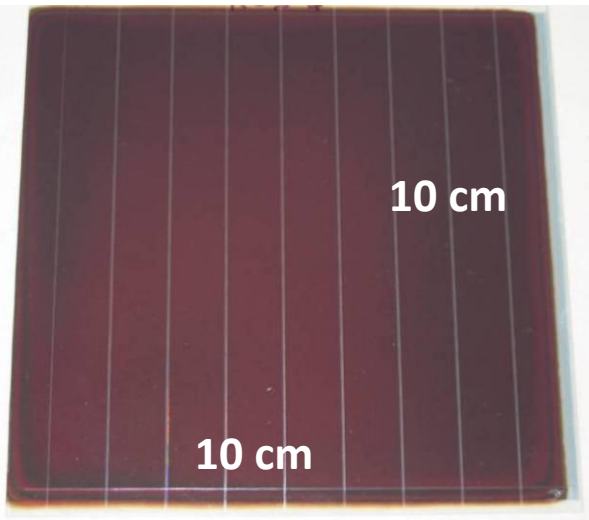
*Struttura migliore:
+17% rispetto a specchio
Periodo=400 nm, FF=50%,
 $b/a=1.62$, $h=50$ nm*



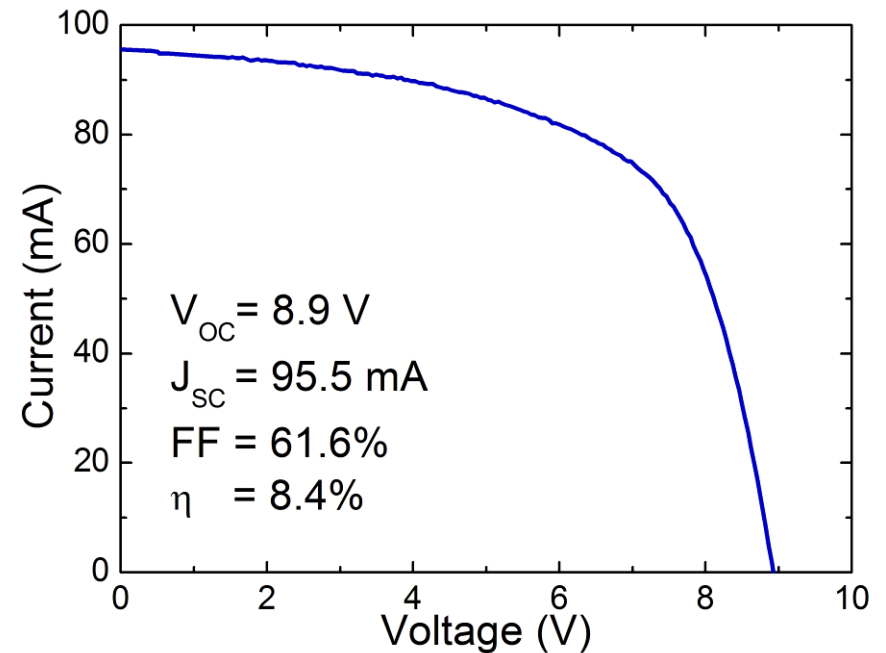
Substrati nanostrutturati per migliorare il confinamento ottico della radiazione nelle celle a film sottile

La testurizzazione del vetro è ottenuta tramite processi di erosione ionica auto-organizzata Ion Beam Sputtering - Ion Projection Lithography (IBS-IP).

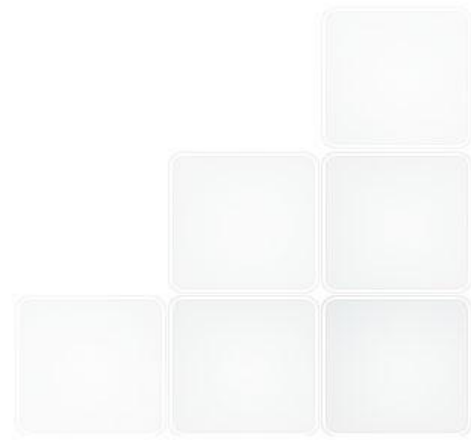
Film sottili di silicio: realizzazione minimoduli

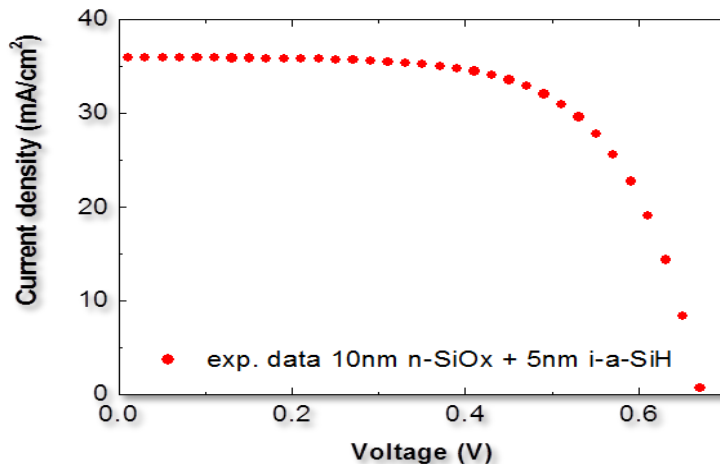
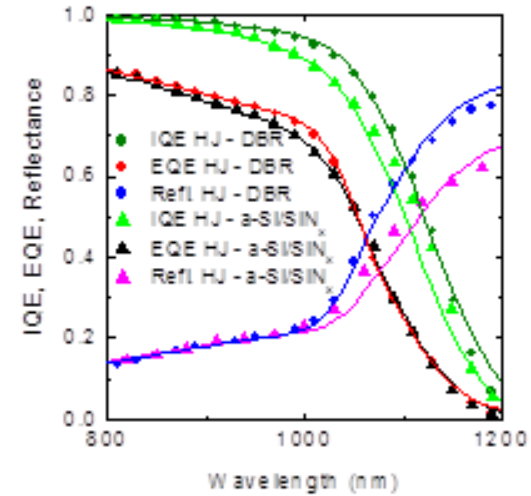
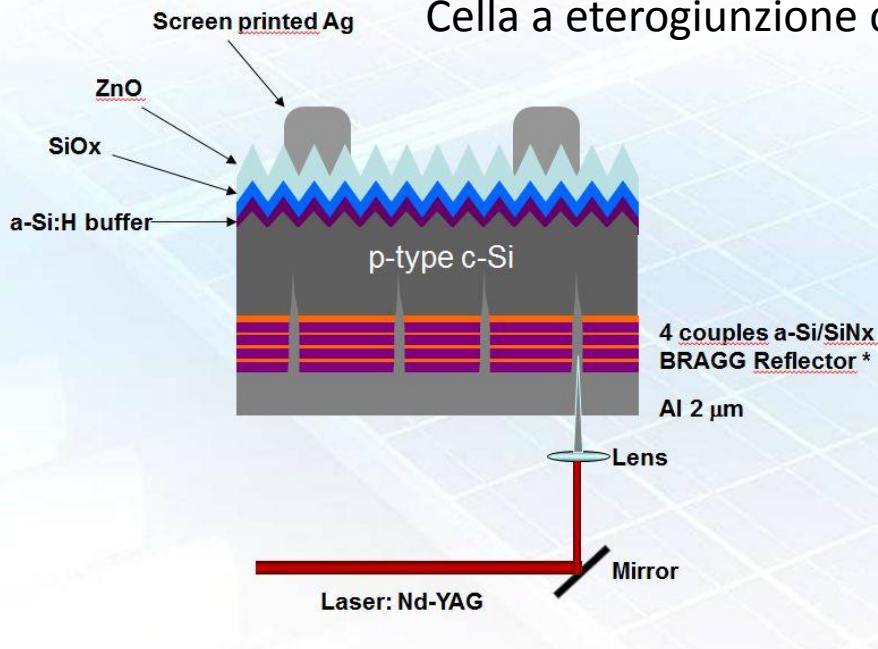


Con laser di lunghezze d'onda opportune vengono rimossi strati specifici di materiale



- Realizzazione di dispositivi ad eterogiunzione su wafer sottili di silicio cristallino (50-100 μm)
- Sviluppo di film riflettenti a base di multistrato di silicio poroso (Bragg reflector) con profilo spettrale della riflessione ottimizzato in termini di lunghezza d'onda centrale e larghezza di banda.



Cella a eterogiunzione con Emitter innovativo in SiO_x drogato n

$$V_{oc} = 671 \text{ mV}$$

$$J_{sc} = 36 \text{ mA}/\text{cm}^2 *$$

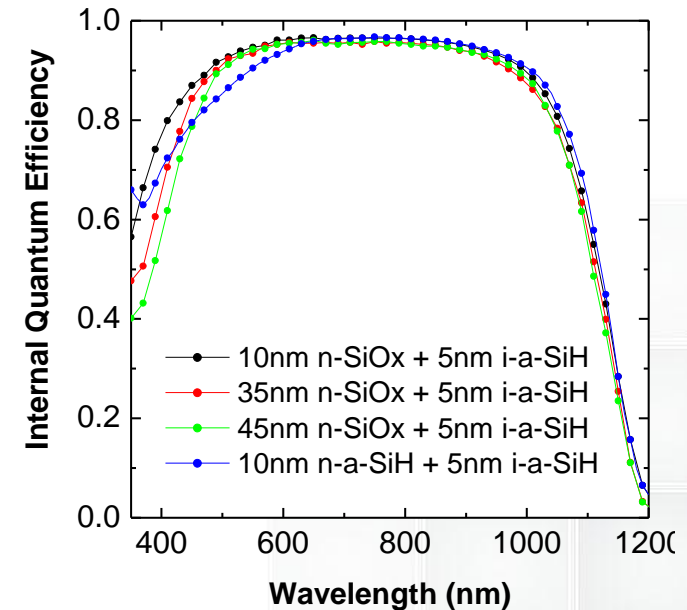
$$FF = 65.5\%$$

$$Eff = 15.8\%$$

$$R_s = 2.27 \Omega\text{cm}^2$$

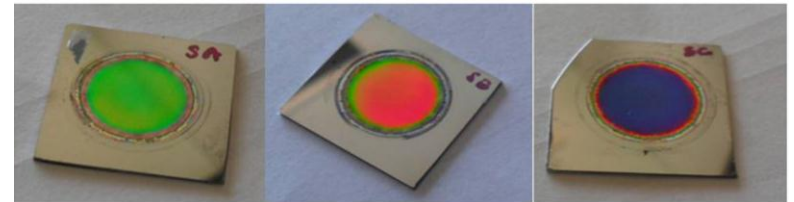
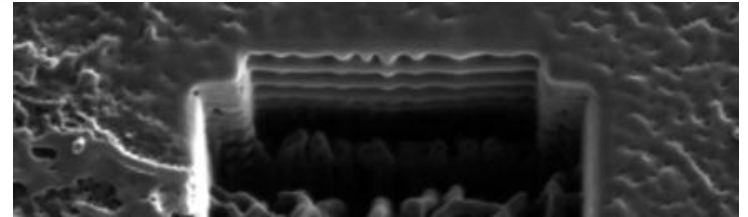
$$R_{sh} = 8420 \Omega\text{cm}^2$$

* on active area

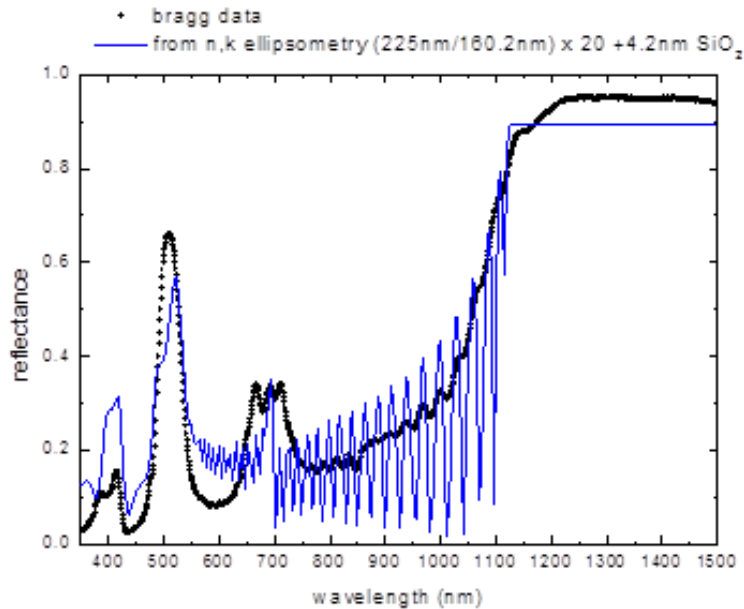


Riflettore di Bragg: sequenza di coppie di strati di silicio poroso a bassa ed alta porosità (rispettivamente alto e basso indice di rifrazione).

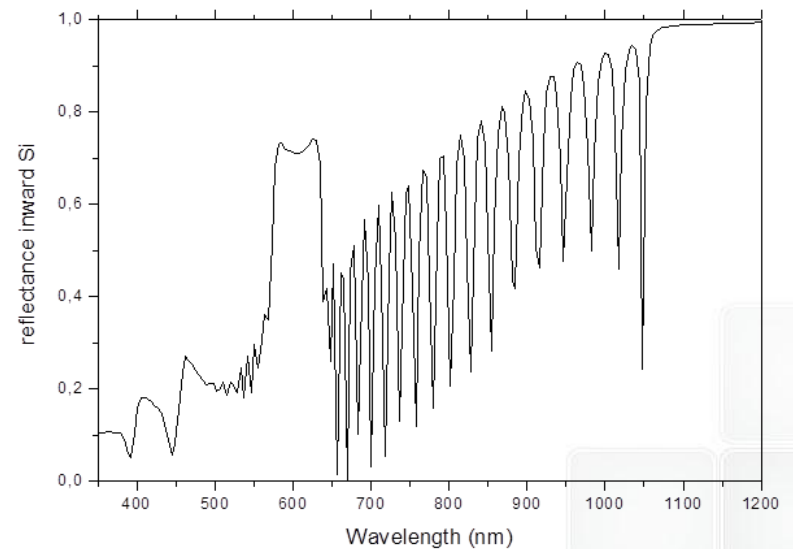
Realizzati tramite attacchi elettrochimici in HF/etanolo.



Si/(Si-low porosity ellips 190 nm / Si-high porosity ellips 10 nm) x20 / Al 1 μ m

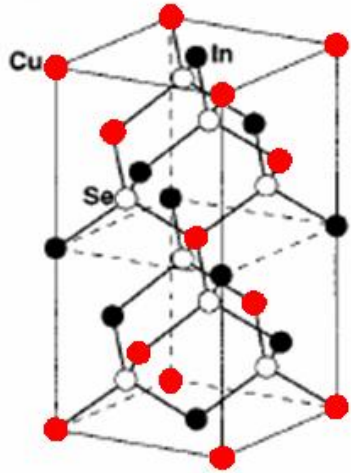


Misura e simulazione della riflettanza all'interfaccia aria/riflettore di Bragg (multistrato a 20 coppie).



Simulazione della riflettanza all'interfaccia c-Si/riflettore di Bragg (multistrato a 20 coppie).

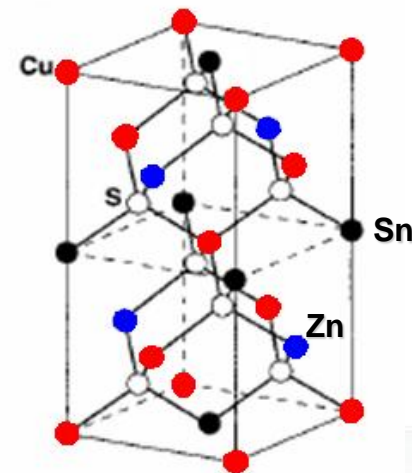
Chalcopyrite:
 CuInSe_2
(I-III-VI)



Le calcopirite Cu(In,Ga)Se_2 danno i moduli a film sottili più efficienti ($\approx 13\%$) ma l'intera produzione mondiale di Indio può dare un **massimo di 10 GW/anno** di moduli

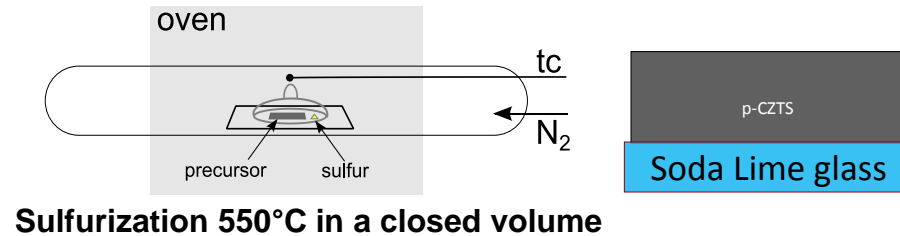
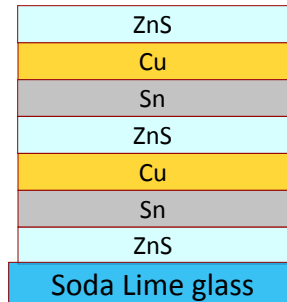
La ricerca si propone di superare i problemi legati all'utilizzo dell'indio

Possibilità di sostituire l'indio con coppie di elementi dei gruppi II e IV.

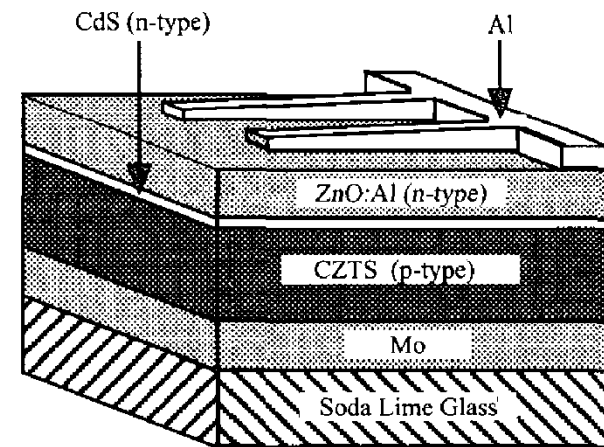


Kesterite:
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
(I-II-IV-VI)

Evaporation of the precursor by e-beam



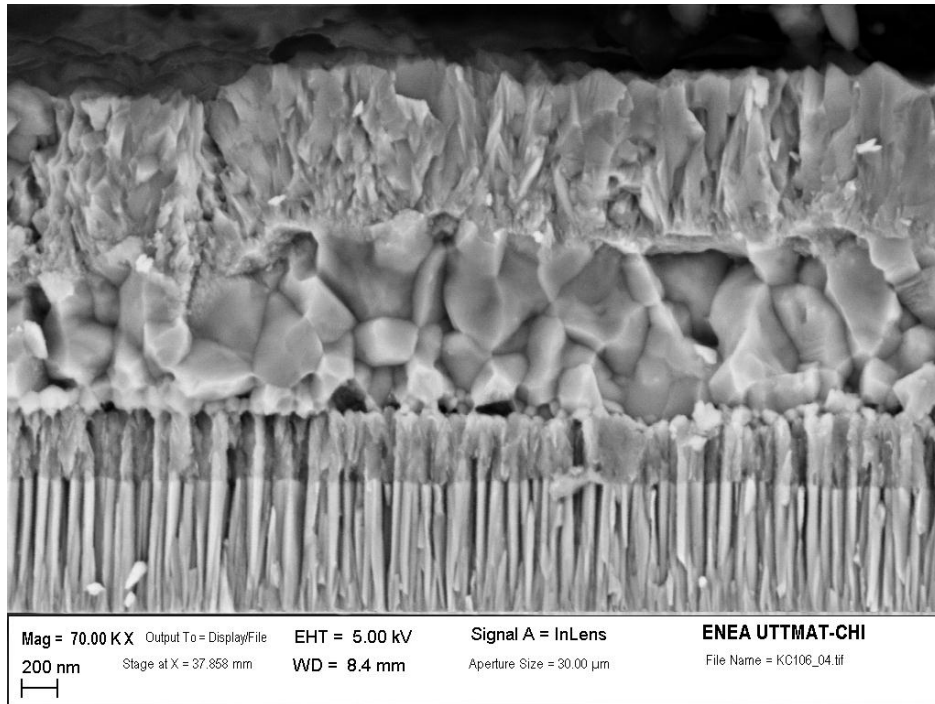
1. Lavaggio vetro soda lime
2. Sputtering back contact di Mo
3. Evaporazione dei precursori
4. Solforizzazione in forno a tubo
5. Deposizione per CBD del CdS
6. Sputtering dello ZnO
7. Evaporazione griglia di raccolta
8. Scribing per definizione area attiva



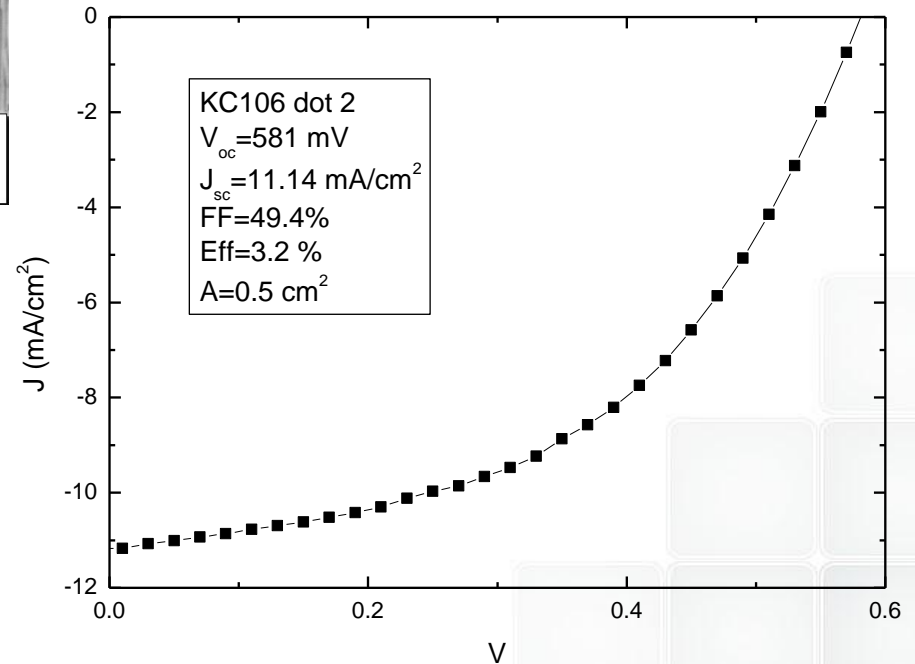
Varianti di processo investigate:

- Solforizzazione in un forno Rapid Thermal Processing (RTP);
- Sviluppo di un processo di deposizione del CZTS da soluzione;

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



Dispositivo migliore
ottenuto finora: Eff=3.2%



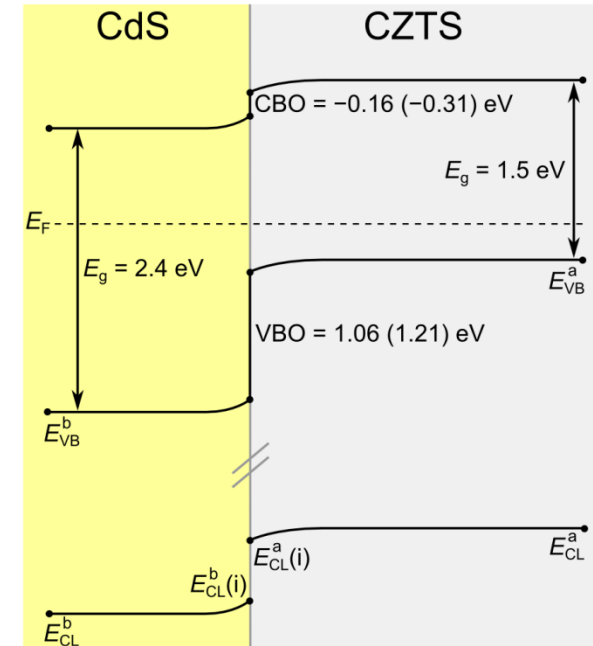
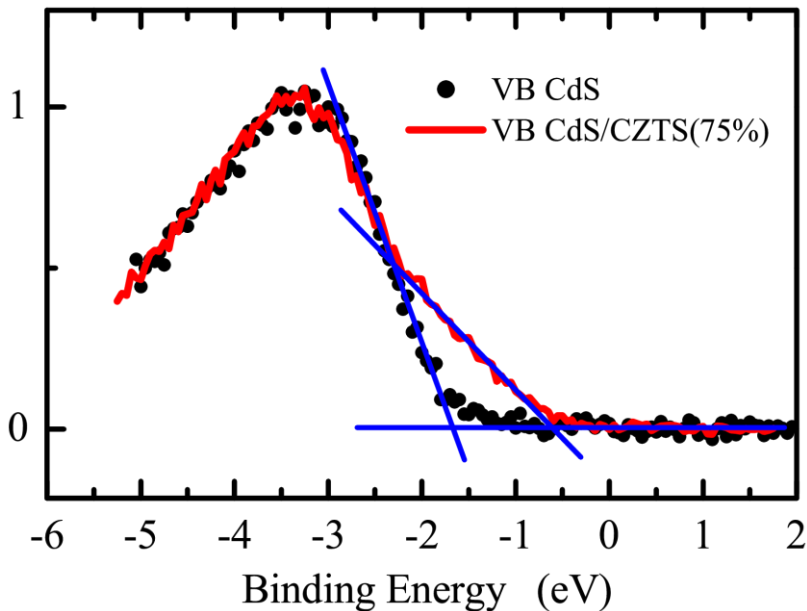
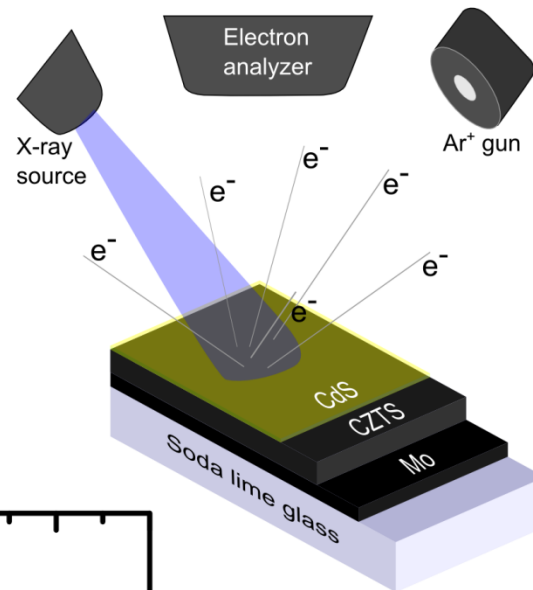
D

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



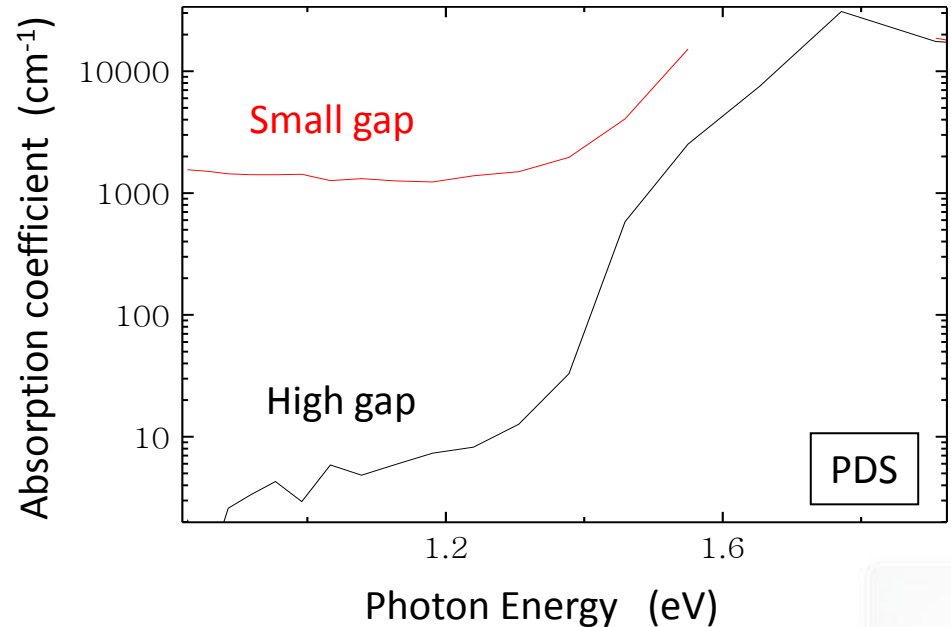
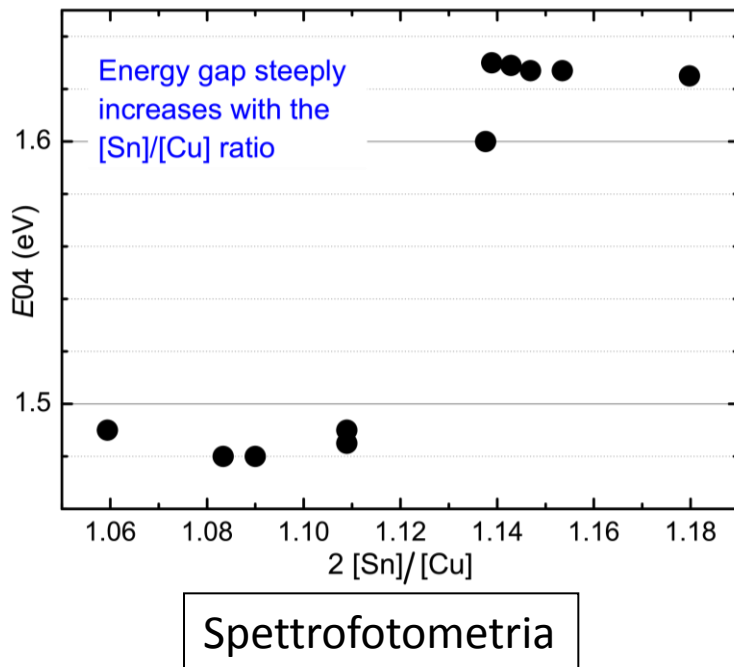
Studio dell'allineamento di banda CdS/CZTS tramite XPS

XPS analysis of the CdS/CZTS interface



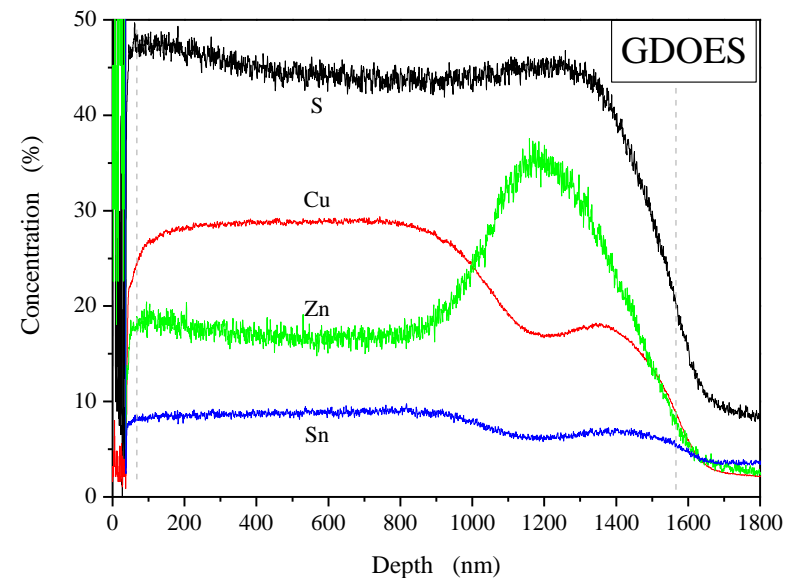
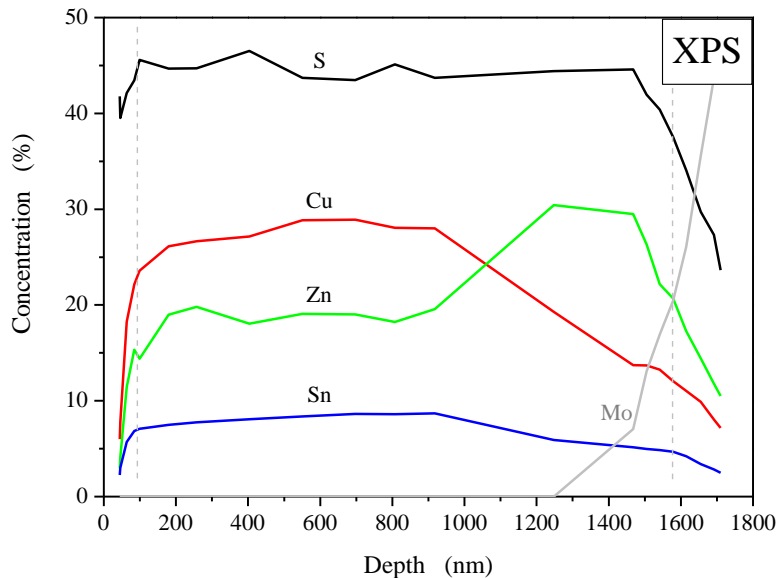
D Sviluppo di celle a film sottili policristallini a base di rame ed elementi II-IV e VI

Studio delle proprietà del CZTS al variare della composizione dei precursori e delle condizioni di solforizzazione, tramite spettrofotometria e Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS)

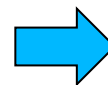


Altro studio in corso: processi di decomposizione ed evaporazione del materiale tramite calorimetria differenziale a scansione e analisi termogravimetrica (DSC/TGA).

Studio dei profili di composizione del materiale lungo lo spessore tramite X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS) e Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES)



La scarsa efficienza è probabilmente dovuta a problemi di disomogeneità del materiale e di scarsa crescita dei grani



E' necessario passare ad una tecnica di deposizione diversa: il co-sputtering

Implementazione dei sistemi di deposizione dei materiali

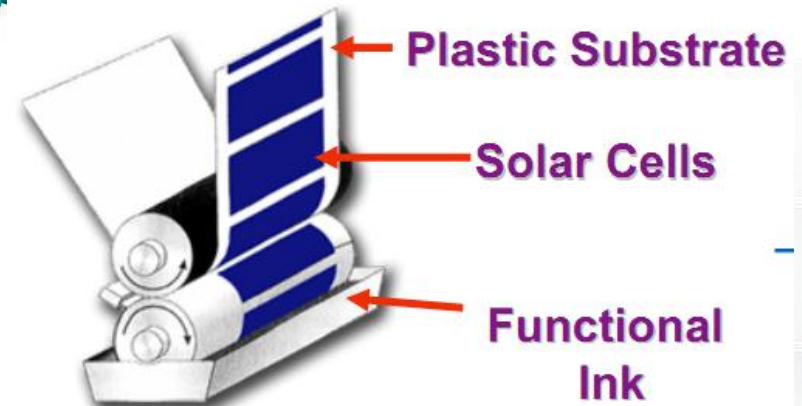
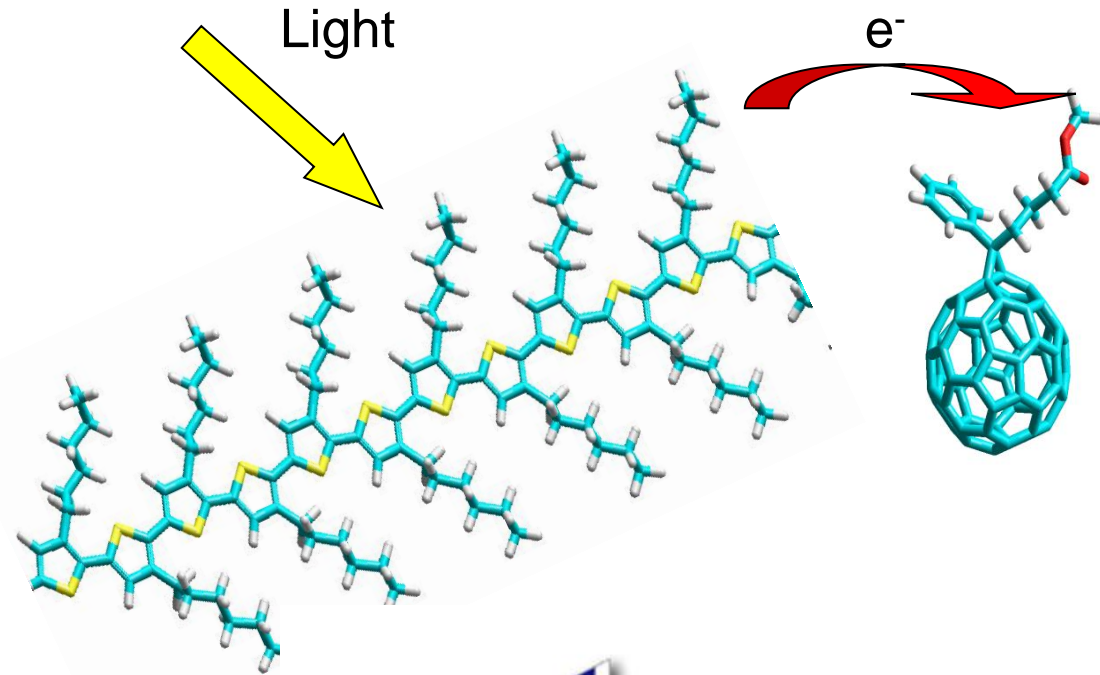
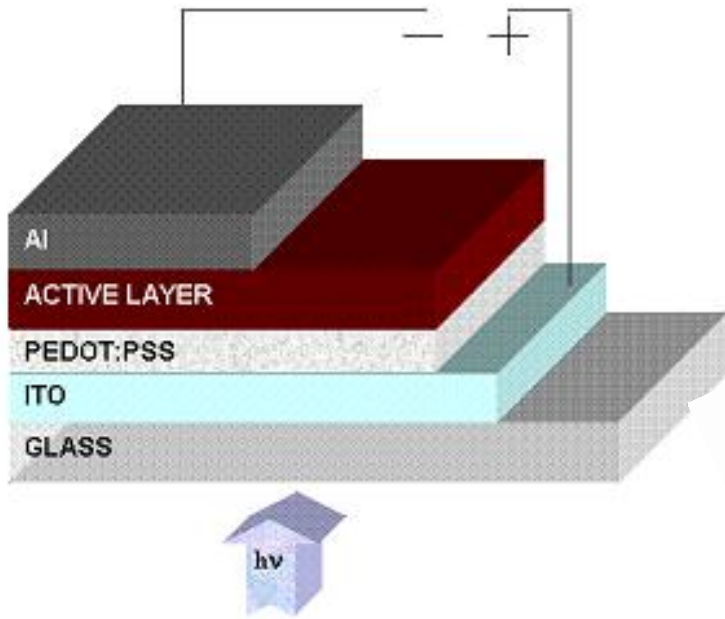


Sistema installato nel dicembre 2010.
Attualmente usato per lo sputtering in RF di Mo, ZnO e ZnO:Al.
Upgrade per il cosputtering dei precursori terminato a giugno 2012.

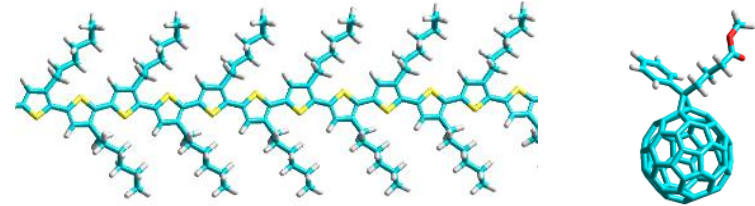


Nuovo impianto di sputtering per la deposizione di Mo e ZnO e ZnO:Al.
Consegnato il 9 novembre 2012.

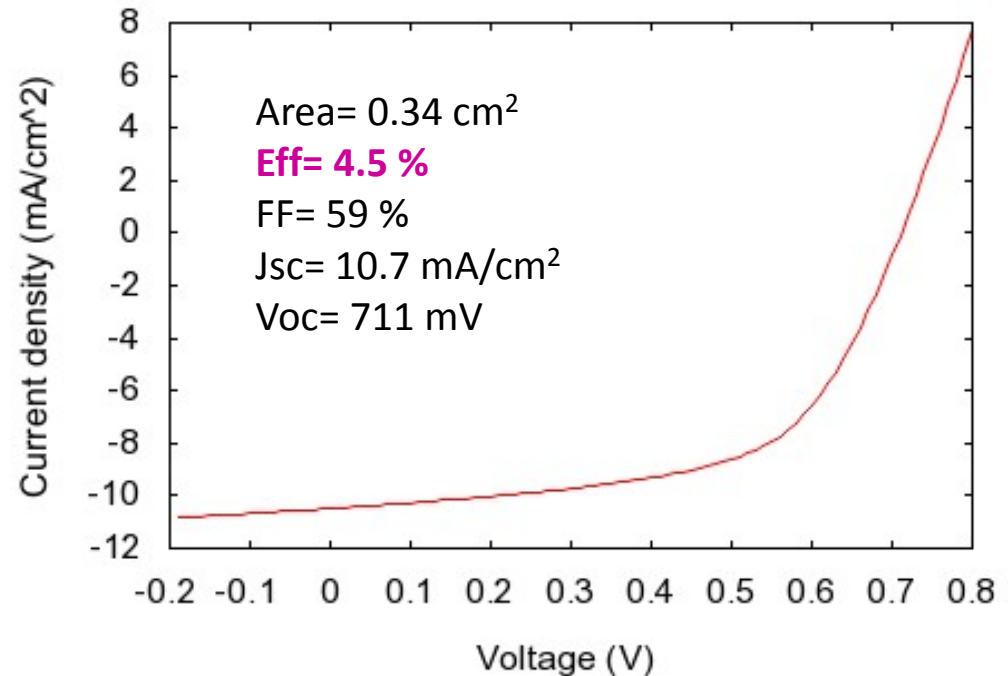
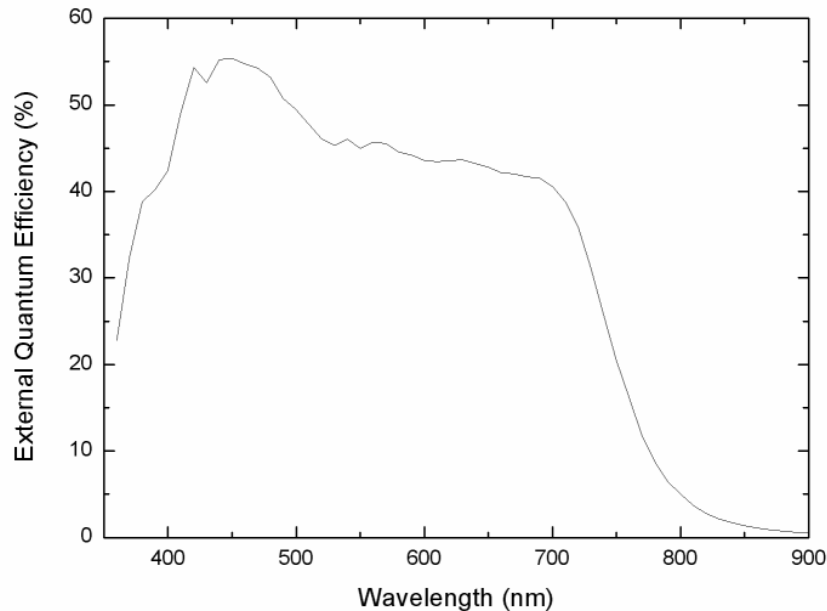
E Celle organiche a base di materiali polimerici



E Celle organiche a base di materiali polimerici

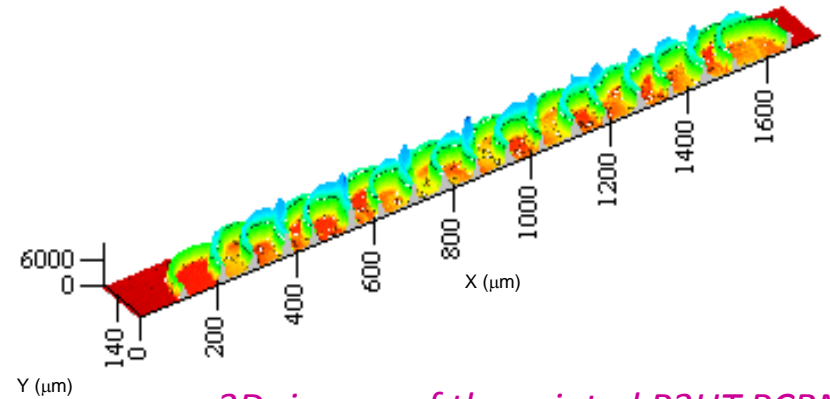
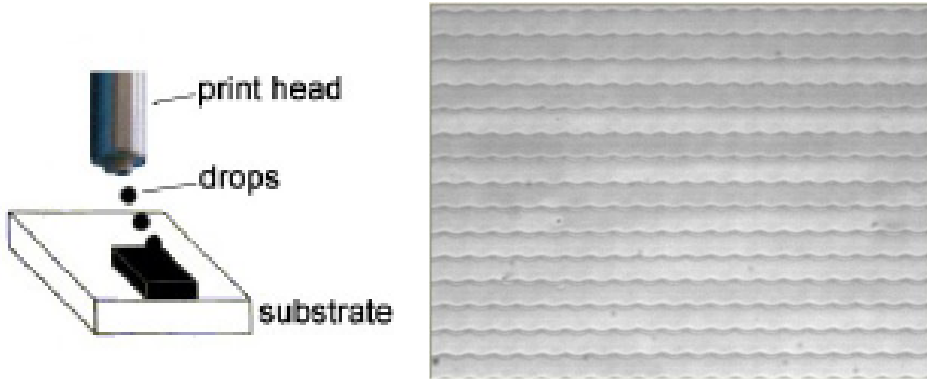


Materiale attivo: blend di un copolimero benzoditiofene-tienotiofene e un derivato del fullerene C70



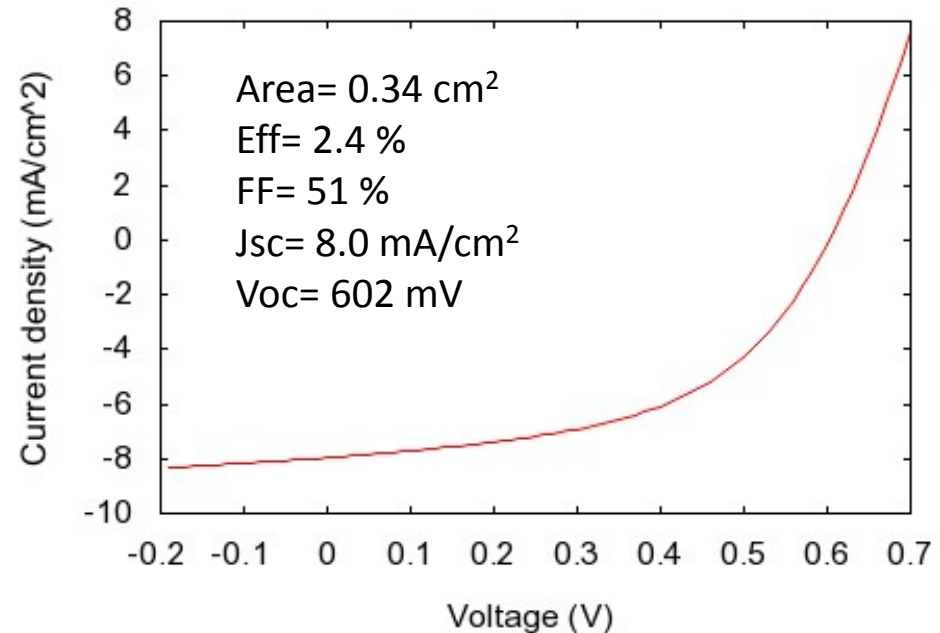
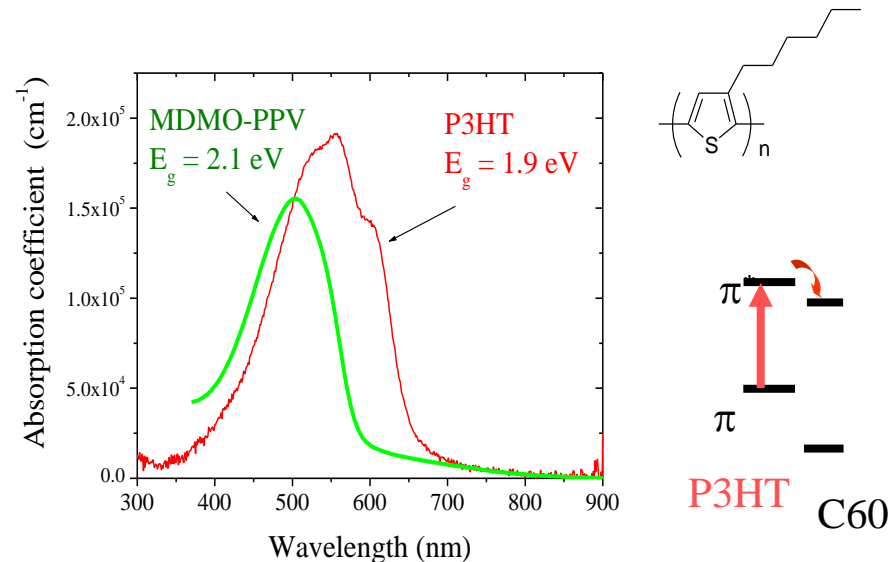
E Celle organiche a base di materiali polimerici

Messa a punto di processi per la deposizione del materiale attivo tramite tecnica inkjet

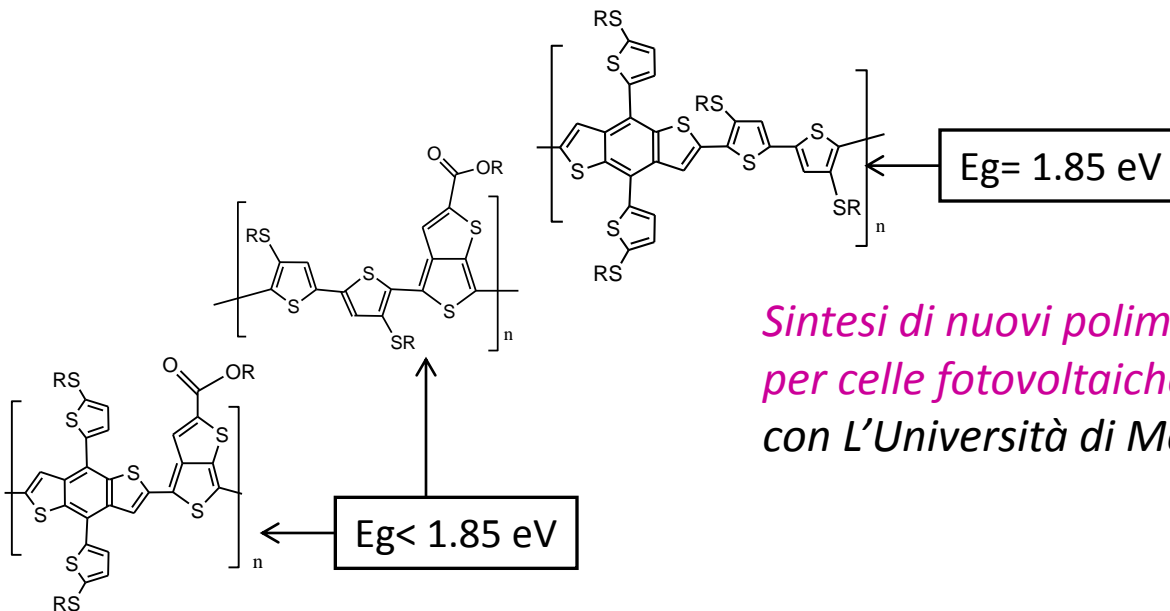


3D- image of the printed P3HT:PCBM

Micrografia ottica del P3HT:PCBM ottenuto con tecnica di stampa inkjet

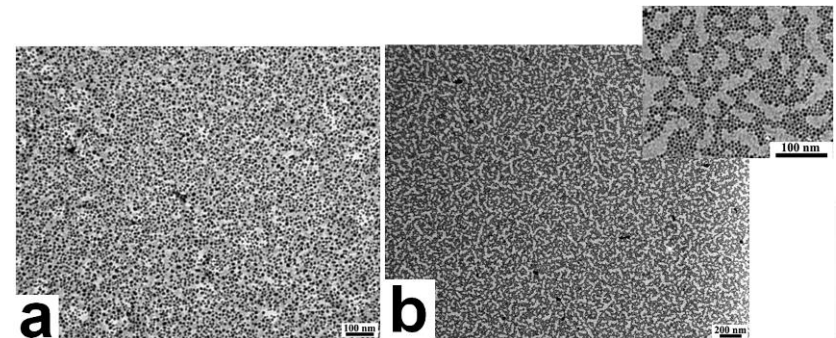


E Celle organiche a base di materiali polimerici



Sintesi di nuovi polimeri semiconduttori a bassa gap per celle fotovoltaiche organiche (in collaborazione con L'Università di Modena e Reggio Emilia)

Materiali polimerici nanostrutturati per il controllo della morfologia su scala nanometrica (in collaborazione con L'Università di Napoli)



copolimero a blocchi nanostrutturato: domini di PS e PMMA orientati perpendicolarmente rispetto al substrato, con spessori medi di 13 nm e 19 nm rispettivamente. I domini di PS sono stati anche selettivamente caricato con nanoparticelle di oro.

- **Università di Napoli “Federico II”** – Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione
- **Università di Genova** – Dipartimento di Fisica
- **Università del Sannio** - Dipartimento di Ingegneria
- **Università di Napoli “Federico II”** – Dipartimento di Chimica
- **Università di Modena e Reggio Emilia** - Dipartimento di Chimica
- **Università di Napoli “Federico II”** – Dipartimento di Fisica
- **Università di Trento** - Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologie Industriali
- **Università “La Sapienza” di Roma** - Dipartimento di Fisica
- **FN SpA**

Diffusione dei
risultati del
terzo anno

- ❖ **Ventuno pubblicazioni su proceedings di conferenze o riviste scientifiche internazionali**
- ❖ **Sette rapporti tecnici**
- ❖ **Alcuni interventi a convegni/conferenze nazionali o internazionali**

ENEA UTTP – Laboratori di Portici

paola.delliveneri@enea.it

lucia.mercaldo@enea.it

marialuisa.addonizio@enea.it

pasquale.morvillo@enea.it

marco.dellanoce@enea.it

ENEA UTRINN-FVC – Laboratori di Casaccia

alberto.mittiga@enea.it

mario.tucci@enea.it

Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

