

# RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

---

## Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

### *Scenario di riferimento*

Le attuali modalità di produzione di energia elettrica sono inappropriate dal punto di vista economico, ambientale e sociale, anche in considerazione dei ritmi crescenti di richiesta di energia. Senza un'azione decisa le emissioni di CO<sub>2</sub> legate alla produzione di energia raddoppieranno entro il 2050 e la crescente domanda di petrolio aumenterà le preoccupazioni riguardo alla sicurezza delle forniture. C'è quindi la necessità di diversificare le fonti di produzione di energia elettrica, privilegiando le sorgenti rinnovabili e a basso impatto ambientale. In questo contesto si può comprendere l'importanza della tecnologia fotovoltaica (FV) e la necessità di promuoverne lo sviluppo mediante attività di ricerca e politiche di incentivi. Il mercato del fotovoltaico è cresciuto in maniera esponenziale nonostante la crisi economica e finanziaria. Nel 2011 la produzione di celle e moduli fotovoltaici ha raggiunto i 30 GW, registrando un incremento della produzione pari al 25% rispetto all'anno precedente. Il GSE ha stimato che nel 2011 in Italia è stata connessa alla rete nuova capacità fotovoltaica per circa 9 GW; l'Italia si posiziona al primo posto in Europa per capacità installata nell'ultimo anno e al secondo posto per capacità totale installata. In questa situazione è auspicabile un ulteriore impulso allo sviluppo di nuove tecnologie fotovoltaiche che consentano di innovare a livello nazionale le competenze, generando vantaggi nel lungo termine per gli utenti del sistema elettrico nazionale.

Le attività di ricerca puntano al miglioramento delle prestazioni degli attuali moduli a film sottile, superando le difficoltà di alcune tecnologie legate all'utilizzo di materiali scarsamente disponibili, e allo sviluppo di nuovi moduli basati su materiali organici. L'ENEA può vantare un'esperienza unica in Italia nella ricerca su materiali e dispositivi

fotovoltaici. In particolare da diversi anni vengono condotte ricerche su celle a film sottile di materiali inorganici e su celle a eterogiunzione (a-Si/c-Si) mentre, più recentemente, è stata avviata un'attività sulle celle solari organiche. In tutti i casi gli studi hanno la finalità di migliorare le prestazioni dei dispositivi, mirando all'individuazione di processi interessanti per l'applicazione industriale.

### *Obiettivi*

Il programma punta allo sviluppo di tecnologie avanzate nel campo del fotovoltaico a film sottile basato su materiali semiconduttori organici e inorganici.

I moduli a film sottile di silicio hanno acquistato un rilievo crescente grazie ad una nuova generazione di dispositivi, le cosiddette celle solari "micromorfe", a base di silicio, che consentono di ottenere prodotti più efficienti. Questo tipo di architettura di dispositivo ha una struttura piuttosto complessa nella quale la geometria del substrato e ciascuno degli strati attivi che la compongono hanno un impatto sull'intero dispositivo. Il miglioramento delle prestazioni e la riduzione dei costi possono essere ottenuti migliorando l'intrappolamento della radiazione solare all'interno del dispositivo, grazie allo sviluppo di nuove architetture di dispositivo e di materiali innovativi che consentano di semplificare il processo di fabbricazione. Sempre nell'ottica di utilizzare piccole quantità di materiale semiconduttore e processi a bassa temperatura, appare interessante indagare la possibilità di studiare dispositivi a eterogiunzione (a-Si/c-Si) che utilizzino wafer sottili di silicio cristallino. Anche in questo caso l'architettura del dispositivo è determinante per ottenere un buon assorbimento della radiazione solare.

L'attività sui film sottili policristallini di Cu<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> parte dall'idea di valutare la possibilità

di sostituire l'indio nel  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) con coppie di elementi II-IV della tavola periodica, conservando alti valori di efficienza del dispositivo. Questo favorirebbe un'espansione di massa di tale tecnologia per il fotovoltaico a film sottile, risolvendo i potenziali problemi dovuti alla scarsità dell'Indio. Nei prossimi anni, infatti, i moduli basati su leghe CIGC (Copper Indium-Gallium Selenide) raggiungeranno costi nettamente inferiori a 1 \$/W ed efficienza >14%, ma l'intera produzione mondiale di Indio potrebbe dare un massimo di 10 GW/anno di moduli FV in CIGS. Da ciò si può comprendere l'importanza degli studi volti all'eliminazione dell'indio. L'argomento proposto presenta però anche altre possibilità visto che la famiglia dei composti  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  è ancora poco studiata e presenta un intervallo di variabilità delle gap molto ampio. È quindi anche possibile, in linea di principio, utilizzare questi materiali per la fabbricazione di celle a multigiunzione a basso costo.

Lo sviluppo di celle organiche è auspicabile per ottenere dispositivi di bassissimo costo, considerata l'economicità e abbondanza dei materiali precursori. Al momento l'ingresso nel mercato della tecnologia FV organica è legato ad applicazioni di nicchia quali caricabatterie, alimentatori portatili per applicazioni militari ecc. Per dimostrare, invece, il potenziale di tale tecnologia per la produzione di energia in applicazioni di potenza è necessario ottenere celle solari con adeguate efficienze di conversione stabili nel tempo. Le attività proposte su tale tema punteranno a migliorare le attuali prestazioni dei dispositivi, utilizzando nuovi materiali polimerici che assorbano la radiazione solare in modo più efficiente e modificando l'architettura di cella per ottenere un efficiente trasferimento di carica tra i materiali costituenti lo strato attivo.

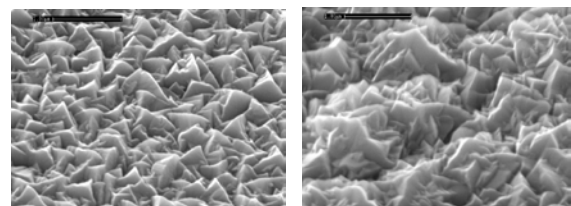
## Risultati

### Celle solari a film sottile di silicio

Le attività sul fotovoltaico a film sottile di silicio sono state finalizzate al miglioramento delle prestazioni di celle tandem micromorfe realizzate con una cella posteriore di silicio microcristallino e una frontale di silicio amorfo. Le attività hanno riguardato lo studio di materiali assorbitori e drogati alternativi a quelli utilizzati generalmente. È stato inoltre

avviato lo sviluppo di materiali e architetture di dispositivo per migliorare l'intrappolamento della radiazione solare all'interno della cella. Sono stati sviluppati film di ossido di silicio di tipo n, da impiegare come materiali drogati alternativi per i dispositivi. Questi strati sono stati adottati con successo sia nelle singole giunzioni p-i-n amorfe che nelle giunzioni tandem micromorfe. In particolare, per le celle tandem è stato dimostrato che i nuovi materiali drogati consentono di ottenere delle buone correnti di corto circuito, impiegando un semplice strato di argento come contatto posteriore delle celle (generalmente viene utilizzato un doppio strato  $\text{ZnO/Ag}$ ) e senza l'utilizzo di alcuno strato intermedio tra le due celle componenti. Adottando lo strato n innovativo, con un processo di fabbricazione semplificato, sono state fabbricate celle micromorfe molto sottili (spessore totale degli strati inferiore al micron), che significa dimezzare i tempi di fabbricazione del dispositivo, ottenendo valori di efficienza superiori al 9%.

Parallelamente alla sperimentazione sulla parte attiva del dispositivo, è continuato lo sviluppo di elettrodi frontali di  $\text{ZnO}$  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 sugli strati trasparenti e conduttivi (TCO) 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 stata ottenuta una cella micromorfa con un'efficienza pari a 11,6%. Sono stati inoltre sviluppati TCO 'Full Haze' a base di  $\text{ZnO}$  prodotti mediante MOCVD e modificati con l'ausilio della tecnica del wet etching che consente di modulare e controllare la rugosità superficiale.



Immagini SEM della morfologia superficiale di film di  $\text{ZnO}$



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

Questo tipo di substrato, caratterizzato da una doppia testurizzazione, ha mostrato elevate proprietà di scattering in tutto l'intervallo spettrale di interesse nella tecnologia delle celle micromorfe. Per quanto riguarda lo sviluppo di strati assorbitori alternativi a quelli attuali, sono proseguite le attività sullo studio di film nanostrutturati di silicio in matrice di ossido di silicio da utilizzare come strati assorbitori innovativi nella cella anteriore e di film sottili microcristallini di silicio germanio da utilizzare nella cella posteriore in sostituzione del silicio microcristallino. I materiali sono stati caratterizzati e inseriti in celle pin per verificarne il potenziale utilizzo. Parallelamente alle attività sulle celle micromorfe è stato avviato lo sviluppo di celle sottili in silicio cristallino (cSiTF) su wafer di c-Si sottili di spessore 50-100  $\mu\text{m}$ . L'attività ha previsto lo studio di due architetture diverse: dispositivo con emitter ottenuto per diffusione termica e dispositivo a eterogiunzione con emitter innovativo in ossido di silicio drogato ottenuto con tecnologia PECVD. Entrambe le architetture sono basate su cSiTF e quindi comportano alcune problematiche comuni, quale ad esempio quella relativa al confinamento ottico della radiazione incidente mediante opportuno trattamento delle superfici della cella fotovoltaica. Si è quindi realizzato un primo dispositivo a eterogiunzione, basato su di un wafer quasi monocristallino di tipo p e spessore di 180  $\mu\text{m}$  sul quale si è depositato un emitter innovativo in SiOx drogato n, ottenendo un'efficienza iniziale del 15,8%.

L'attività di ricerca sulle celle in cSiTF con emitter a diffusione termica è stata volta principalmente alla messa a punto dei processi di diffusione di drogante e di crescita di ossido di silicio, entrambi realizzati ad alta temperatura ( $> 850\text{ }^\circ\text{C}$ ) con forno a tubo aperto. È stato condotto inoltre uno studio su Bragg reflectors in silicio poroso, realizzando multistrati da circa 40 layers con diversi profili di riflettanza. Il processo è in fase di ottimizzazione, soprattutto per quanto riguarda la riproducibilità, ma i risultati preliminari mostrano come sia possibile modulare il profilo di riflettanza in modo da adattare il riflettore alle particolari esigenze di un dispositivo.

### **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  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS). La crescita dei film di CZTS avviene a partire da 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. È stata valutata la possibilità di sostituire il forno a tubo con un forno di processo rapido (RTP), precedentemente utilizzato per altri scopi. Il forno è stato rimesso in funzione, ma il controllo della temperatura si è rivelato abbastanza difficile, viste le proprietà altamente corrosive dei vapori di zolfo. Sono stati comunque realizzati alcuni campioni che non hanno mostrato alcun miglioramento rispetto a quelli fatti con il forno a tubo standard. È stata poi studiata l'influenza di variazioni fini di composizione del precursore sulle proprietà optoelettroniche dei film e sull'efficienza dei dispositivi finali. Si è evidenziato che la gap del materiale aumenta sensibilmente (da 1,45 a 1,62 eV) all'aumentare del contenuto di Sn nel film. Queste variazioni di gap sono correlate con cambiamenti drastici della concentrazione di difetti dei film e hanno perciò anche un influsso rilevante sui parametri fotovoltaici dei dispositivi. Il lavoro svolto sui vari step di processo di fabbricazione delle celle ha consentito di ottenere un'efficienza massima di conversione del 2,5%.

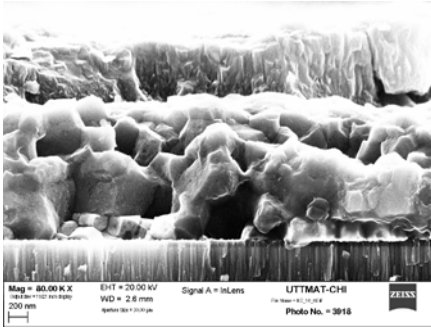


Immagine SEM in sezione di una cella in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Misure di tipo composizionale eseguite lungo lo spessore dei film hanno evidenziato una tendenza alla segregazione dello Zn sul retro del materiale derivante probabilmente dai differenti coefficienti di diffusione di Cu, Sn e Zn. L'unica soluzione a questo problema sembra essere la crescita di film in cui i metalli sono solforizzati fin dall'inizio e per questo motivo è stato effettuato un up-grade del sistema di sputtering confocale per poter passare al co-sputtering da solfuri. Contemporaneamente si è acquisito un nuovo sistema di sputtering per la deposizione dei contatti di Mo e ZnO.

### Celle organiche a base di materiali polimerici

Nel corso delle annualità precedenti è stato predisposto un laboratorio per la realizzazione di celle fotovoltaiche polimeriche su piccola scala. Il cuore del laboratorio è costituito da un sistema glove-box con evaporatore termico integrato che consente di condurre tutti gli step di processo in atmosfera controllata e permette quindi di realizzare dispositivi evitando il degrado dei materiali. L'attività ha avuto l'obiettivo di migliorare le efficienze di conversione dei dispositivi ottenute utilizzando come polimero semiconduttore il poli-3-esiltiofene (largamente usato in letteratura) in modo da renderli appetibili da un punto di vista industriale. Per ottenere questo risultato

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

**Progetto 2.1.4:** Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

**Referente:** Paola Delli Veneri, [paola.delliveneri@enea.it](mailto:paola.delliveneri@enea.it)

è stato necessario utilizzare altri materiali polimerici attivi che avessero una struttura elettronica più favorevole sia per incrementare la corrente di uscita delle celle (migliore assorbimento della radiazione solare), che per migliorare la tensione di circuito aperto.

Sono state pertanto sviluppate celle fotovoltaiche polimeriche aventi come materiale attivo una blend di un copolimero benzoditiofene-tienotiofene e un derivato del fullerene C70.



Glove Box per lo sviluppo di celle solari polimeriche

Sono state affrontate le varie problematiche connesse con la deposizione dei materiali polimerici, il controllo della loro morfologia, la realizzazione dei contatti e la caratterizzazione dei dispositivi. I migliori dispositivi (non incapsulati) hanno raggiunto un'efficienza di conversione del 4,5%, ma si prospettano margini di miglioramento, caratterizzando gli stessi in un ambiente controllato.

Sono state inoltre investigate tecnologie di stampa (inkjet printing) per la deposizione dello strato attivo allo scopo di valutare se le caratteristiche di tali materiali sono idonee alla processabilità degli stessi tramite tecniche industrializzabili, che possano operare su larga area con un'elevata velocità.

Novembre 2012

**Documenti tecnici e aggiornamenti disponibili sul sito ENEA: [www.enea.it](http://www.enea.it)**