



Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

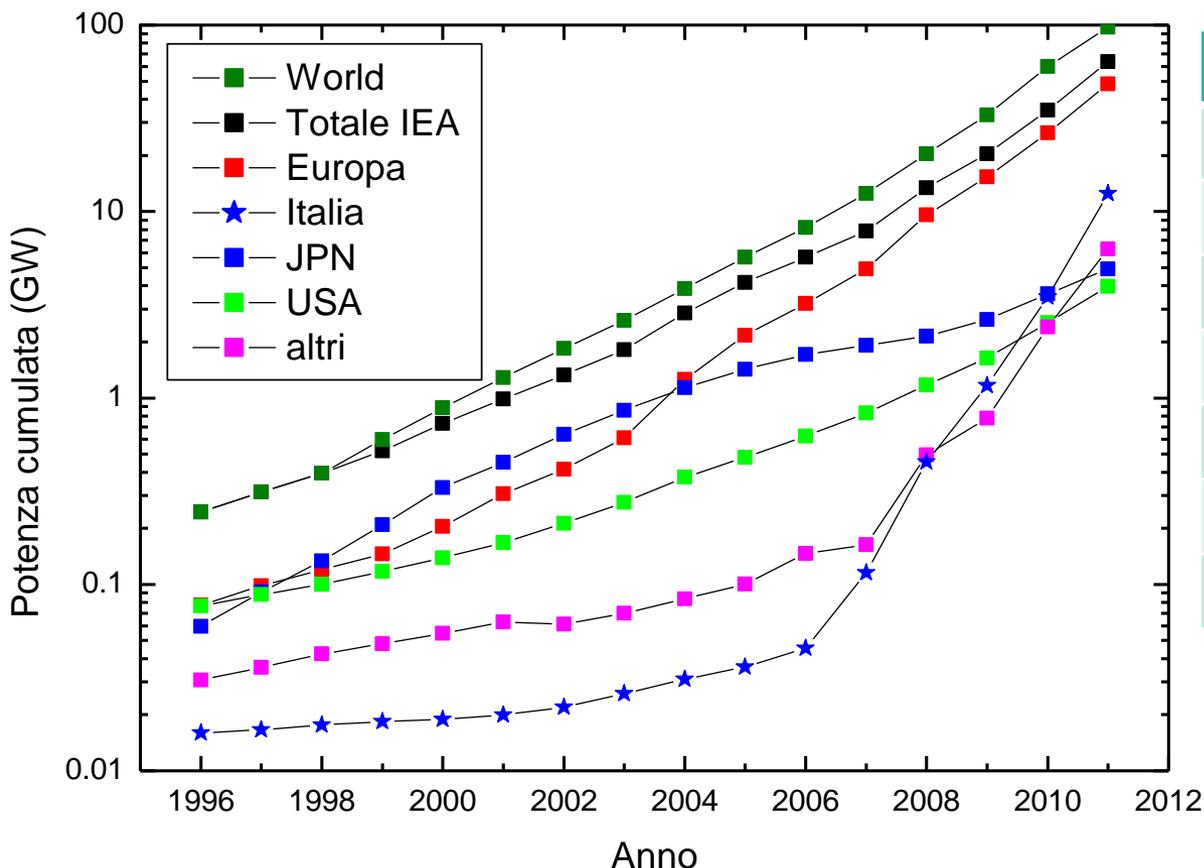
## Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

**Paola Delli Veneri**  
**Alberto Mittiga**

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



## 100 GW installati nel mondo

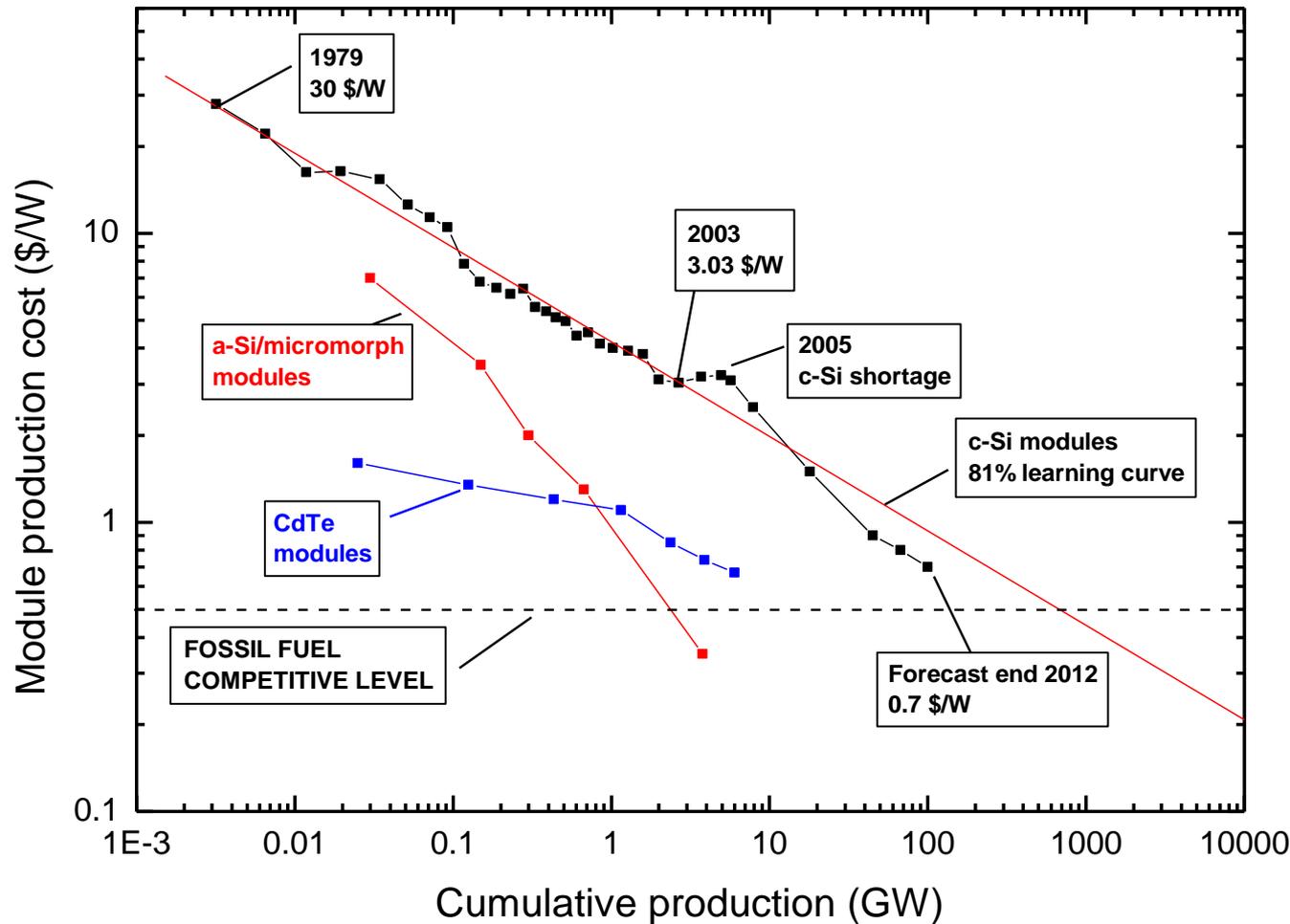


## Italia: 5.5 % Elettricità

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

**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 %

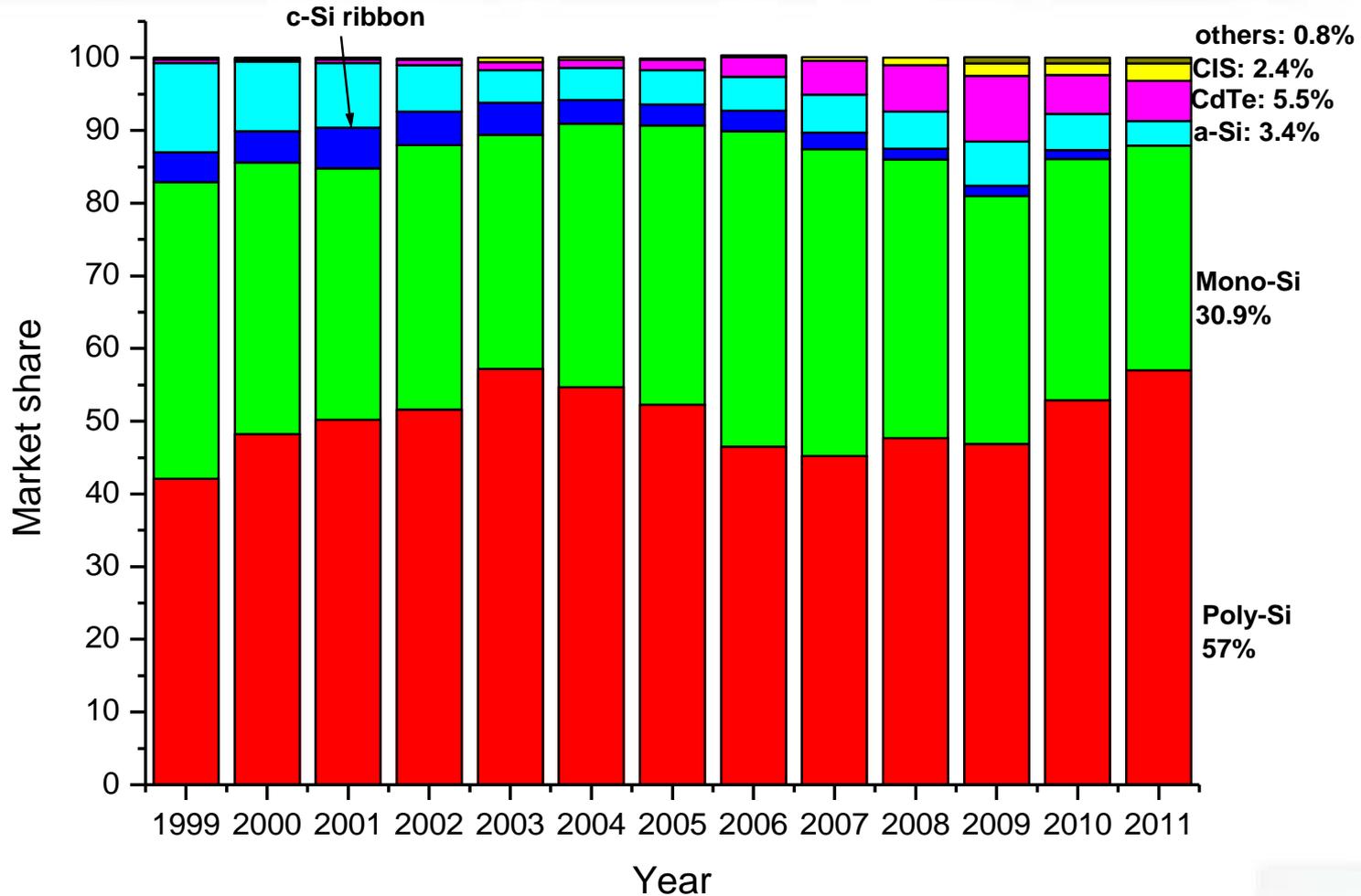
CdTe (First Solar):  
 0.67 \$/W  $\approx$  0.51 €/W  
 Eff = 12.2 %

a-Si:H/ $\mu$ 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)

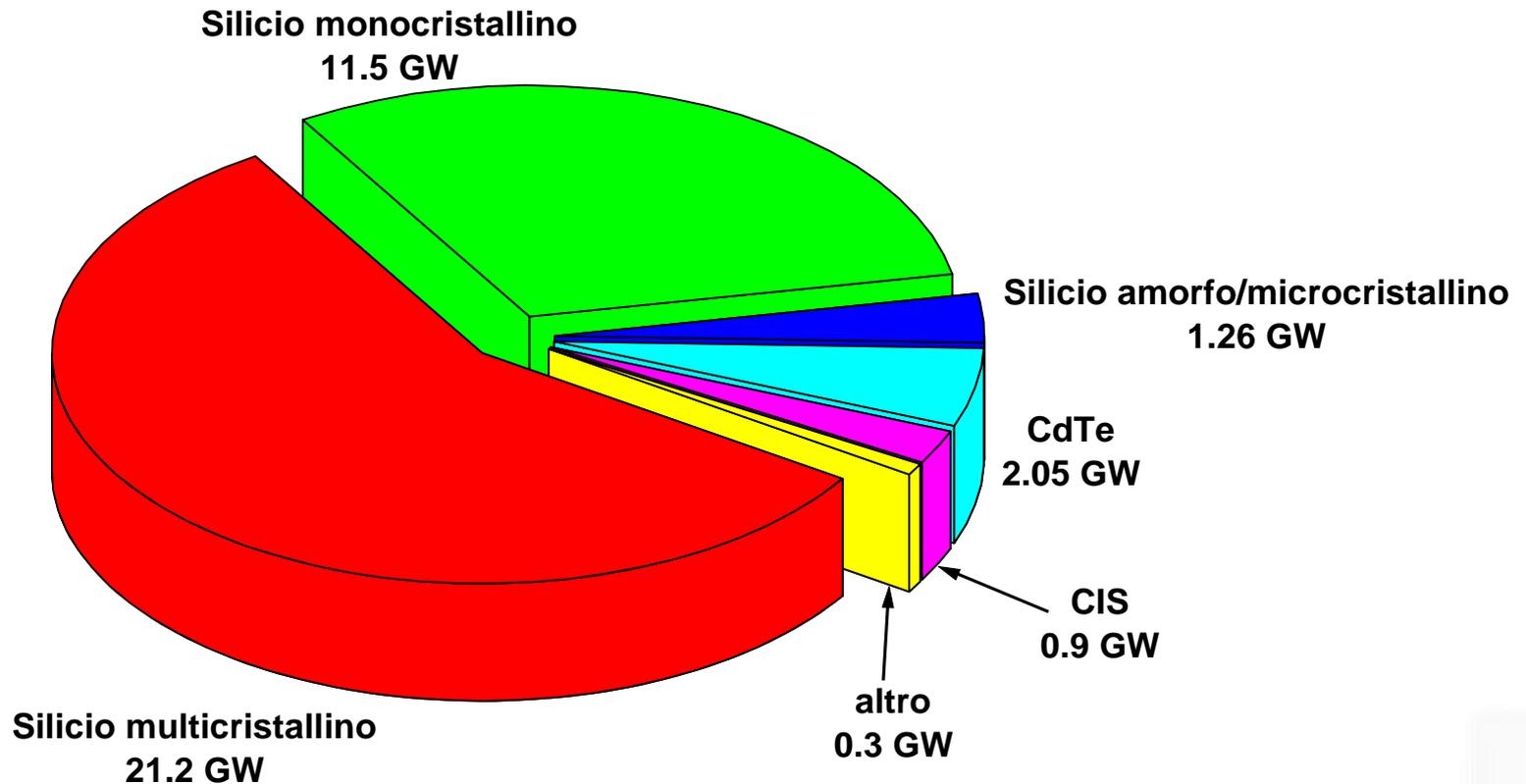
**I moduli a film sottile stanno conquistando quote di mercato?**

# Evoluzione del mercato fotovoltaico per tecnologia



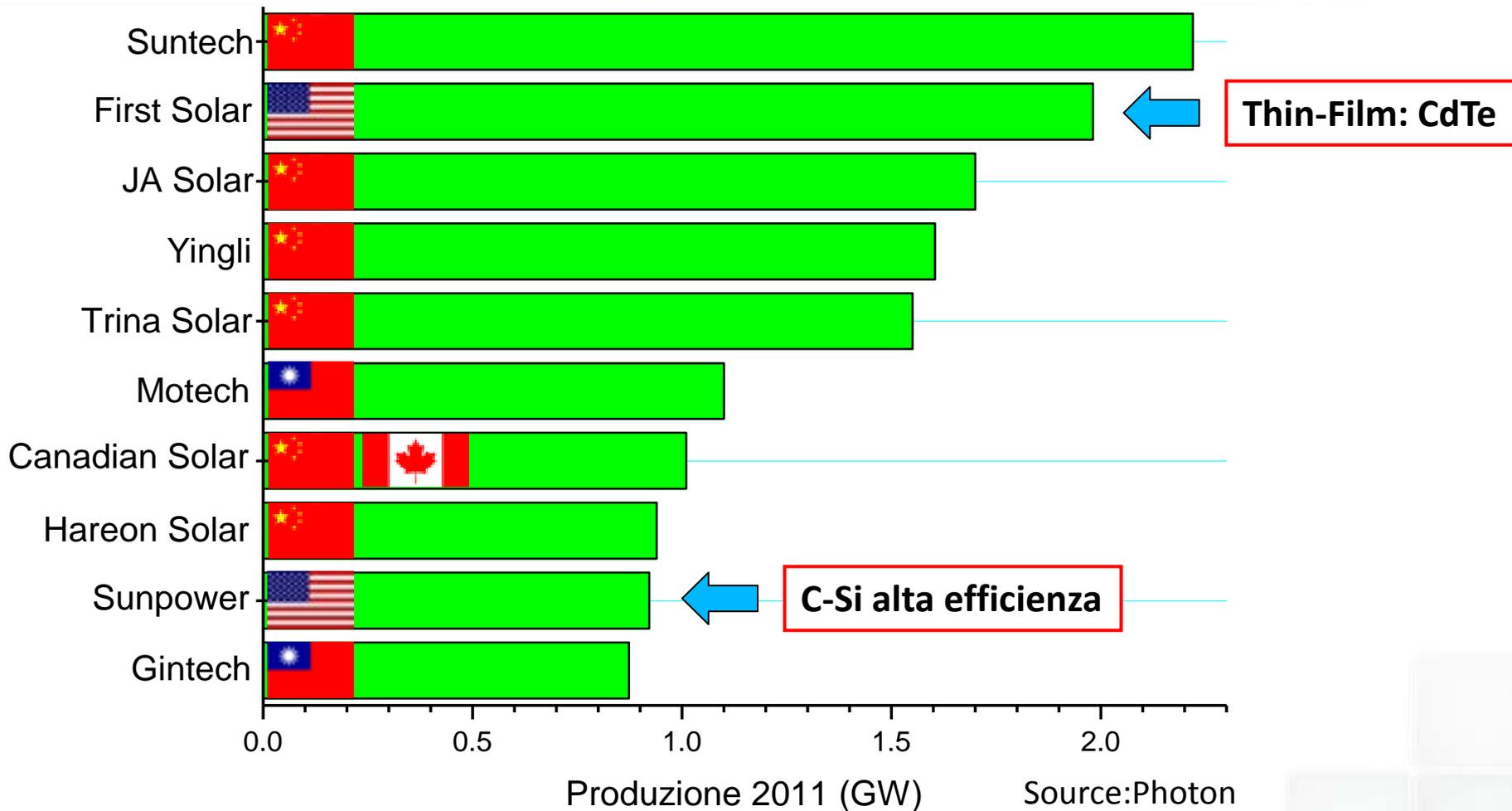
**Nonostante il lieve vantaggio di costo, i moduli a film sottile non stanno conquistando quote di mercato: devono migliorare come efficienza**

# Produzione mondiale di moduli FV nel 2011



**Produzione totale nel 2011 : 37 GW**

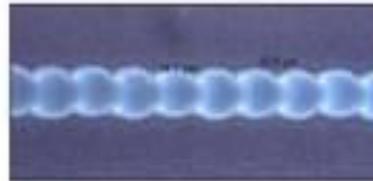
# Top 10 Produttori di celle FV nel 2011



**Il predominio cinese può essere combattuto solo con tecnologie innovative**

## Risparmio di materiale- Processi di fabbricazione meno energivori

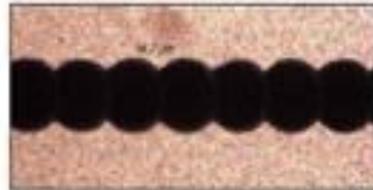
1064nm, 5 - 8 W



532nm, 200 - 500 mW



532nm, 200 - 500 mW



**Moduli monolitici**

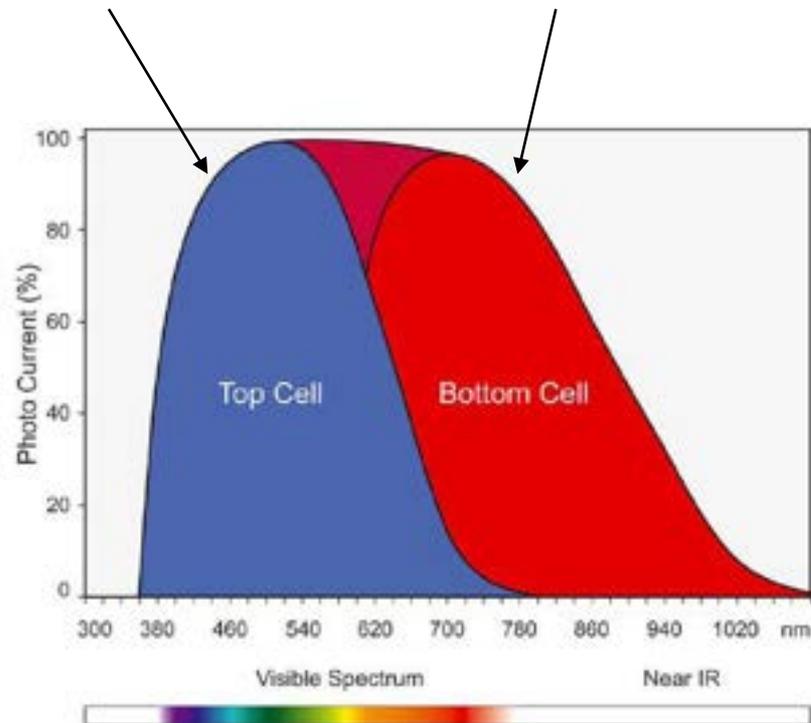
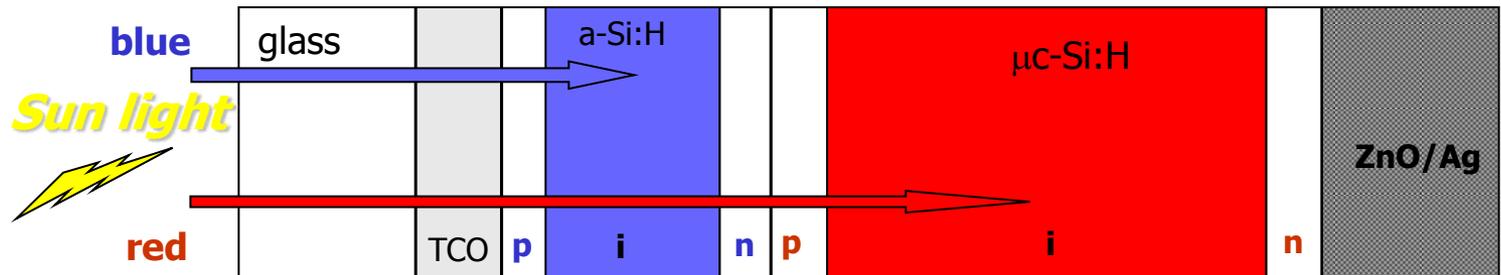
**Processi fortemente automatizzati:  
*glass in – module out***

In Italia: 3Sun (accordo tra Sharp, ENEL Green Power e STMicroelectronics). Produzione di moduli fotovoltaici tandem micromorph a-Si/ $\mu$ 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



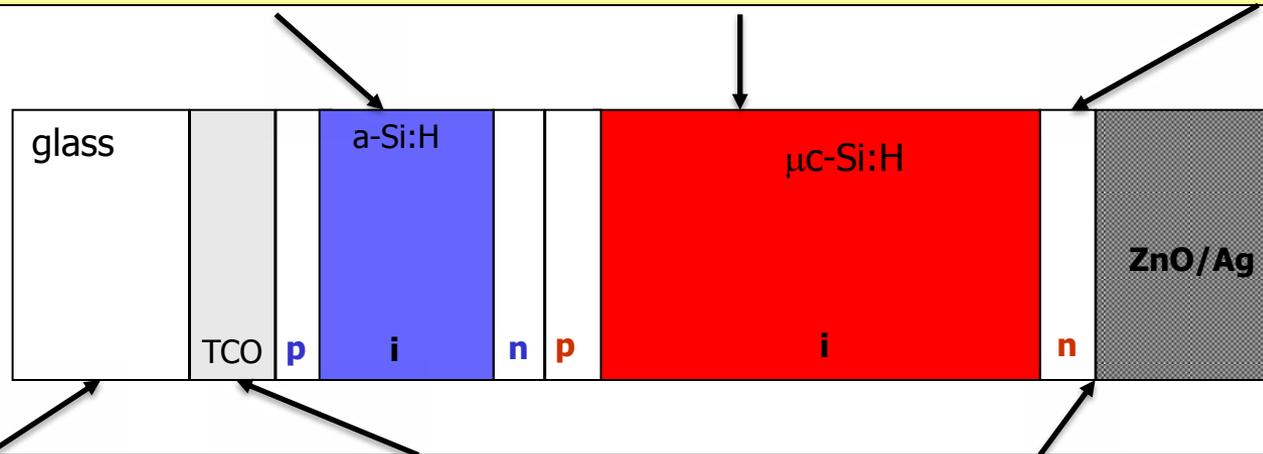
# Film sottili di silicio: Le celle micromorfe

**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

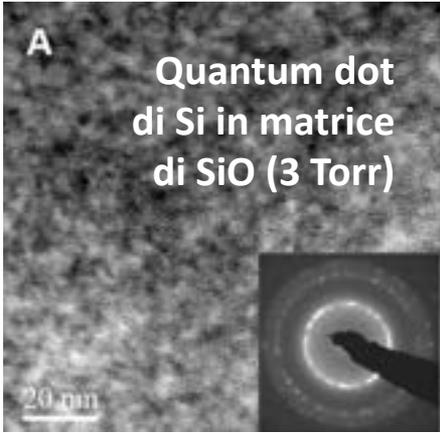
Sviluppo di elettrodi frontali trasparenti a base di ZnO

Riflettori posteriori in cristalli fotonici

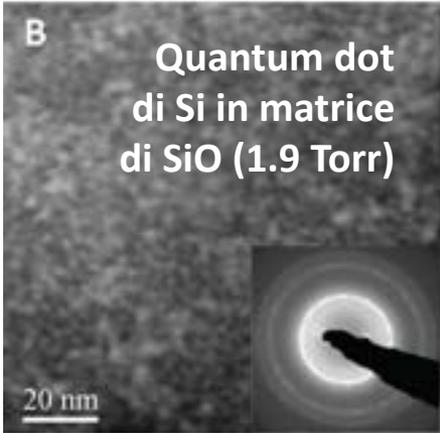
**Linea B: materiali e architetture di dispositivo per migliorare l'intrappolamento della radiazione solare all'interno del dispositivo a film sottile di silicio**

A

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



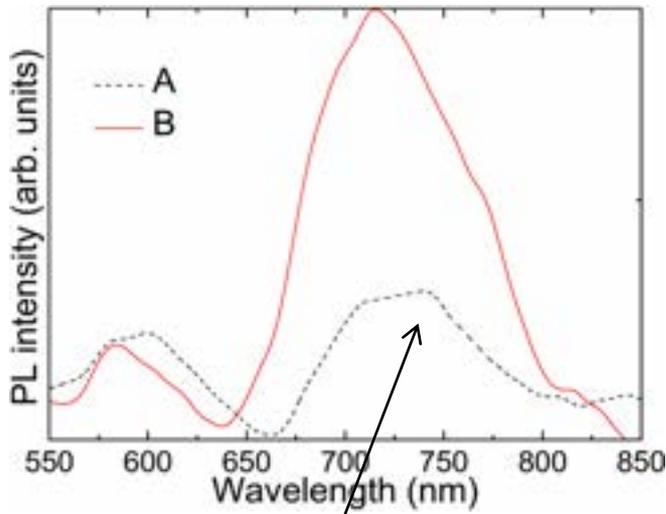
Quantum dot di Si in matrice di SiO<sub>2</sub> (3 Torr)



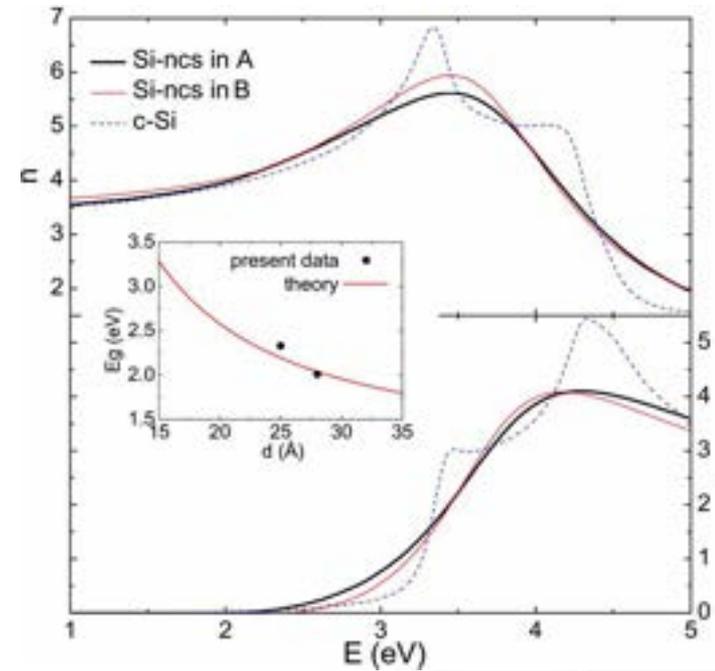
Quantum dot di Si in matrice di SiO<sub>2</sub> (1.9 Torr)

*Film di ossido di silicio a fase mista depositati per PECVD a T=150°C*

Spettri di fotoluminescenza



Costanti ottiche dei nanocristalli di Si



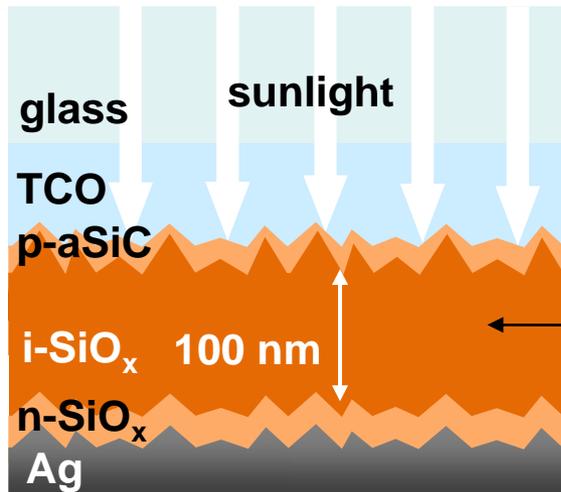
Emissione dovuta a ricombinazione elettrone-lacuna nei nanocristalli di Si

Eg dei nanocristalli >2eV

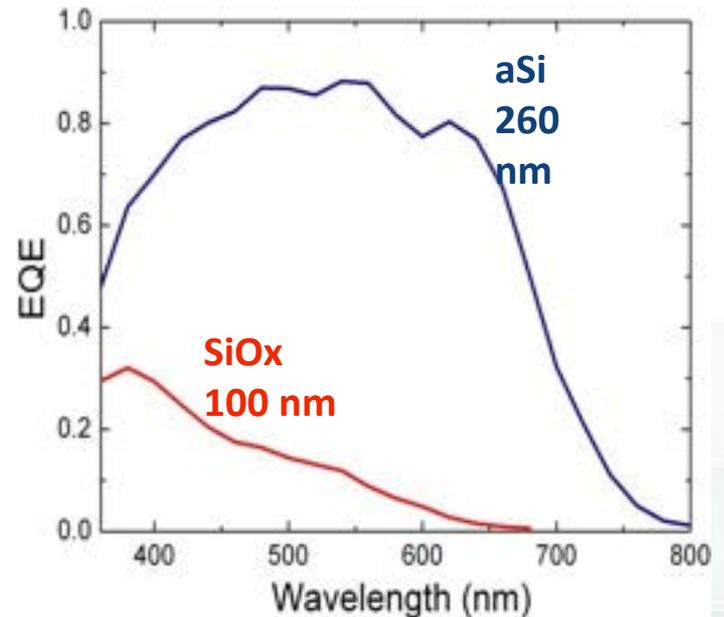
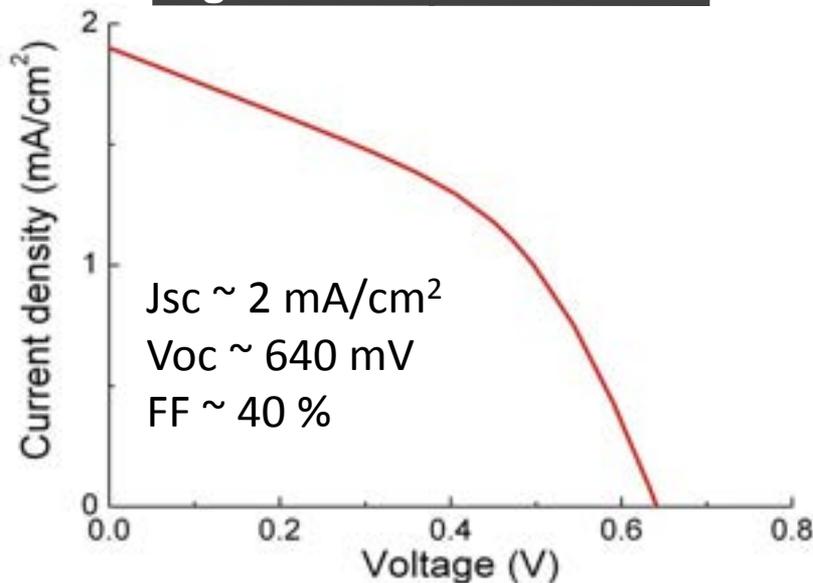
Diametro medio dei dot: ~2.8nm (A), 2.5nm (B)

A

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

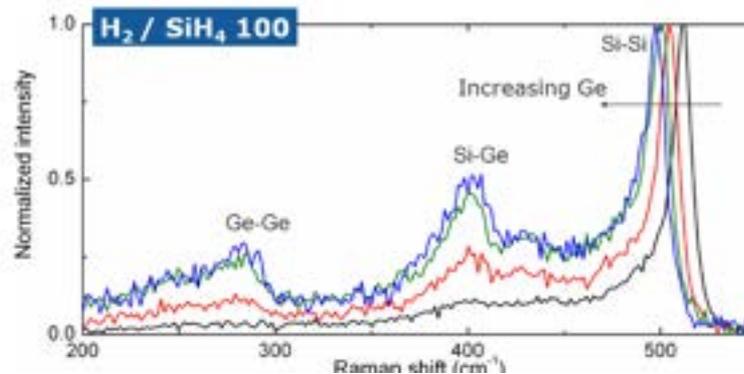
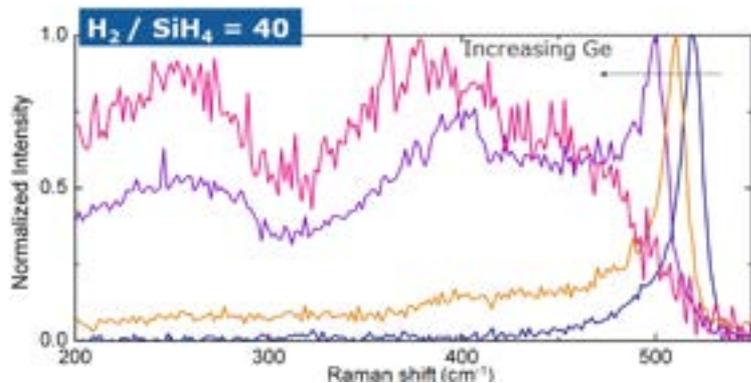


Cella solare p-i-n con strato assorbitore in  $\text{SiO}_x$  (spessore 100 nm)

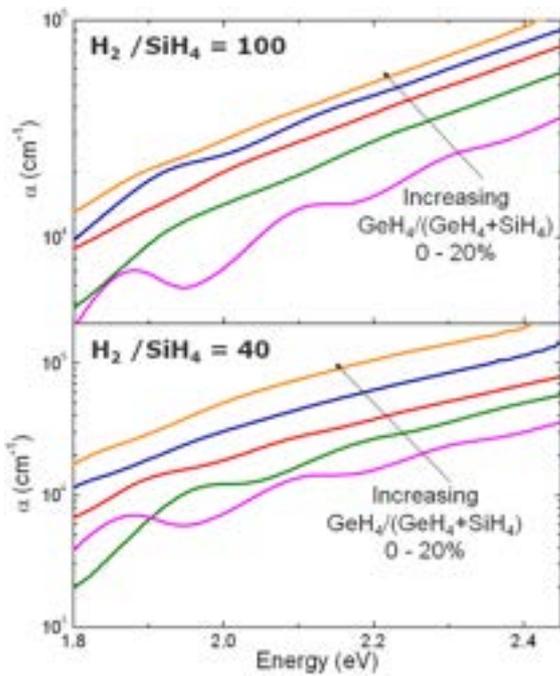


*Proprietà ottiche ed elettriche non adeguate per l'utilizzo dei materiali nei dispositivi*

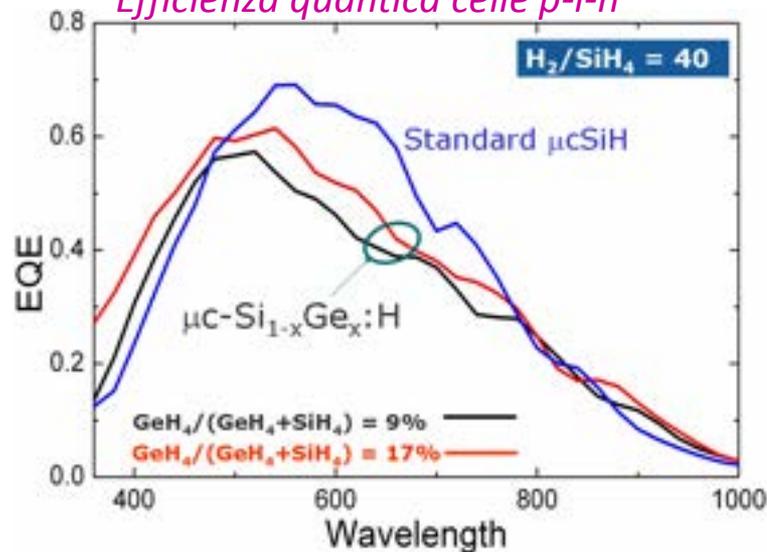
I film di silicio germanio assorbono maggiormente la radiazione nella regione infrarossa e potrebbero consentire una riduzione di spessore dei dispositivi



*Spettri Raman*



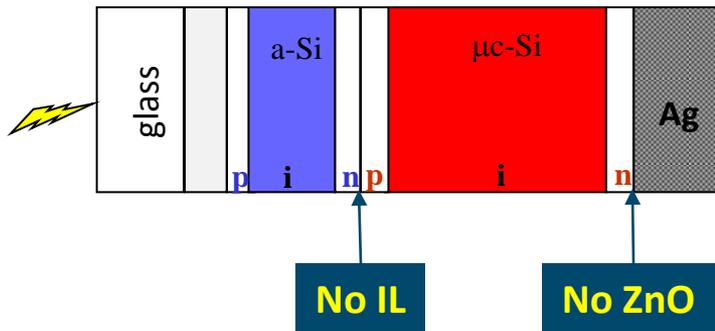
*Efficienza quantica celle p-i-n*



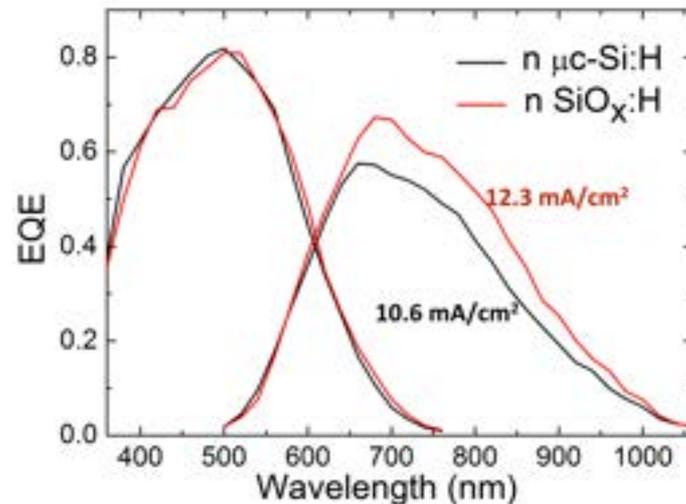
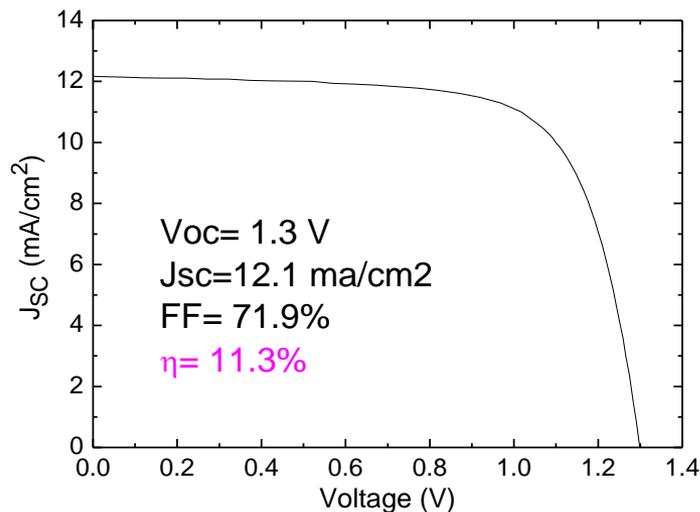
L'alta concentrazione di difetti determina una riduzione del campo elettrico nella regione intrinseca tale da causare rilevanti fenomeni di ricombinazione.

# A Sviluppo di strati drogati n in ossido di silicio

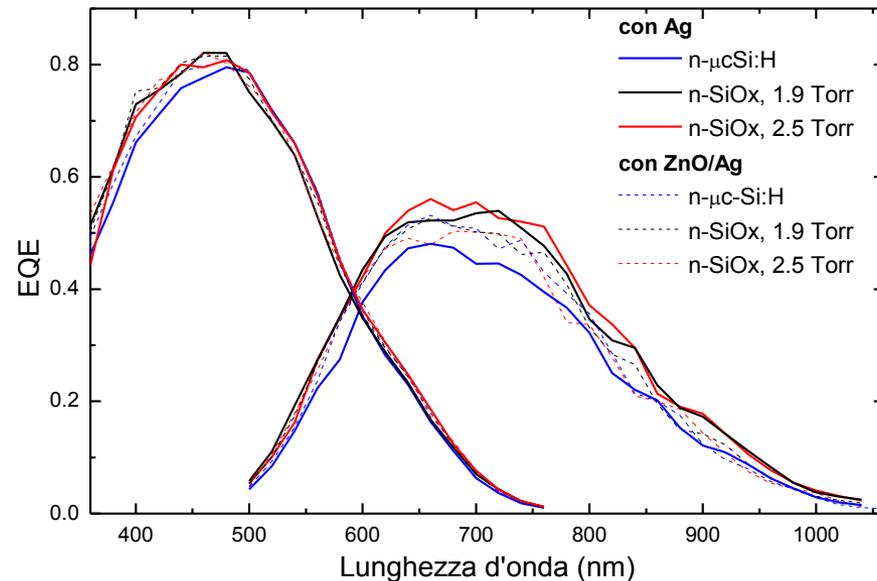
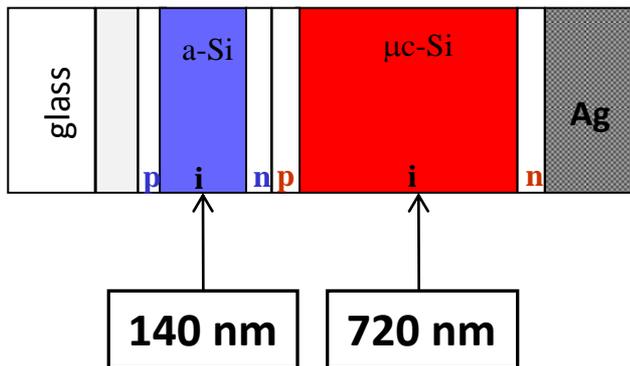
Sviluppo di strati di ossido di silicio ( $n\text{-SiO}_x\text{:H}$ ) di tipo n altamente trasparenti, con basso indice di rifrazione e con buona conduttività da utilizzare come strati riflettori ( $\text{CO}_2/\text{SiH}_4=3$  porta a film con:  $\sigma \sim 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ ,  $n = 2.5$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



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	$J_{SCtop}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$J_{SCbottom}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{OC}$ (V)	FF (%)	$\eta$ (%)
<b>Con Ag</b>					
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
<b>n-SiOx (2.5 Torr)</b>	<b>10.1</b>	<b>10.7</b>	<b>1.30</b>	<b>71.4</b>	<b>9.4</b>
<b>Con ZnO/Ag</b>					
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



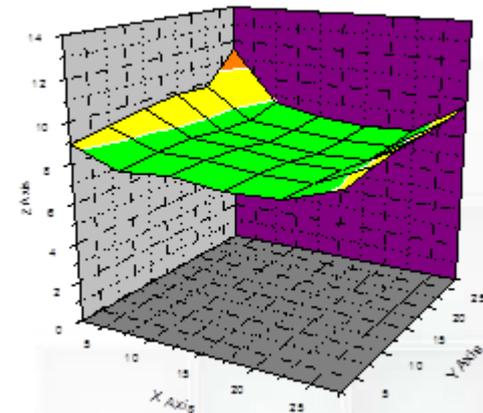
*uniforme testurizzazione  
sul substrato 30 x 30 cm<sup>2</sup>*



*Ottima omogeneità della  
Rsh*

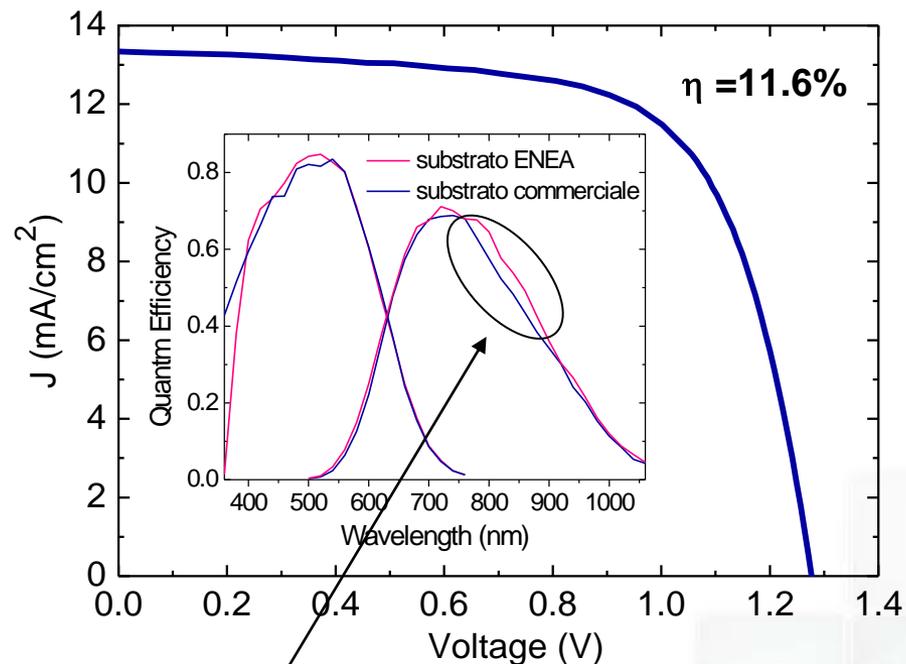
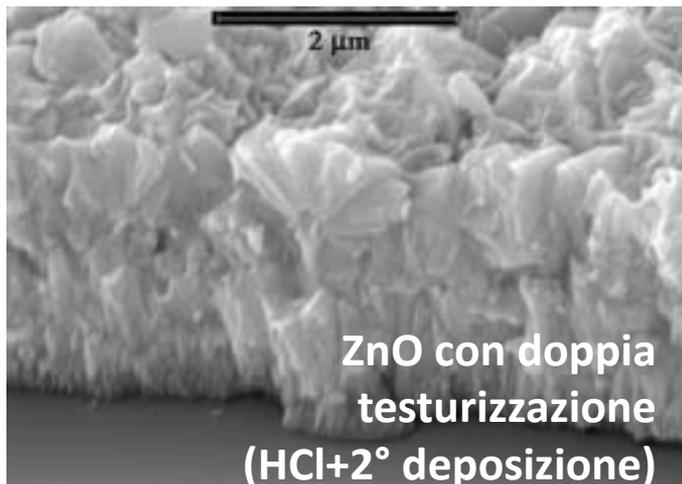
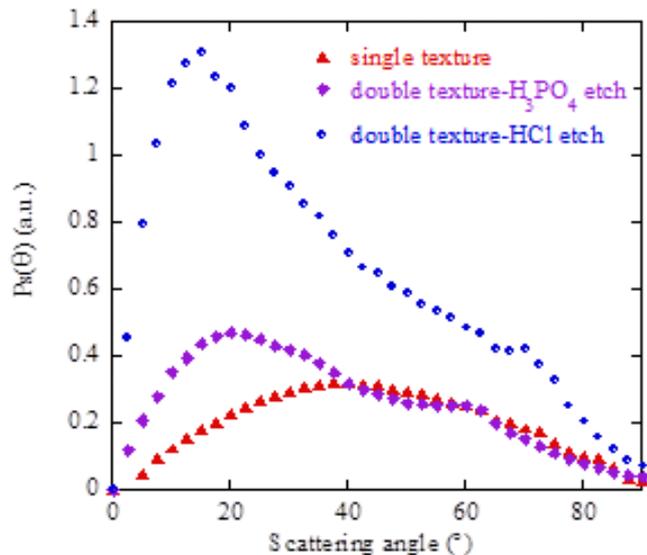
## Precursori:

Dietilzinco ;  
Vapor d'acqua;  
Diborano (B<sub>2</sub>H<sub>3</sub>);



# B Sviluppo di elettrodi frontali trasparenti a base di ZnO

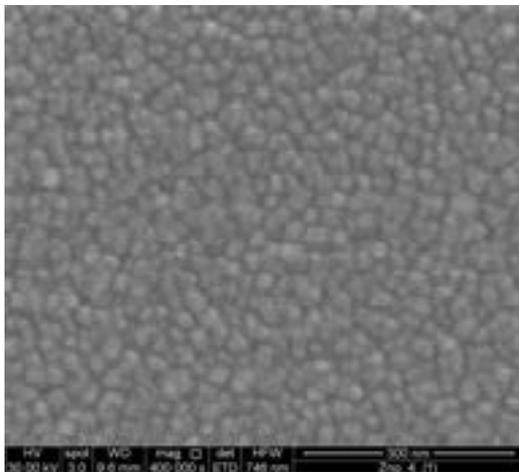
Elettrodi frontali di ZnO depositati per LP-MOCVD per un efficace intrappolamento della luce



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

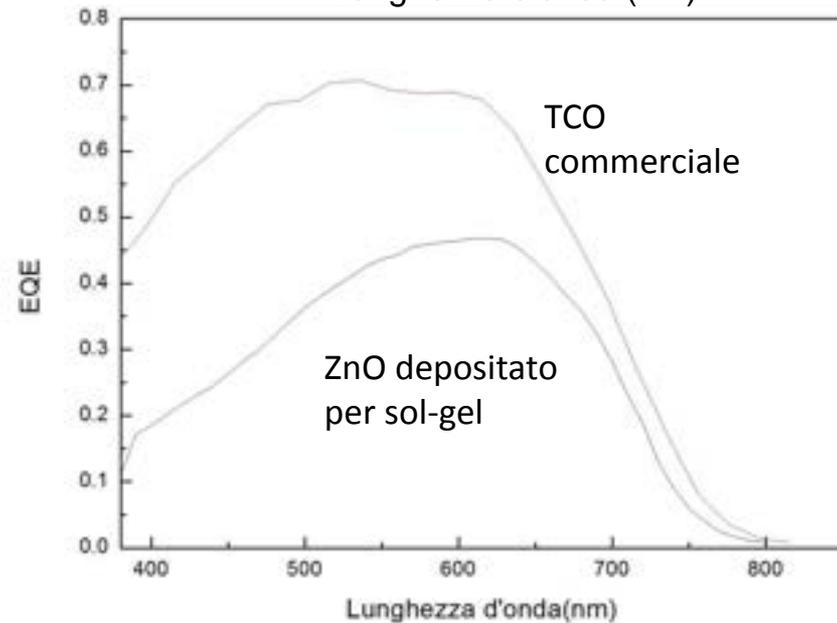
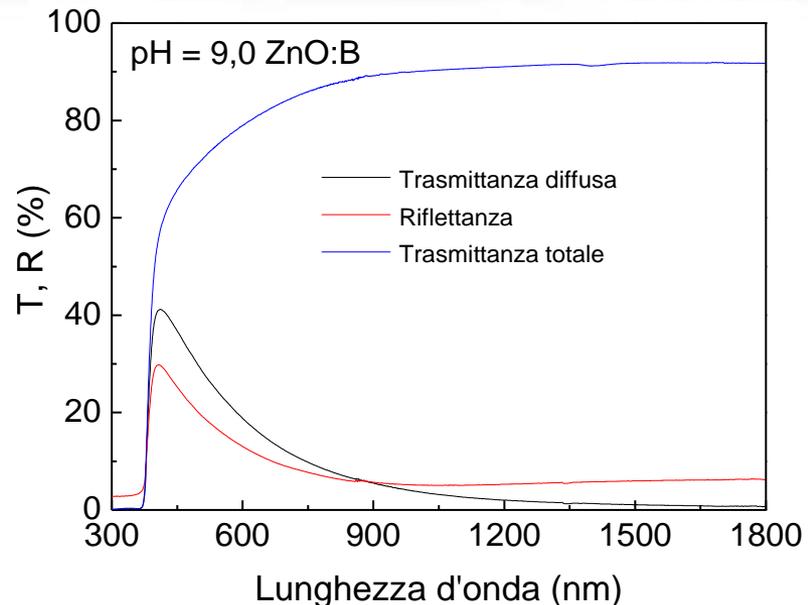
# B Sviluppo di elettrodi frontali trasparenti a base di ZnO

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:*

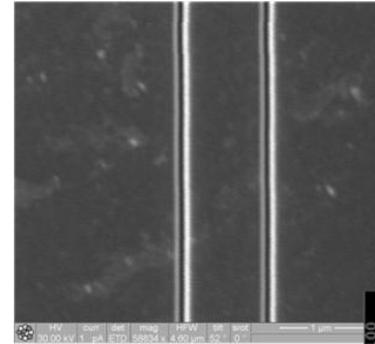
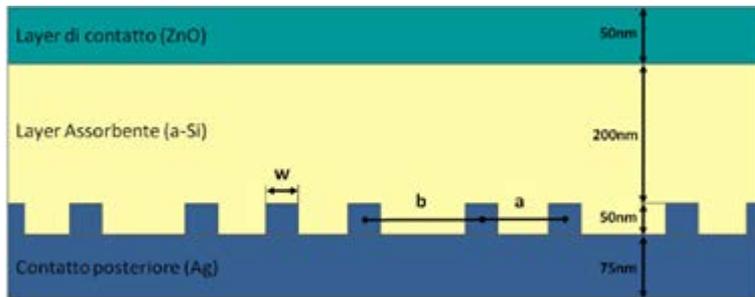
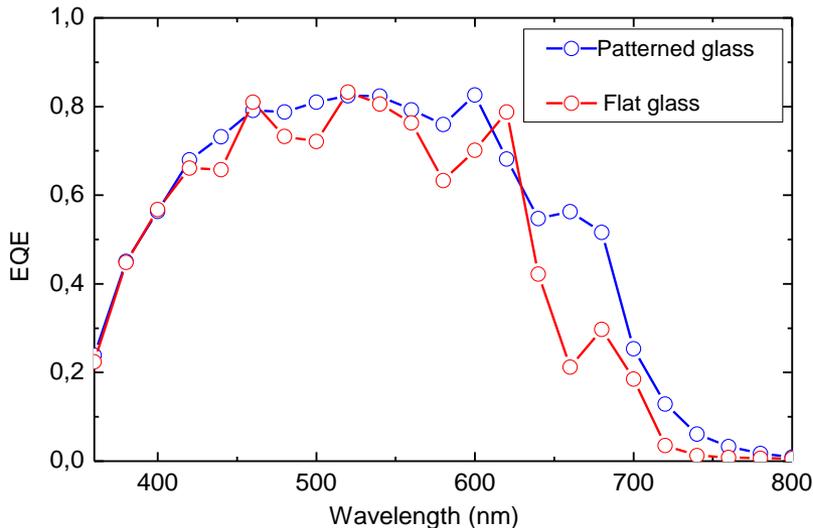
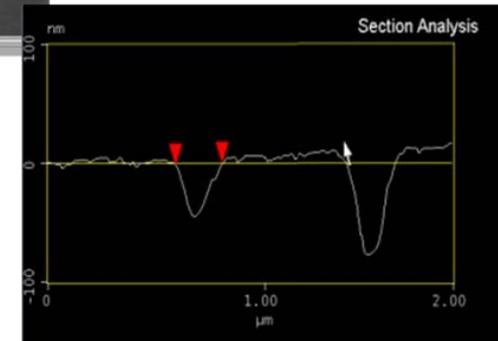


Immagine SEM e AFM di scavi effettuati al FIB

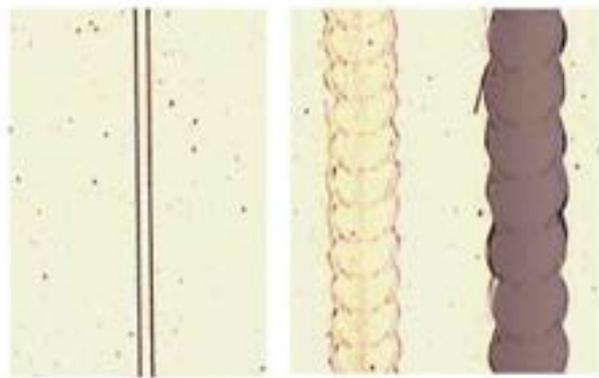
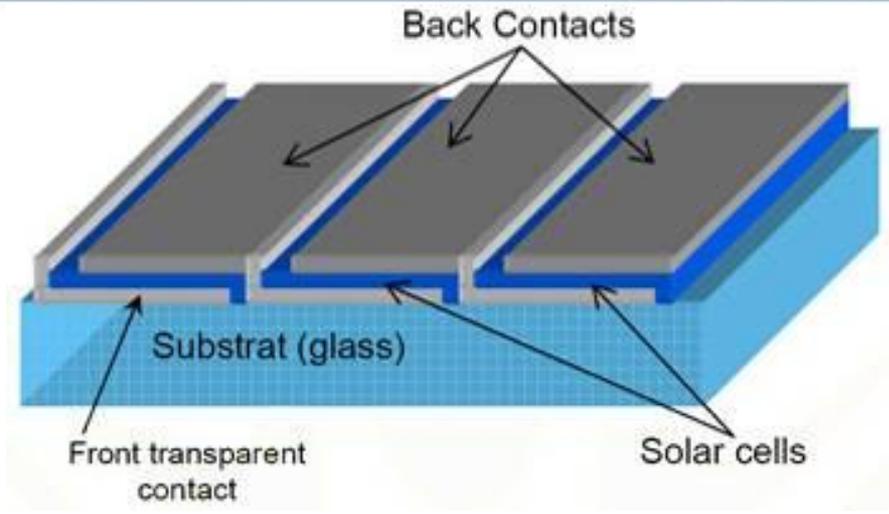
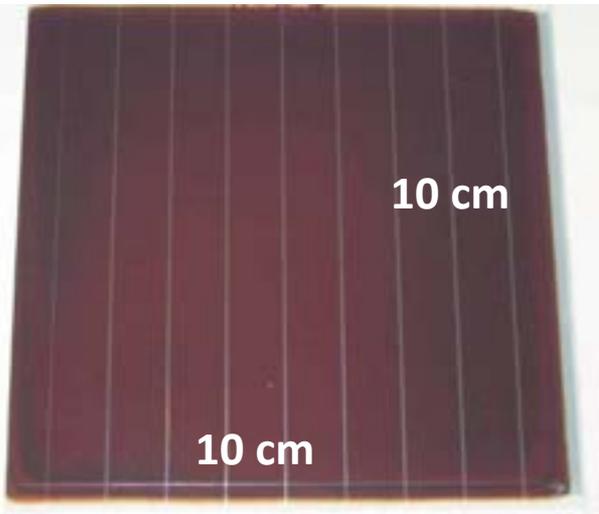
*Struttura migliore:  
+17% rispetto a specchio  
Periodo=400 nm, FF=50%,  
 $b/a=1.62$ ,  $h=50$  nm*



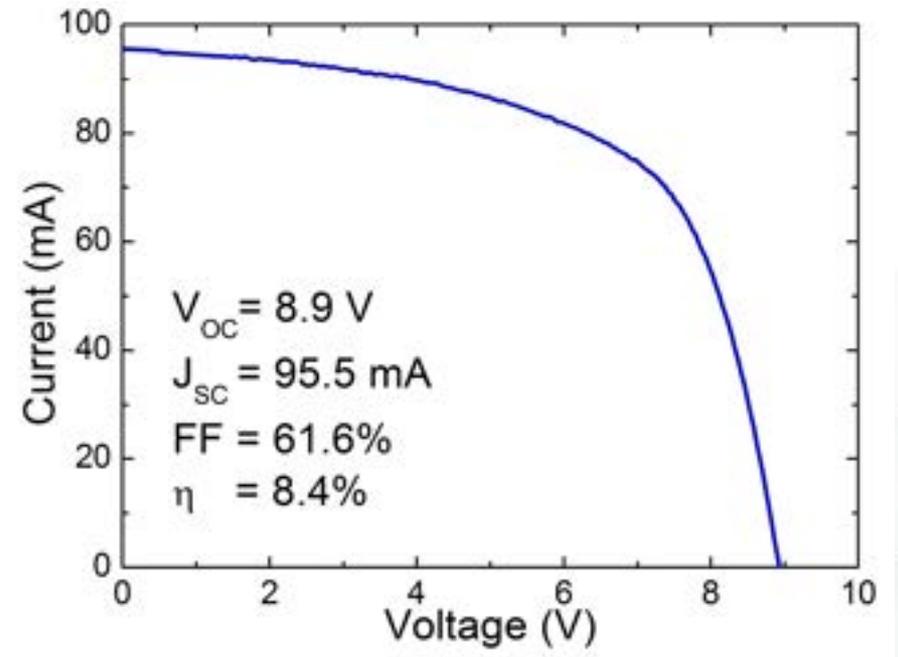
*Substrati nanostrutturati per migliorare il confinamento ottico della radiazione nelle celle a film sottile*

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

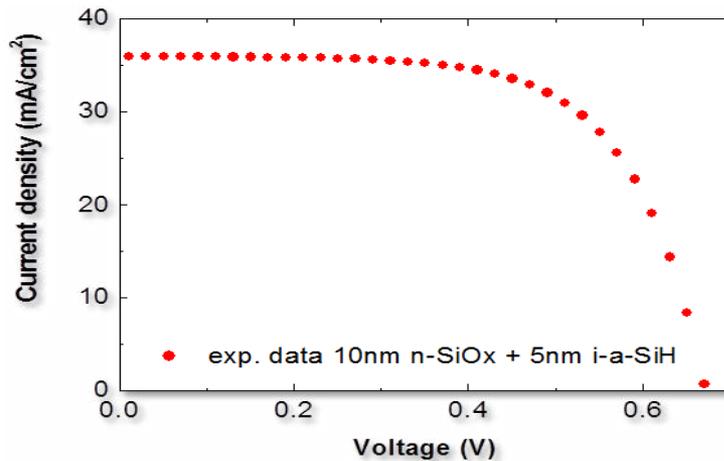
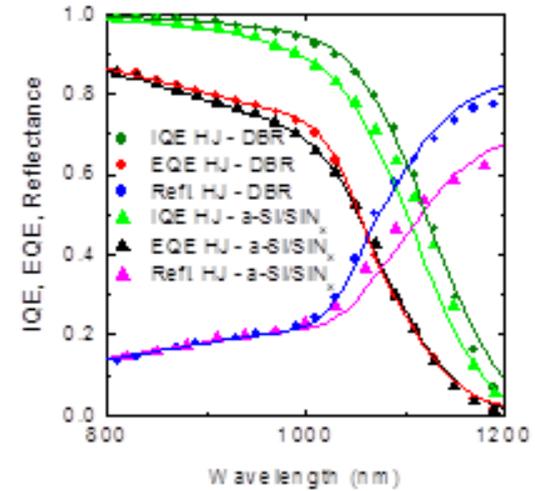
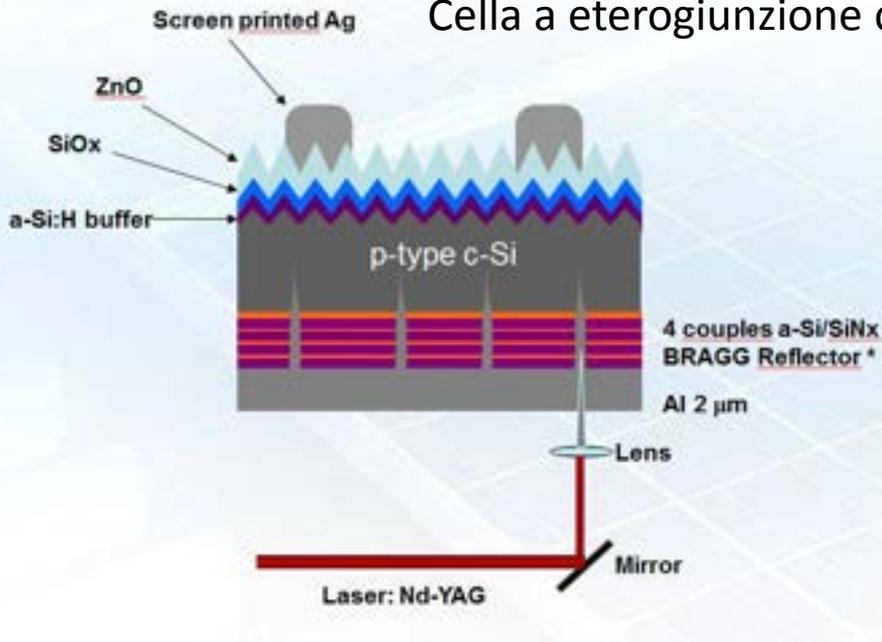
# Film sottili di silicio: realizzazione minimoduli



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  $\mu\text{m}$ )
- 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  $\text{SiO}_x$  drogato n

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

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

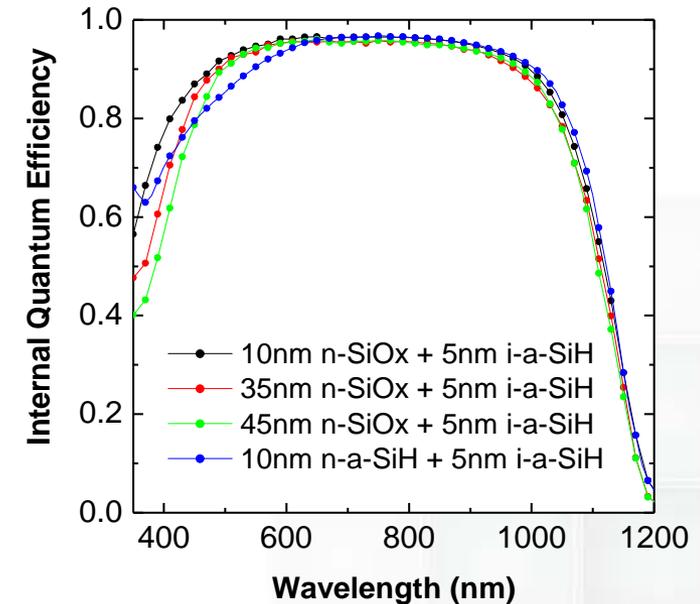
$$FF = 65.5\%$$

$$Eff = 15.8\%$$

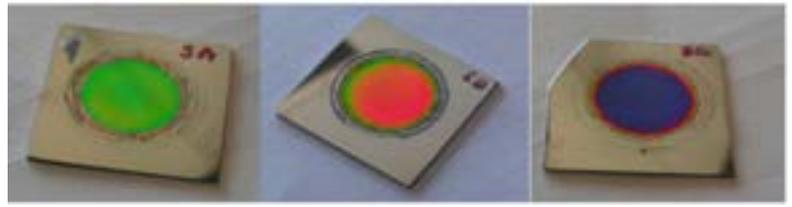
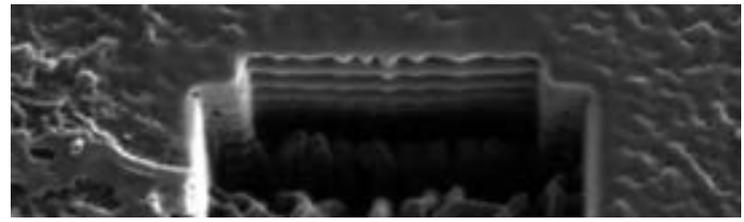
$$R_s = 2.27 \Omega\text{cm}^2$$

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

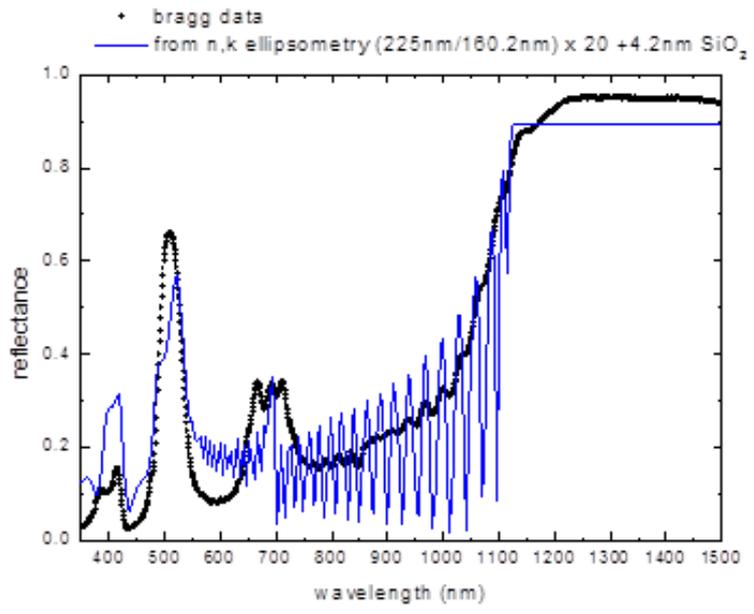
\* on active area



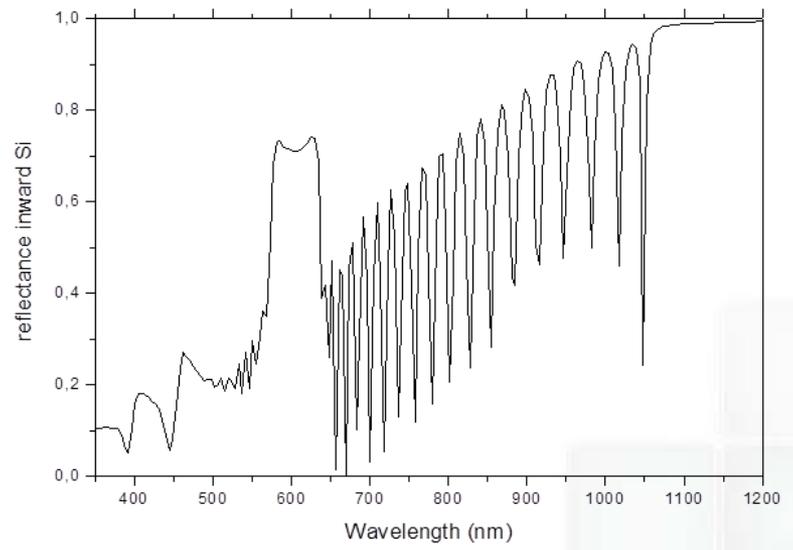
Riflettore di Bragg: sequenza di coppie di strati di silicio poroso a bassa ed alta porosità (rispettivamente alto e basso indice di rifrazione).  
 Realizzati tramite attacchi elettrochimici in HF/etanolo.



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

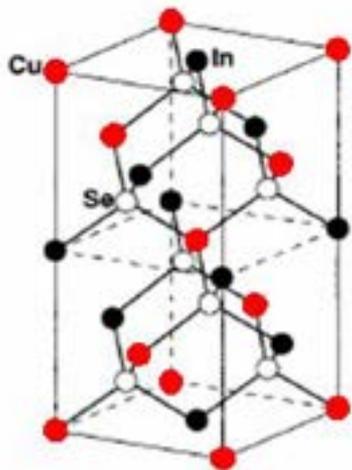


Misura e simulazione della riflettanza all'interfaccia aria/riflettore di Bragg (multistrato a 20 coppie).



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

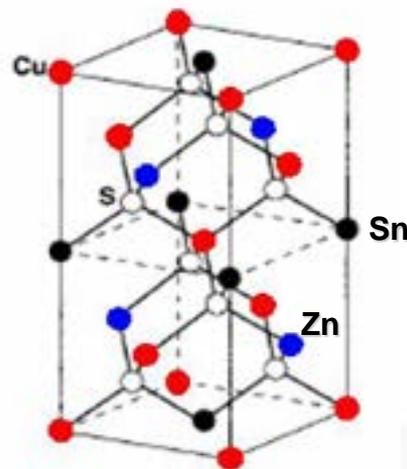
Chalcopyrite:  
 $\text{CuInSe}_2$   
(I-III-VI)



Le calcopiriti  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  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

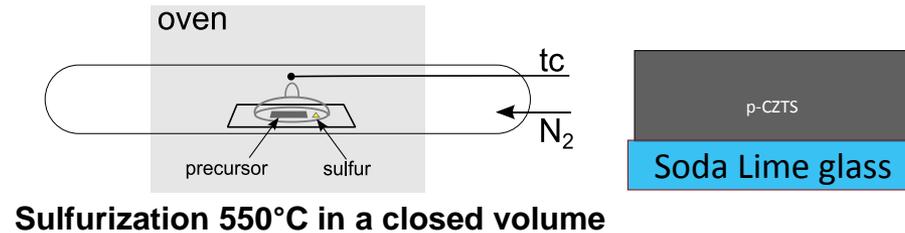
**La ricerca si propone di superare i problemi legati all'utilizzo dell'indio**

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

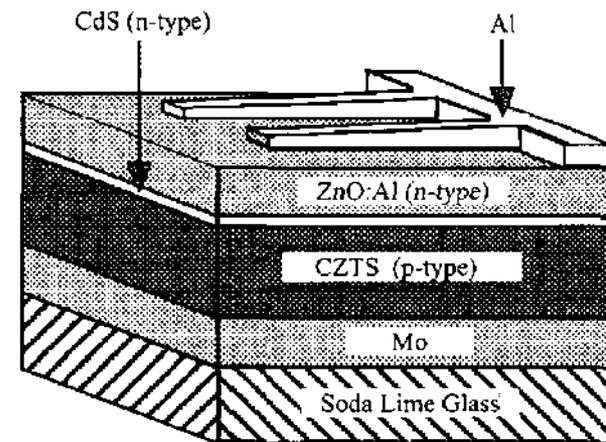


Kesterite:  
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$   
(I-II-IV-VI)

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

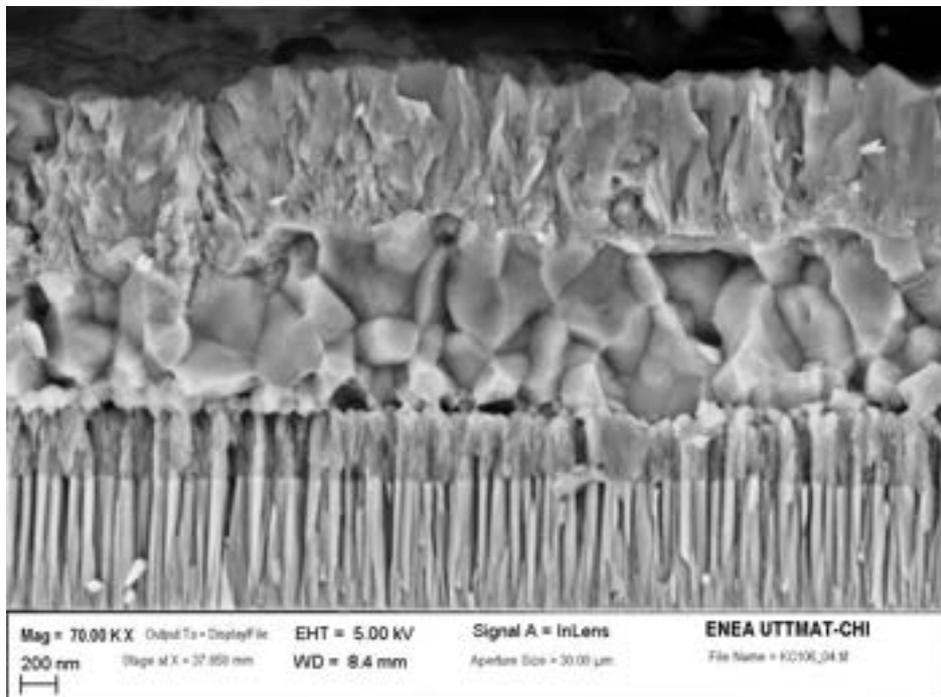


Varianti di processo investigate:

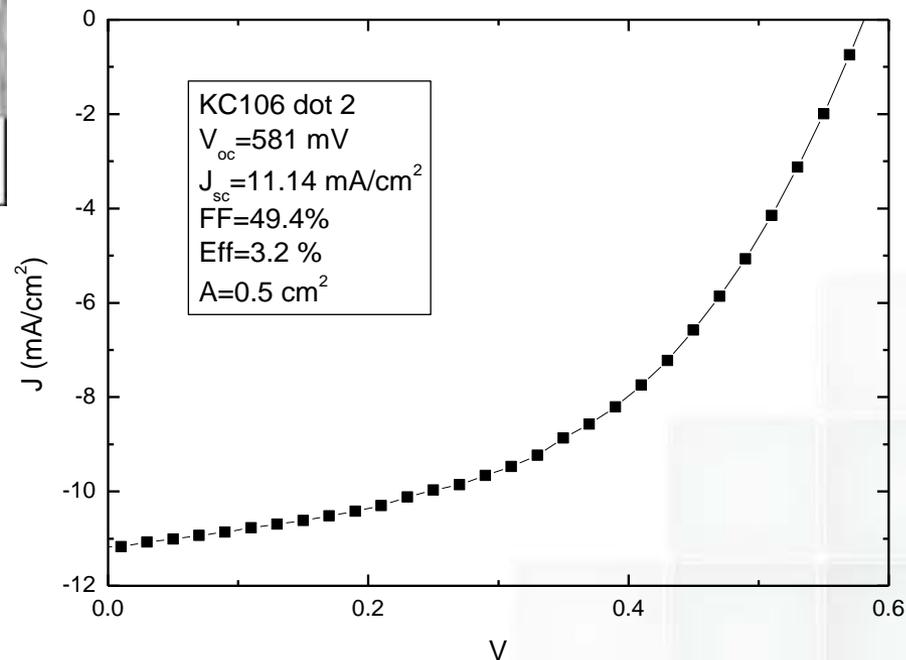
- Solforizzazione in un forno Rapid Thermal Processing (RTP);
- Sviluppo di un processo di deposizione del CZTS da soluzione;

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%

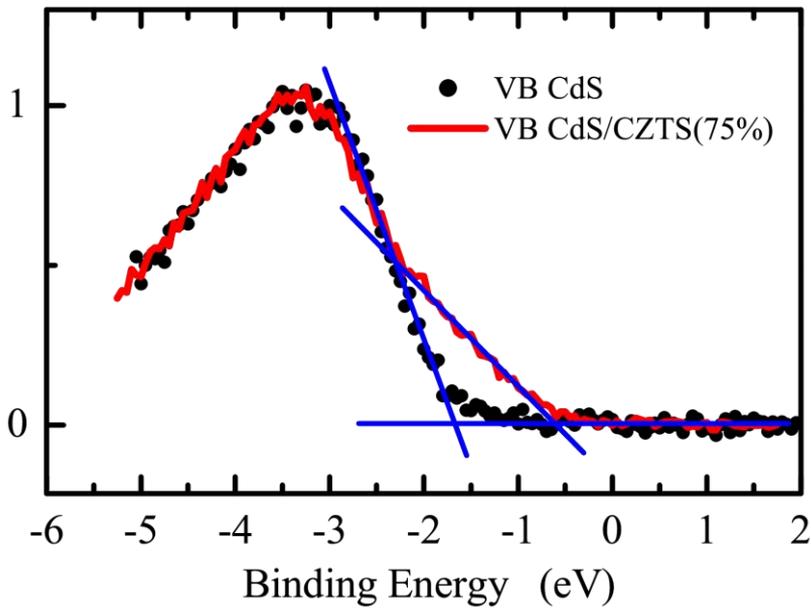
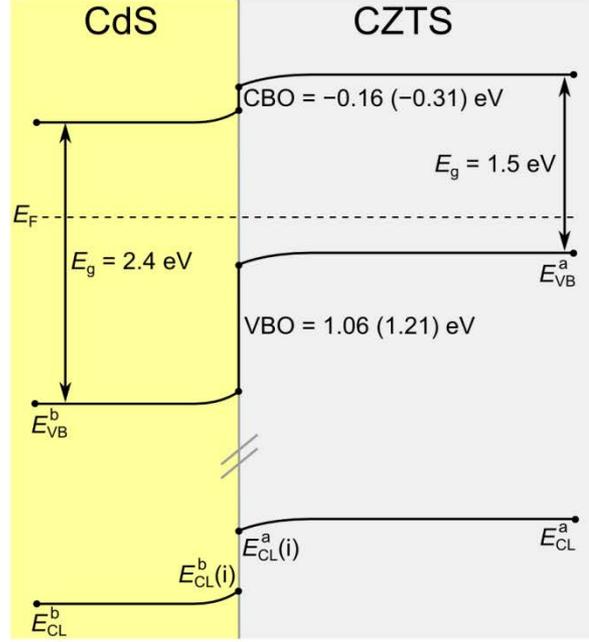
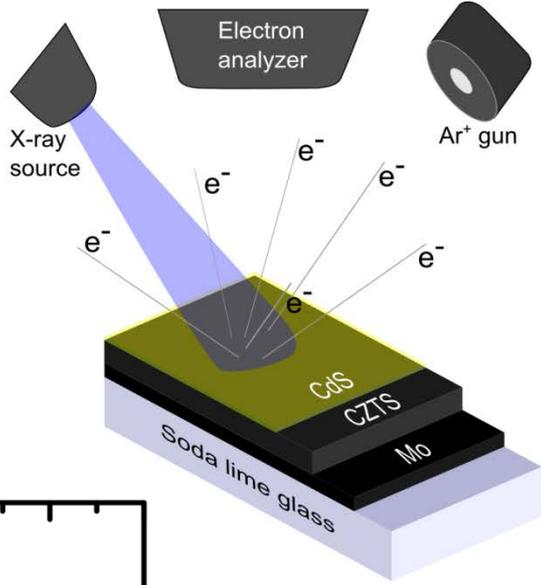


# D Sviluppo di celle a film sottili policristallini a base di rame ed elementi II-IV e VI



Studio dell'allineamento di banda CdS/CZTS tramite XPS

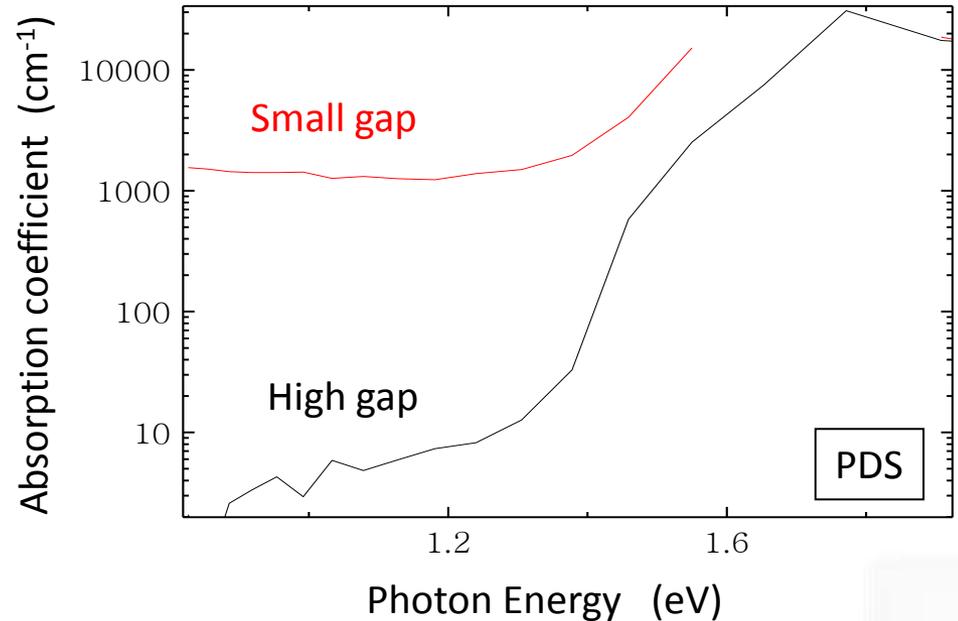
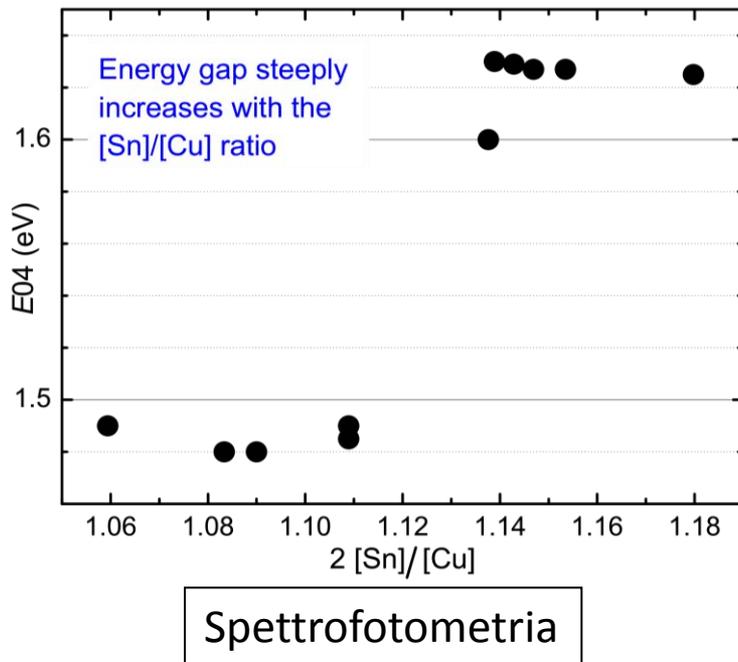
XPS analysis of the CdS/CZTS interface



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

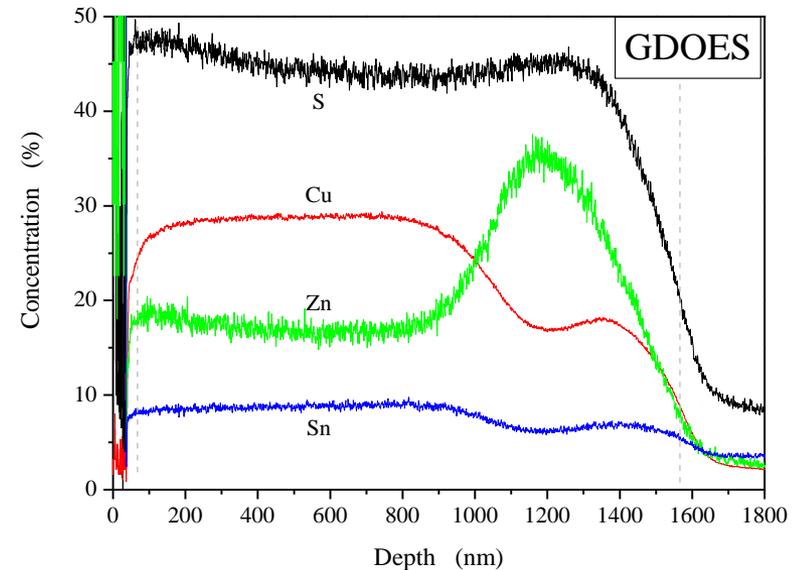
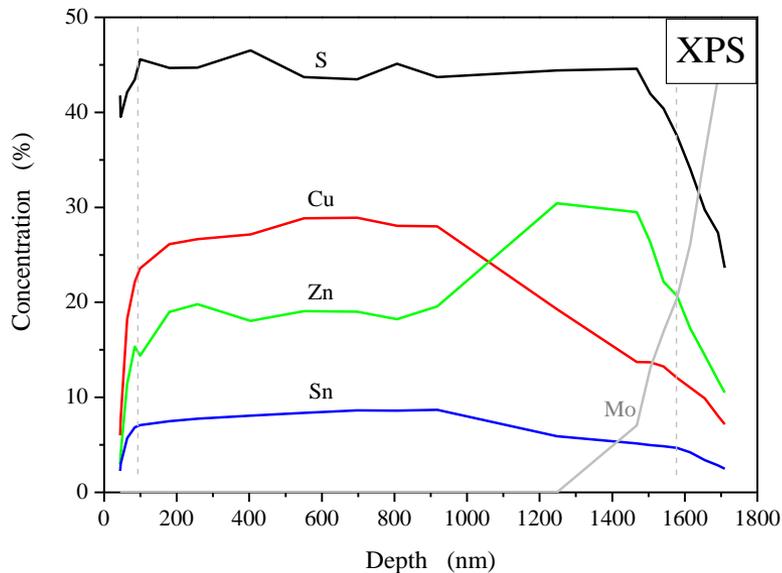


Studio delle proprietà del CZTS al variare della composizione dei precursori e delle condizioni di solforizzazione, tramite spettrofotometria e Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS)

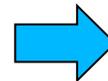


Altro studio in corso: processi di decomposizione ed evaporazione del materiale tramite calorimetria differenziale a scansione e analisi termogravimetrica (DSC/TGA).

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

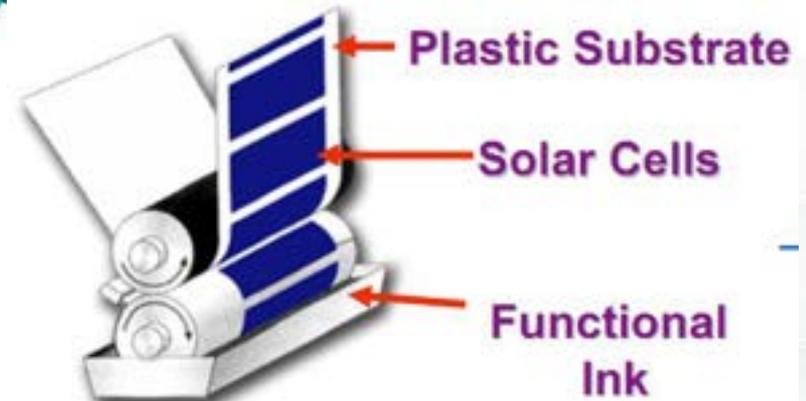
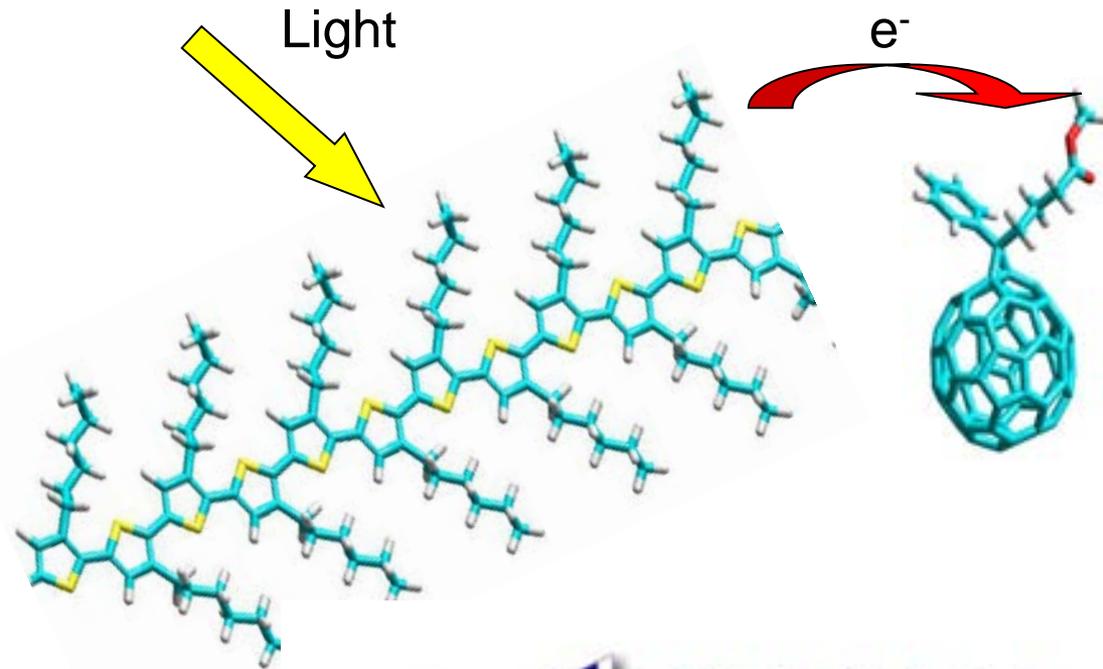
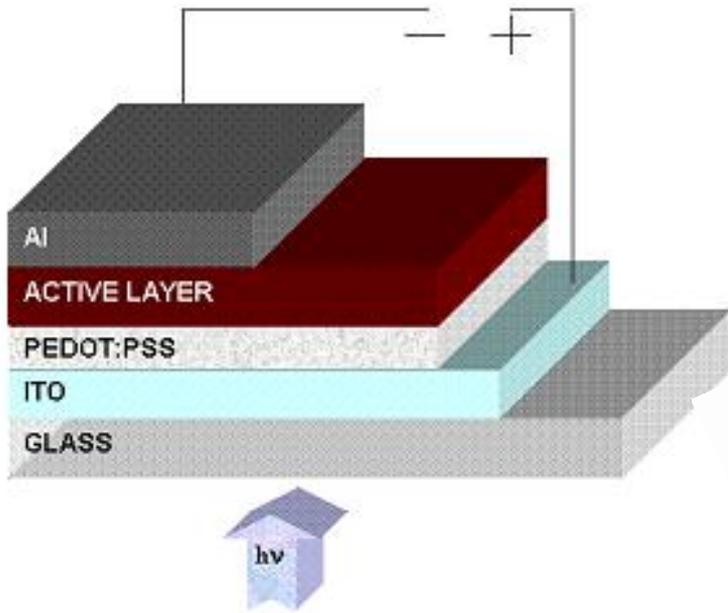


Sistema installato nel dicembre 2010.  
Attualmente usato per lo sputtering in RF di Mo, ZnO e ZnO:Al.  
Upgrade per il cosputtering dei precursori terminato a giugno 2012.



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

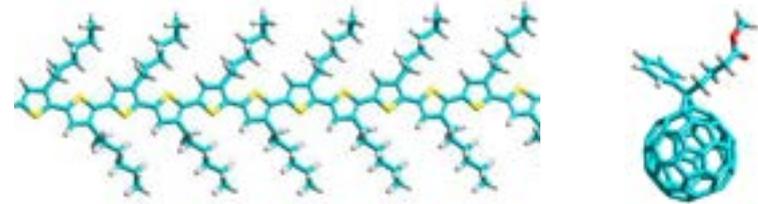
# E Celle organiche a base di materiali polimerici



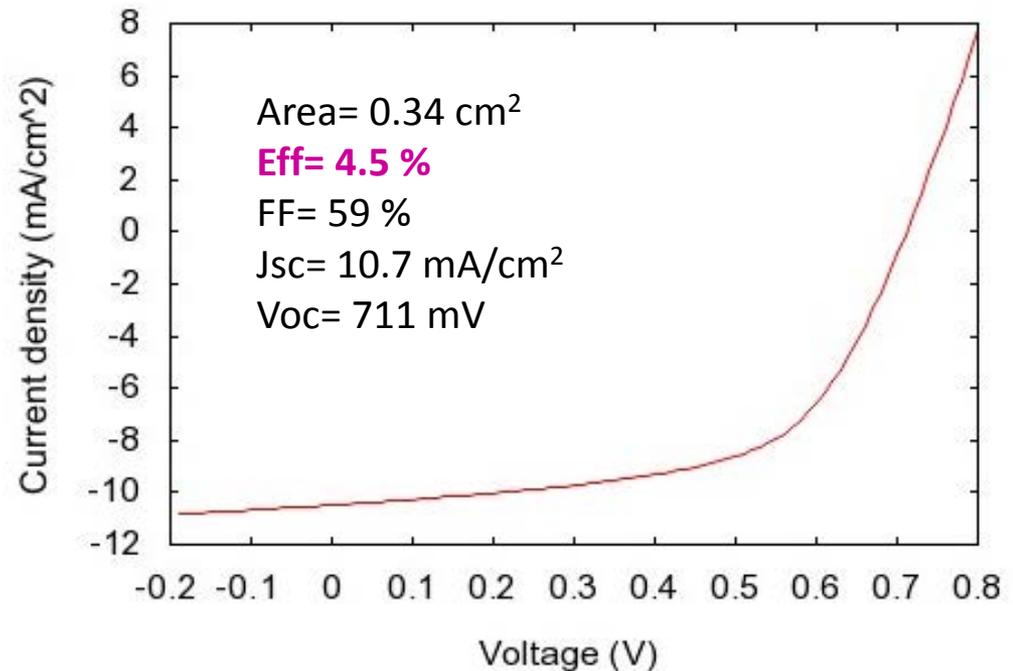
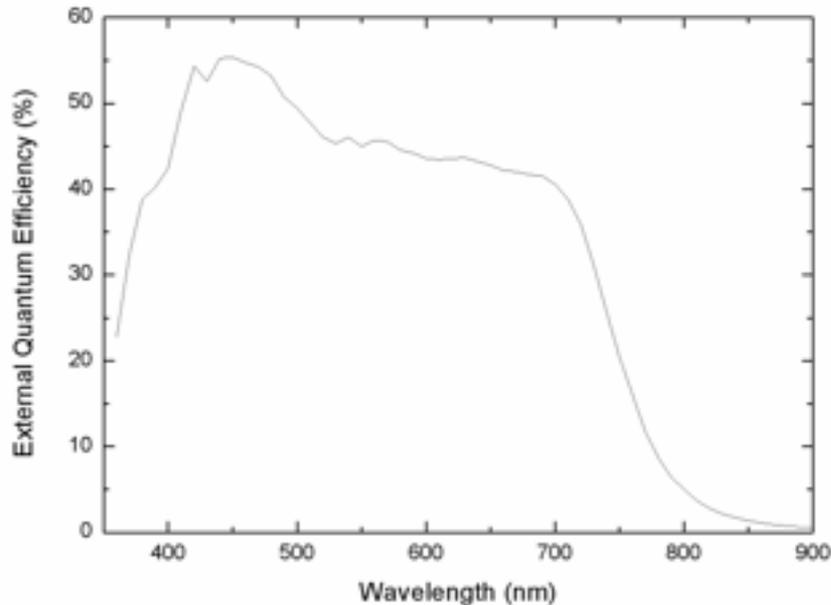
# E Celle organiche a base di materiali polimerici



Glove box operante in atmosfera di azoto

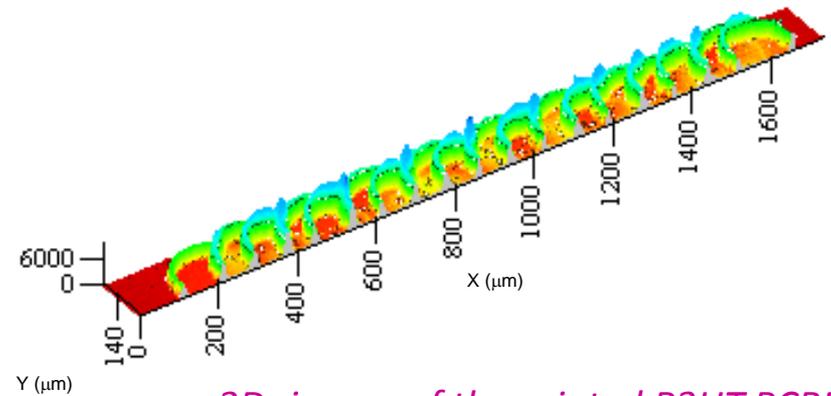
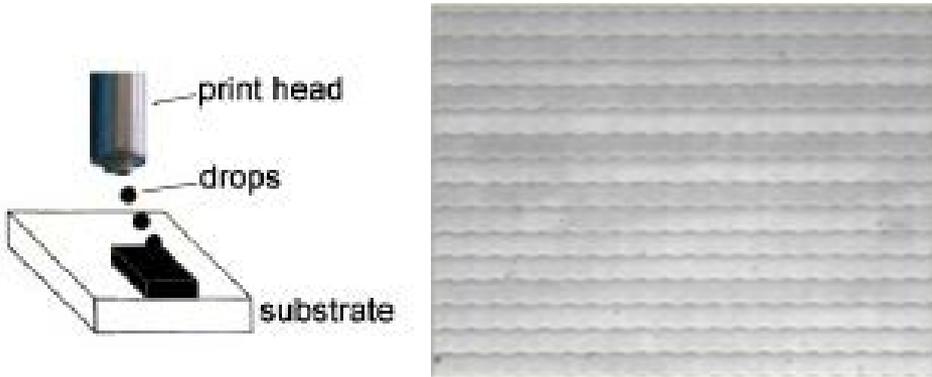


*Materiale attivo: blend di un copolimero benzoditiofene-tienotiofene e un derivato del fullerene C70*



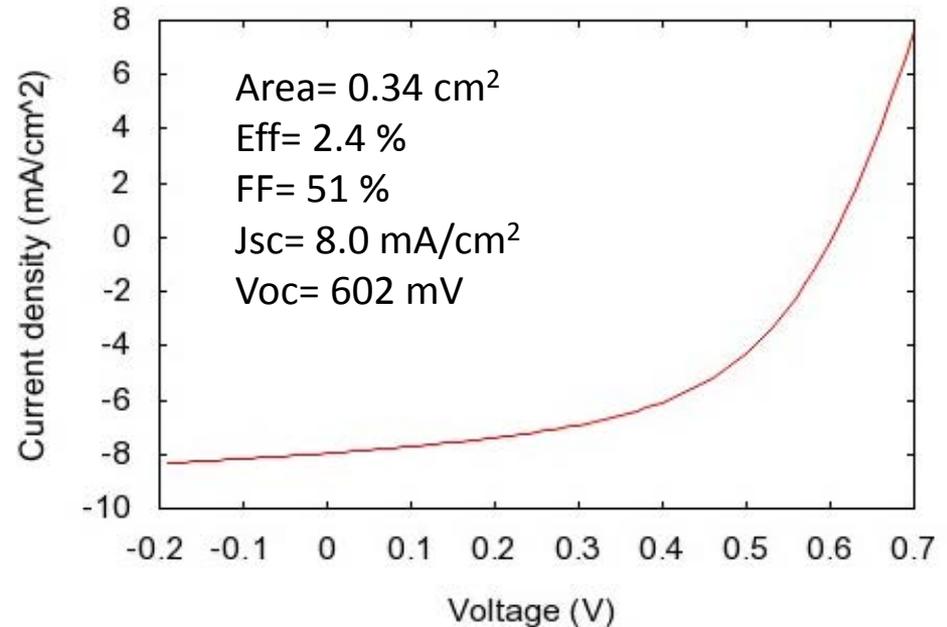
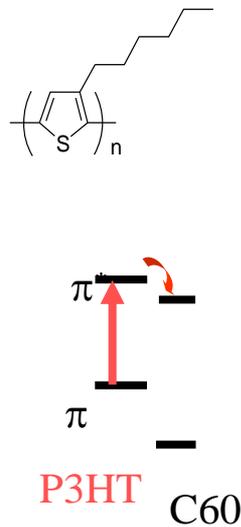
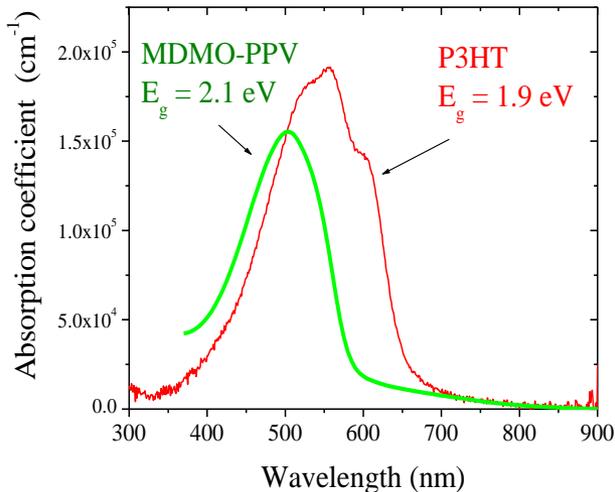
# E Celle organiche a base di materiali polimerici

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

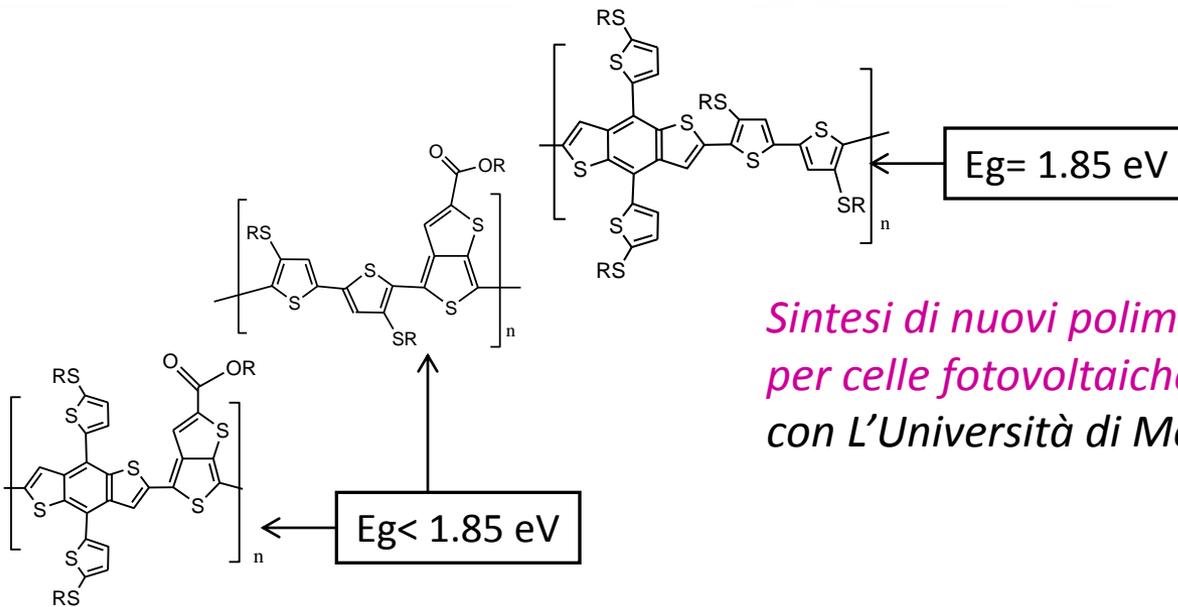


3D- image of the printed P3HT:PCBM

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

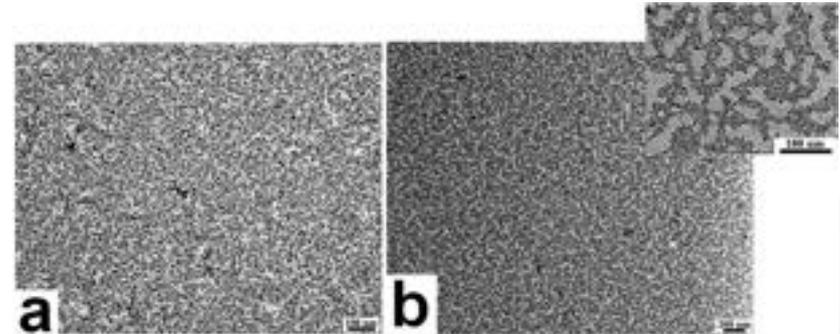


# E Celle organiche a base di materiali polimerici



*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

