

**PIANO TRIENNALE DI REALIZZAZIONE 2019-21 - RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE**  
Progetti di ricerca di cui all'art. 10 comma 2, lettera a) del decreto 26 gennaio 2000

**AFFIDATARIO CNR**

Tema - Titolo del progetto: Progetto 1.1: Fotovoltaico ad alta efficienza

Durata: 36 M

Semestre n. 2 – Periodo attività: M07-M12

**ABSTRACT ATTIVITA' SEMESTRALE:**

Questo progetto affronta una delle priorità più importanti del SET Plan Europeo come definito nel piano di attuazione per il settore fotovoltaico. L'obiettivo principale del progetto è quello di rimuovere uno dei colli di bottiglia più critici che finora ha impedito al mercato del Fotovoltaico Integrato negli Edifici (BIPV) di decollare a differenza del Fotovoltaico "Utility-Scale".

Il punto chiave del progetto è la validazione di una famiglia di tecnologie di stampa a basso costo per la fabbricazione di prodotti fotovoltaici semilavorati da incorporare in componenti per l'edilizia o altri prodotti alimentati elettricamente.

L'idea del progetto è quella di partire da due consolidati processi produttivi per celle e moduli solari a film sottile, uno nel campo delle celle solari sensibilizzate con colorante (DSSC) e uno relativo a celle solari inorganiche a film sottile, e introdurre nuovi step di processo innovativi progettati per colmare il divario rispetto alla tecnologia del Silicio cristallino in termini di prestazioni, costi e producibilità.

Ciò potrebbe liberare i numerosi potenziali vantaggi delle tecnologie a film sottile rispetto ai moduli fotovoltaici convenzionali in termini di flessibilità, leggerezza e integrabilità nei prodotti alimentati elettricamente e nei componenti degli edifici.

<b>ATTIVITA' SVOLTE</b>	
<b>AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO</b>	<b>SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE, RISULTATI CONSEGUITI E RICADUTE SUL SETTORE PRODUTTIVO</b>
CNR	LA1.1 Sviluppo di inchiostri per deposizione inkjet di film sottili con buona trasparenza



Responsabile scientifico: Massimo Mazzer

## **Progetto 1.1: Fotovoltaico ad alta efficienza**

### **Relazione Semestrale 2: M7 – M12**

---

#### **1) Introduzione**

Questo progetto affronta una delle priorità più importanti del SET Plan Europeo come definito nel piano di attuazione per il settore fotovoltaico. L'obiettivo principale del progetto è quello di rimuovere uno dei colli di bottiglia più critici che finora ha impedito al mercato del Fotovoltaico Integrato negli Edifici (BIPV) di decollare a differenza del Fotovoltaico "Utility-Scale".

Il punto chiave del progetto è la validazione di una famiglia di tecnologie di stampa a basso costo per la fabbricazione di prodotti fotovoltaici semilavorati da incorporare in componenti per l'edilizia o altri prodotti alimentati elettricamente.

L'idea del progetto è quella di partire da due consolidati processi produttivi per celle e moduli solari a film sottile, uno nel campo delle celle solari sensibilizzate con colorante (DSSC) e uno relativo a celle solari inorganiche a film sottile, e introdurre nuovi step di processo innovativi progettati per colmare il divario rispetto alla tecnologia del Silicio cristallino in termini di prestazioni, costi e producibilità.

Ciò potrebbe liberare i numerosi potenziali vantaggi delle tecnologie a film sottile rispetto ai moduli fotovoltaici convenzionali in termini di flessibilità, leggerezza e integrabilità nei prodotti alimentati elettricamente e nei componenti degli edifici.

Il progetto è diviso in tre workpackage. Il primo (WP1) è dedicato allo sviluppo dei nuovi step tecnologici e alla loro integrazione nei processi di produzione esistenti, integralmente sviluppati dal CNR. Le prime 5 linee di attività (LA1-LA5) riguardano l'innovazione di processo nella tecnologia DSSC, le linee da LA6 a LA9 si occupano di tecnologie di stampa a basso costo per la deposizione di celle solari a film sottile inorganico. La preparazione di moduli sperimentali a film sottile sarà resa possibile dall'adattamento delle tecniche di scribing laser alle nuove fasi del processo (LA10 e LA11) mentre le ultime tre linee (LA12-LA14) sono dedicate a due applicazioni specifiche delle nuove tecnologie. La prima consiste nell'utilizzazione del nuovo processo di preparazione di celle a film sottile, sviluppato nelle linee di attività L1-L111, per dimostrare un percorso tecnologico verso la realizzazione a basso costo di celle tandem ad alta efficienza ottenute depositando celle solari a film sottile "a wide.gap" su celle di silicio cristallino "state of the art". La seconda applicazione riguarda l'integrazione delle celle solari a film sottile di nuova concezione con batterie a film sottile per esplorare le sinergie tra le due funzioni in un innovativo dispositivo BIPV.

WP2 e WP3 forniranno un importante supporto alle attività del WP1 in termini di progettazione e test delle proprietà termiche dei moduli in vista della loro applicazione nell'ambiente costruito (WP2) e in termini di test elettrici e ottici approfonditi di tutti i dispositivi fotovoltaici fabbricati durante il progetto (WP3).

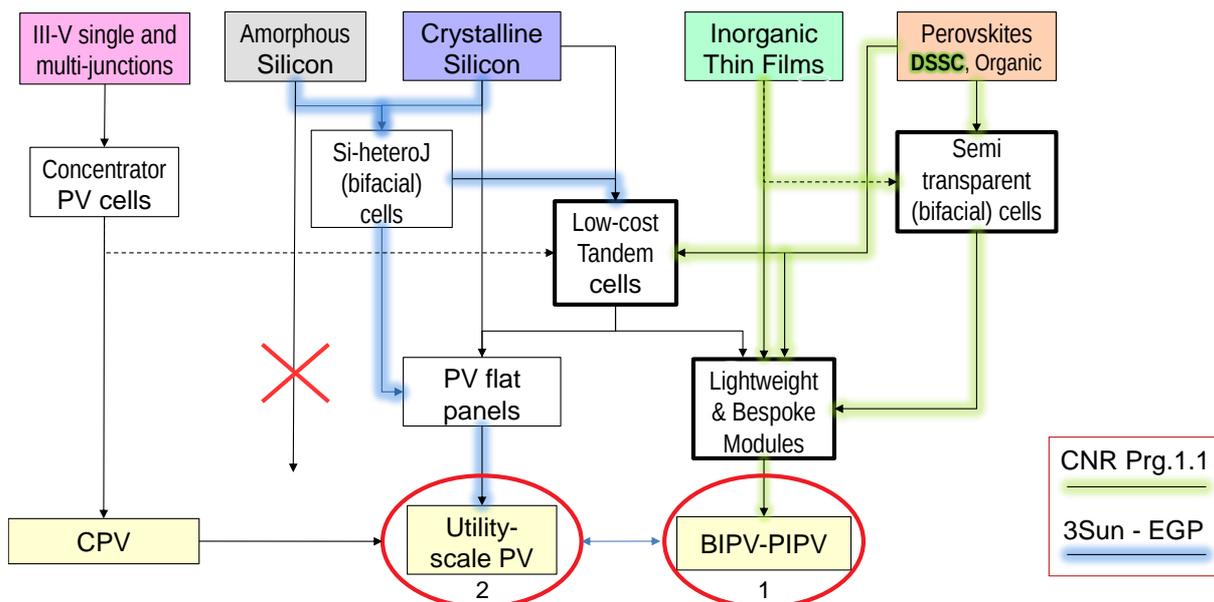
Questo progetto è complementare all'attività svolta dall'ENEA all'interno della stessa area tematica (1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza). Non vi sono sovrapposizioni poiché sia gli obiettivi che le tecnologie sviluppate nei due progetti sono chiaramente diversi, come indicato nell'accordo di coordinamento.

Si prevede che questo progetto avrà un impatto importante in termini di follow-up progettuale in partnership con gli stakeholder industriali dei settori manifatturiero e fotovoltaico che hanno già espresso il loro interesse a sfruttare i risultati di questa attività di ricerca e innovazione. Sono inoltre previste sinergie con il progetto PON "BEST4U" guidato da Enel Green Power (EGP) il cui obiettivo chiave è lo sviluppo di una nuova generazione di celle tandem ad alta efficienza basate sulla tecnologia cSi-HJT, commercializzata da EGP.

Lo schema seguente illustra l'ambito tecnologico in cui è collocato questo progetto e le relazioni con le principali attività industriali attualmente in corso. Le linee evidenziate in verde rappresentano i percorsi tecnologici a cui le linee di attività (LA) di questo progetto contribuiscono. Le linee evidenziate in azzurro sono invece i percorsi tecnologici seguiti dalla principale filiera industriale che opera attualmente in Italia nel settore fotovoltaico, quella che fa capo ad ENEL Green Power/3Sun, che ha recentemente rilanciato la presenza dell'industria italiana nella parte alta della filiera con la produzione di celle solari ad etero-giunzione (HJT) di Silicio.

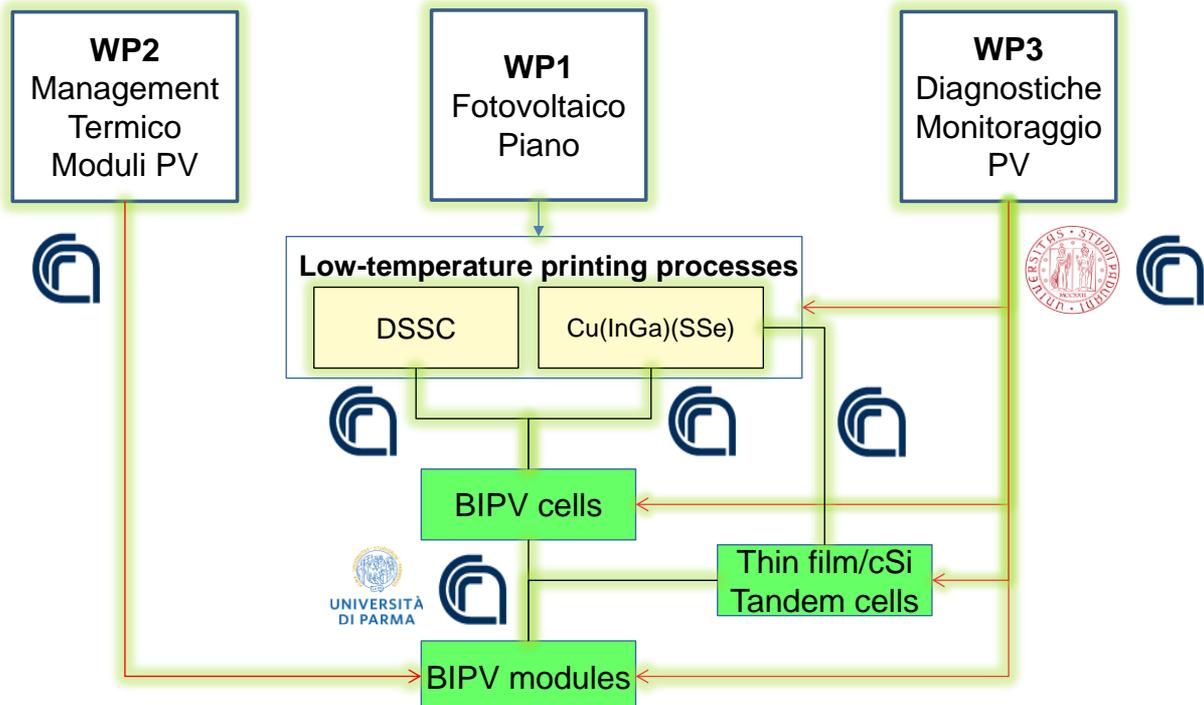
Il punto di contatto fra i due percorsi è costituito dalla task tecnologica di sviluppo di celle tandem (in futuro a multipla giunzione) in grado di superare il limite fisico di efficienza raggiungibile dall'attuale tecnologia (~29%). In base alle roadmap delle principali aziende che operano attualmente sul mercato fotovoltaico globale, la tecnologia delle celle a multipla giunzione ottenute integrando celle a film sottile (a "wide gap") a una delle attuali celle commerciali a base di Silicio, sarà in produzione prima del 2030 con efficienze di conversione fotovoltaica superiori al 30%.

## Solar Cells ► Applications



Lo schema seguente rappresenta invece la struttura logica di questo progetto imperniata sulle attività del WP1, dove vengono sviluppate le tecnologie innovative per la realizzazione di celle a film sottile destinate all'integrazione in dispositivi tandem. L'obiettivo è quello di sviluppare processi che siano compatibili con quello usato industrialmente per la produzione di celle al Silicio ad etero-giunzione sia dal punto di vista tecnologico che economico.

## Struttura Logica del Progetto



Il WP2 e il WP3 costituiscono invece delle attività di supporto orientate alla caratterizzazione di materiali e dispositivi realizzati (WP3) e allo studio della dissipazione termica nei dispositivi a multipla giunzione ottenuti mediante i processi sviluppati in questo progetto.

### 2) Stato di avanzamento al Mese 12

Al mese 12 sono attive 2 linee di ricerca (LA1.2 ed LA1.7), 2 si sono appena concluse (LA1.1 ed LA1.6) e 6 stanno per partire (LA1.4, LA1.5, LA1.8, LA1.10, LA1.12, LA3.1).

### 3) Dettagli attività svolte nel periodo M7-M12: LA1.1 Sviluppo di inchiostri per deposizione inkjet di film sottili con buona trasparenza (CNR ISTECH / Dip. DSCTM, Resp. Alessandra Sanson)

#### i. Premessa

Terminato lo studio della formulazione e produzione di inchiostri adatti alla realizzazione di foto-anodi per celle solari DSSCs tramite inkjet nel primo semestre, l'attività è stata focalizzata sulla stampa di tali elettrodi e la loro caratterizzazione. Molto importante per un efficiente impiego della tecnologia DSSCs nel BIPV risulta essere il grado di trasparenza raggiungibile da questi dispositivi. Per soddisfare tale requisito risulta fondamentale l'ottimizzazione di tutti i parametri del processo di stampa inkjet in quanto, sono loro a determinare poi le proprietà dei relativi film ottenuti.

A tal proposito, l'attività di ISTECH è stata principalmente focalizzata sulla produzione di foto-anodi tramite inkjet omogenei e con buon grado di trasparenza. L'inchiostro FV\_1, formulato e caratterizzato in precedenza (WP1 LA1.1 M1-6) è stato utilizzato per realizzare film/patterns trasparenti su substrati conduttivi (FTO) ricoperti da blocking layer (BL). Per raggiungere tale obiettivo sono stati dapprima individuati ed ottimizzati i parametri della testina inkjet per ottenere gocce omogenee e ben orientate,

poi sono stati valutati alcuni importanti parametri di processo (pattern, temperatura del substrato, ecc.) ed infine è stato definito il trattamento termico di consolidamento del film.

I foto-anodi così ottenuti sono stati completamente caratterizzati sia dal punto di vista morfologico che ottico per valutarne l'omogeneità e la trasparenza.

## ii. Obiettivi

Scopo dell'attività è stata la produzione e caratterizzazione di foto-anodi per celle DSSCs preparati tramite inkjet con buona area superficiale, ridotto spessore e buon grado di trasparenza. I principali obiettivi dell'attività sono elencati in dettaglio di seguito:

- Ottimizzazione dei parametri della testina inkjet, dei parametri di processo e definizione del miglior trattamento di asciugatura e sinterizzazione dei film/pattern di TiO<sub>2</sub> preparati;
- Deposizione di film sottili su substrato FTO/BL tramite inkjet ed inchiostro FV\_1;

Caratterizzazione morfologica, microstrutturale ed ottica (trasparenza) dei foto-anodi ottenuti.

## iii. Risultati conseguiti

Nell'ambito di questa attività sono stati conseguiti con successo i seguenti risultati:

- È stato definito un protocollo di produzione tramite inkjet di foto-anodi a base di TiO<sub>2</sub> su FTO e strato denso di TiO<sub>2</sub> (blocking layer, BL) con ridotto spessore e buon grado di trasparenza. Tale protocollo è stato ottimizzato sulla base delle caratteristiche tecniche della testina MD-K-140 in possesso di ISTEK e installata sulla macchina multitesta XCEL della ditta Aurel. Inizialmente sono stati ottimizzati i parametri della testina (frequenza = 1036 HZ, Voltaggio = 230 V, durata impulso = 110 μs, Holding pressure = -12 mbar) per ottenere all'uscita dell'ugello un getto di inchiostro, FV\_1, continuo, privo di gocce satellite e con buona direzionalità.
- Sono stati studiati e realizzati due tipologie di patterns adatti alla produzione di un film omogeneo come risultato della coalescenza di righe affiancate. Dopo aver definito questi, è stato possibile individuare a quale temperatura del substrato depositare l'inchiostro (85°C), le migliori condizioni di essiccazione del film (backing con hot plate a 90°C) ed il line pitch (110 μm) per ottenere film di buona qualità e spessore sottile. Infine, i film così ottenuti sono stati consolidati via trattamento termico di sinterizzazione utilizzando un ciclo termico formato da vari steps, eseguiti lentamente (120°C/h) fino ad una temperatura massima di 450°C per 30 minuti; le deposizioni conservano le loro proprietà e sono ben adese al substrato FTO/BL.
- I film prodotti sono stati ampiamente caratterizzati tramite misure profilometriche, microscopio elettronico ed analisi ottiche in trasmittanza. I risultati mostrano film con spessore medio di 5 μm, che comparato allo spessore tipico (9 μm) di un film DSSC realizzato per serigrafia, corrisponde ad una riduzione di circa il 44%. Al microscopio elettronico si osservano aree con porosità distribuita omogeneamente e dimensioni dei pori che variano in un range compreso tra 40 e 400 nm circa idonei per un fotoanodo per DSSC. Infine, i foto-anodi prodotti tramite inkjet risultano essere più trasparenti (T% = 39%) di quelli preparati tramite serigrafia (T% = 29%).

## iv. Descrizione delle procedure, della sperimentazione e dei risultati



I materiali utilizzati, le procedure ed i risultati conseguiti nella produzione di foto-anodi a base di TiO<sub>2</sub> tramite inkjet omogenei, a ridotto spessore e buona trasparenza sono stati ampiamente descritti nel deliverable D1.1.D e D1.1.E.

#### **v. Confronto con i risultati attesi**

Le attività svolte hanno permesso di produrre foto-anodi a base di TiO<sub>2</sub> tramite inkjet con buona area superficiale, ridotto spessore e buon grado di trasparenza. I risultati risultano in linea con quanto atteso sebbene l'omogeneità dei film debba essere migliorata per assicurare migliori uniformità di deposizione. Scopo della prossima annualità sarà implementare ulteriormente la qualità del film (in termini di spessore e uniformità per raggiungere valori superiori di trasparenza).

#### **vi. Criticità**

L'ottimizzazione del processo di stampa e il successivo film prodotto risultano dipendere, nel caso di questa tecnica, fortemente dall'interazione con il substrato e dalla qualità superficiale dello stesso. Nella prossima annualità verranno quindi esaminati in maggior dettaglio queste caratteristiche per raggiungere una migliore uniformità dello strato depositato.

#### **vii. Eventuali scostamenti rilevanti e aggiustamenti**

I film ottenuti risultano avere inferiore spessore e maggior trasparenza rispetto a quanto ottenuto per serigrafia. Tuttavia necessitano di un ulteriore processo di ottimizzazione per migliorare l'uniformità soprattutto in vista della realizzazione di aree maggiori. Le attività compiute hanno comunque messo in evidenza quali siano i principali parametri che influenzano la deposizione che verranno presi in considerazione nel proseguo del progetto.

#### **viii. Deliverables**

Sono stati prodotti i seguenti deliverables:

**D.1.1.D.** Protocollo di produzione di foto-anodi costituiti da vetro FTO e film sottili di TiO<sub>2</sub> omogenei e con un buon grado di trasparenza;

**D.1.1.E.** Report sulle proprietà di tali elettrodi.

#### **ix. Conclusioni**

Le attività di questo semestre hanno permesso di realizzare inchiostri ben dispersi e stabili con le caratteristiche reologiche adatte al processo di stampa inkjet.

Lo studio dei parametri di deposizione, dei possibili pattern depositabili e dell'interazione con il substrato (bagnabilità) hanno permesso la realizzazione di film di spessore ridotto rispetto a quanto realizzato comunemente per serigrafia e con aumentata trasparenza.

Le attività future saranno incentrate all'ottimizzazione della omogeneità della deposizione che permetta (assieme ad una eventuale ulteriore diminuzione dello spessore) di aumentare ulteriormente la trasparenza del film anche in previsione di deposizioni su aree maggiori. Le stesse saranno anche valutate sulla base delle performance funzionali dei film in cella.



#### 4) Dettagli attività svolte nel periodo M7-M12: LA1.6 Sintesi a bassa temperatura di semiconduttori inorganici per celle solari a film sottile (CNR IMEM / Dip. DIITET, Resp. Davide Delmonte)

##### i. Premessa

I processi industriali attualmente impiegati per la produzione di celle solari a film sottile a base di calcogenuri sono basate su tecniche di deposizione da vuoto come lo sputtering o la coevaporazione. Queste tecnologie hanno consentito di raggiungere efficienze vicine al 24% ma sono costose sia dal punto di vista degli investimenti iniziali che da quello dei costi energetici.

Nanosolar è stata la prima azienda ad introdurre su scala industriale un processo basato sulla stampa di inchiostri contenenti i precursori dei calcogenuri da depositare sotto forma di film sottile. Quel primo tentativo non ha avuto successo sia per motivi economici che tecnologici, tuttavia quel fallimento non ha dimostrato l'impraticabilità di approcci basati su tecniche a stampa ma ha messo in evidenza gli aspetti critici da risolvere per non incorrere nelle stesse barriere tecnologiche che Nanosolar non ha potuto superare.

Questa LA è dedicata al primo step tecnologico per la realizzazione di un inchiostro a base di calcogenuri a "wide gap", cioè adatti all'accoppiamento con il Silicio per la realizzazione di celle tandem.

Il primo step consiste nella sintesi del materiale sotto forma di polveri con la necessaria composizione e granulometria. La tecnica utilizzata è di tipo mecanochimico e richiede molta meno energia rispetto alle tecniche utilizzate per la sintesi dello stesso materiale sotto forma di bulk.

La sintesi di target di calcogenuri fotovoltaici tipo  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (CIGSSe) da destinare alla deposizione di film sottili mediante tecniche da vuoto come lo sputtering, viene solitamente eseguita tramite tecniche da fuso tipo Czochralski Bridgman o Hot Isostatic Pressing (HIP), partendo dai singoli elementi con un grado di purezza di almeno 4N.

In questa prima fase del progetto, le proprietà del materiale sintetizzato sotto forma di polveri, vengono verificate ricavando dalle polveri, mediante pressatura e successivo sintering, dei target adatti alla deposizione via Pulsed Electron Deposition (PED), cioè la tecnica da vuoto standard, utilizzata nei laboratori del CNR per realizzare celle a film sottile a base di calcogenuri con efficienze confrontabili con quelle ottenute industrialmente.

In questo modo è possibile fare un primo benchmark verificando che la qualità delle polveri di CIGS sia tale da consentire la realizzazione, mediante il processo standard, di celle fotovoltaiche con le stesse proprietà delle celle ottenute con target di grado industriale.

##### ii. Obiettivi

1. Standardizzazione del metodo di sintesi per la produzione di grandi quantità del prodotto desiderato in fase pura
2. Produzione di un target compatibile per deposizioni con tecniche da vuoto (LT-PED, PLD, sputtering)
3. Prove di deposizione a film sottile via LT-PED per raffronto con i "parent compound" convenzionali già studiati

### iii. Risultati conseguiti

E' stato ottimizzato il processo di sintesi per via meccanochimica (MC) della serie di calcogenuri  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ . Il Processo MC è stato condotto utilizzando il mulino planetario a sfere Pulverisette 7 Classic Line distribuito da Fritsch GmbH. Il sistema è costituito da 2 giare in agata poste in doppia rotazione combinata (un moto di rivoluzione e uno di rotazione assiale più frequente). Questi moti combinati conferiscono energia cinetica ad opportune sfere di agata, poste all'interno delle giare; per effetto dell'urto, dello scivolamento e della frizione delle sfere contro le polveri del precursore è possibile indurre innalzamenti locali di temperatura fino a 10000 K; la località dello scambio garantisce che la temperatura del sistema si mantenga prossima a quella ambientale ( $T_{\text{max}} 50^\circ\text{C}$ ). Questa quantità di energia straordinaria è in grado di attivare la reazione allo stato di plasma.

La serie di reazioni che ha determinato l'ottenimento di una fase pura calcopiritica è:



dove  $x$  e  $y = 0, 0.5, 1$ .

Le sintesi sono state condotte senza l'uso di solventi (dry-milling). Lo studio approfondito dei parametri MC (velocità rotazione (rpm); ball-to-powder ratio (BPR) e durata) ha permesso di individuare le condizioni ottimali di sintesi per ciascuno. L'allungamento dei tempi fino a 6h ha permesso di ottenere fino a 4 g di prodotto per processo. Per il composto CIS è stato realizzato un target da 1 pollice perfettamente sinterizzato con un processo a due step: uno step di densificazione a 25 tons/inch<sup>2</sup> di 1.5 h e un annealing termico in forno convenzionale per 18 ore a 135°C. Sono stati intrapresi studi preliminari di deposizione del film MC tramite LT-PED.

### iv. Descrizione delle procedure, della sperimentazione e dei risultati

Il nuovo step di processo sviluppato in questa linea di attività consiste nella sintesi allo stato solido per via meccanochimica (MC) di calcogenuri mediante attrezzature apposite, quali ad esempio i mulini planetari a sfere. Questi duttili e potenti sistemi di macinazione garantiscono, oltre alla possibilità di avere un elevato controllo sul raffinamento delle polveri, di attuare vere e proprie reazioni allo stato solido sfruttando l'energia meccanica trasferita dalle sfere al precursore chimico utilizzato attraverso diverse modalità. La tecnica MC è estremamente versatile e sfrutta la termodinamica di non equilibrio, con lo scambio locale di elevatissime energie (corrispondenti a 10000 K) per innescare reazioni allo stato plasmatico tra gli elementi costituenti la miscela dei reagenti.

Il sistema di funzionamento di un mulino planetario a sfere ad alta energia è raffigurato in Figura 1.

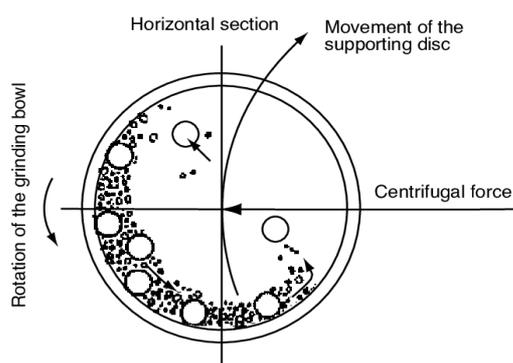


Figura 1. Pittogramma illustrativo del meccanismo di funzionamento di un mulino planetario a sfere.

La macinazione avviene per effetto di due moti combinati tra loro: (1) un moto primario di rivoluzione della giara posta in posizione planetaria rispetto all'asse di rotazione dell'albero motore (che definisce il "Sole", ovvero il centro del sistema planetario) (2) un moto secondario più frequente di rotazione della giara attorno al suo asse di simmetria in verso opposto rispetto a quello primario. La combinazione di questi due moti genera meccanismi di urto tra le sfere, tra sfere e parete della giara che causano il trasferimento dell'energia meccanica per mezzo di processi di impulsi quasi-elastici, slittamento/strofinamento e scivolamento delle sfere contro la polvere del precursore. Per effetto di questo, soltanto nell'istante dell'impatto, la quantità di energia trasferita localmente è in grado di generare un Magma/Plasma estremamente reattivo, dribblando i concetti termodinamici di energia libera di Gibbs e calore latente, ed indurre reazioni allo stato ionico, favorendo la formazione di composti complessi anche qualora essi siano sfavoriti dalla termodinamica di equilibrio.

Il processo MC è controllato da diversi parametri intrinseci ed estrinseci. I principali sono:

1. La velocità di rotazione del motore che può essere variata a seconda del mulino a disposizione - da 10 a 800 rpm nel caso del Planetary Ball Milling Machine Pulverisette 7 Classic Line.
2. Il volume della giara (45 ml) ed il tipo di materiale con cui sono fatte giare e palline - SiO<sub>2</sub> agata (dura) e zirconia (molto dura). Il grado di durezza da utilizzare dipende dalla durezza dei reagenti e del prodotto che si vuole ottenere.
3. La dimensione delle palline utilizzate - 10/5 mm di diametro. Più è grande la pallina più sarà l'energia scambiata per singolo urto, tuttavia peggiore sarà l'omogeneità morfologica della polvere (distribuzione della dimensione grano più ampia).
4. Il rapporto in massa tra il numero di palle utilizzate per la macinazione e la quantità di precursore (ball-to-powder ratio, BPR). Parametro che determina la densità e la tipologia di urti che si verranno a creare e quindi il quantitativo di energia scambiata per unità di tempo.
5. L'uso di solventi e mezzi liquidi durante il processo. Solitamente la presenza di liquido favorisce l'uniformità di trattamento della polvere ma riduce l'energia scambiata fungendo da termalizzatore verso il freddo del processo.
6. Il tipo di ambiente atmosferico (ossidante, riducente, ambientale o inerte)
7. La durata della sintesi
8. La presenza di pause durante il processo di macinazione.

Nel nostro caso, per la sintesi MC, si è deciso di lavorare con giare e palle di 10 mm in agata (durezza sufficiente per i calcogenuri) in condizioni di atmosfera controllata (N<sub>2</sub>). Le palline grandi favoriscono una maggiore resa di reazione per grandi quantitativi di reagenti e consentono di ridurre il tempo del processo. Inoltre è stato deciso di utilizzare un'energia di processo compresa tra 400 e 650 rpm e un BPR compreso tra 10 e 50, tempi inferiori alle 12 ore ed infine assenza di liquidi e pause di processo per evitare riduzione dell'energia termica incamerata nelle giare per effetto di urti e strofinamento/scivolamento delle stesse.

Allo scopo di realizzare gli obiettivi prefissati abbiamo studiato alcune delle seguenti reazioni MC:



dove  $x = 0, 0.5, 1$  e  $y = 0, 0.5, 1$ .

Questa classe di sostituzioni consente di tunare la band gap del materiale passando dall'eV ai 2.5 eV a seconda del mix cationico ed anionico scelto: (i) a parità di cationi i solfuri hanno band gap più elevata

dei seleniuri e a parità di anione i composti ricchi in Ga hanno band gap più alta di quelli ricchi in In. Gli estremi dell'intervallo sono quindi  $\text{CuInSe}_2$ , che ha band gap ottica di 1.04 eV ([https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00089-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00089-1)) e  $\text{CuGaS}_2$ , che ha band gap invece di 2.43 eV (B. Tell, J.L. Shay, H.M. Kasper, Phys. Rev. B 4 (1971) 2463-2471.). Tutti i valori intermedi possono essere ottenuti in principio con l'opportuno mix di cationico In/Ga e anionico S/Se .

#### v. Confronto con i risultati attesi

I risultati ottenuto sono andati anche oltre le previsioni iniziali soprattutto per quanto riguarda il controllo e la riproducibilità del processo di sintesi. Il processo è già ora adatto alla dimostrazione in ambiente industriale

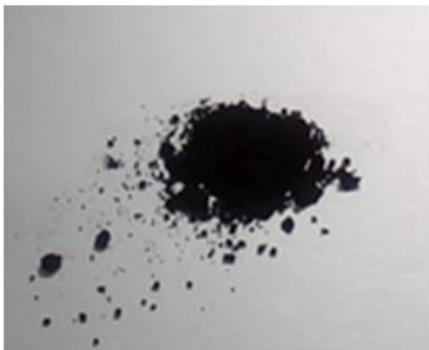
#### vi. Criticità

Nessuna

#### vii. Eventuali scostamenti rilevanti e aggiustamenti

Nessuno

#### viii. Deliverables



1) Poveri di CIGSS mediante meccano-sintesi con caratteristiche di composizione, purezza e granulometria controllata (prototipo). DISPONIBILE

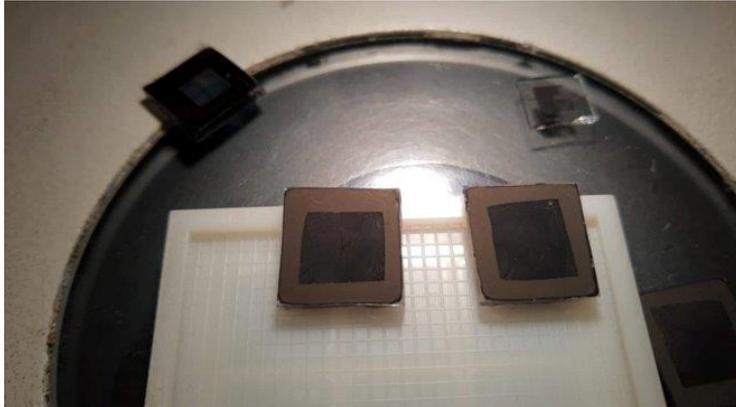


2) Target di CIGSS con diversi rapporti (In/Ga e S/Se) di 1" e 2" di diametro ad alta densità; confronto con target commerciali (prototipo). DISPONIBILE

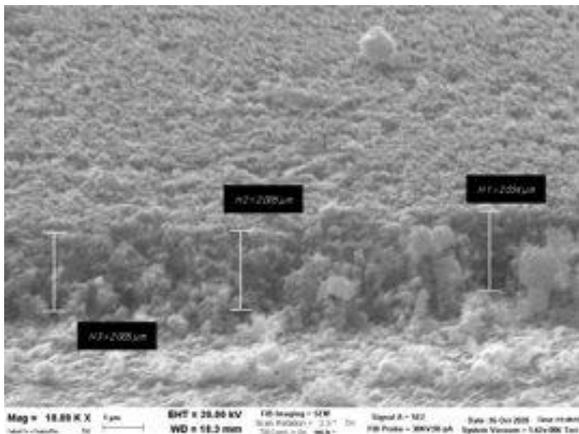
#### ix. Conclusioni

La MC si è dimostrata una tecnica estremamente efficace, pulita e low-cost per sintetizzare semiconduttori a base S/Se d'interesse per il fotovoltaico a film sottile, garantendo riproducibilità e scalabilità. Lo step di processo è stato sistematizzato e validato in laboratorio sia dal punto di vista della sua integrabilità nel processo standard preesistente sia dal punto di vista della controllabilità, la della ripetibilità e della qualità dei risultati.

## 5) Risultati preliminari LA1.7: Celle a film sottile depositate a partire da polveri di semiconduttori inorganici (CNR IMEM / Dip. DIITET)



Standardizzato un "4-step process", a basso costo, per la deposizione di film di CIS/FTO(Mo) via vernice, su cui è già stata perfezionata la successiva deposizione del buffer-layer di CdS.



spessore  $2\ \mu\text{m}$  - perfetta omogeneità e lucidità superficiale/ rugosità contenuta a 20-50 nm

In corso l'ottimizzazione delle proprietà ottiche ed elettriche