

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 1

Tema – 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Durata: 36 mesi

Semestre n. 1 – Periodo attività: 01/01/2019 – 30/06/2019

ABSTRACT ATTIVITA' SEMESTRALE:

Il progetto ha la finalità di sviluppare celle solari ad alta efficienza, materiali innovativi per applicazioni fotovoltaiche (FV), architetture di dispositivo e sistemi FV da utilizzare per l'integrazione in edilizia o in altri contesti particolari. Le attività sono organizzate in due Work Package, il WP1 –Studio e sviluppo di materiali innovativi per applicazioni fotovoltaiche e WP2 – Fotovoltaico Piano.

Per quanto riguarda il WP1, sono state avviate le attività di sviluppo sperimentale di celle solari innovative a base di perovskite. Tali celle sono realizzate con uno strato assorbitore in perovskite posto tra uno strato trasportatore selettivo per le lacune (HTM) e uno strato trasportatore selettivo per gli elettroni (ETM). Il contatto frontale delle celle è realizzato con un ossido trasparente e conduttore depositato sul substrato di vetro, mentre il contatto posteriore è realizzato tipicamente in oro. Nel primo semestre sono state avviate sperimentazioni che riguardano tutti gli strati di cui si compone il dispositivo fotovoltaico.

Per quanto riguarda l'ETM sono in corso attività sullo sviluppo di film a base di ossido di stagno (SnO_2). L' SnO_2 appare essere molto promettente per l'applicazione considerata grazie alle sue proprietà optoelettroniche e alla possibilità di realizzare film di SnO_2 a bassa temperatura. Sono stati depositati per spin coating film di ossido di stagno e di composti, questi ultimi realizzati abbinando l' SnO_2 con lo ZnO o con l' In_2O_3 (realizzando così $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$ oppure $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$), partendo da una dispersione colloidale acquosa di SnO_2 , in cui sono eventualmente aggiunte le nanoparticelle degli altri ossidi. Tali film sono stati caratterizzati mediante misure di spettrofotometria ottica, fotoluminescenza e utilizzando la tecnica Dynamic Light Scattering (DSC) per essere poi testati in dispositivi FV a perovskite.

Per quanto riguarda lo strato assorbitore sono continuati gli studi, già iniziati nello scorso triennio della ricerca di sistema, sullo sviluppo di film di perovskite con formulazioni chimiche utili all'applicazione FV. Infatti modificando la composizione chimica delle perovskite ad alogenuri metallici tipo ABX_3 (con A catione monovalente, B catione bivalente, X ione alogeno) si possono modificare le caratteristiche fisiche e l'energy gap del materiale che viene realizzato. In particolare, la combinazione di cationi al sito A può avere un evidente effetto sulla stabilità termica del materiale e, in minima parte, anche sulla gap della perovskite, mentre la scelta degli alogeni al sito X ha un effetto molto più marcato sulla gap e sulla stabilità sotto illuminazione. Sono stati combinati 3 cationi monovalenti, metilammonio, formamidinio e cesio, ed è stato individuato il giusto rapporto tra iodio e bromo per aggiustare opportunamente la gap dell'assorbitore. In questo modo sono stati realizzati film di perovskite del tipo $(\text{Cs}_{0.06}\text{FA}_{0.78}\text{MA}_{0.16})\text{Pb}(\text{Br}_{0.17}\text{I}_{0.83})_3$ caratterizzati da una energia di gap maggiormente idonea per l'applicazione nelle celle tandem e più stabili nel tempo. Sempre nell'ottica di migliorare la stabilità termica e all'umidità delle celle è stata testata una strategia che consiste nell'aggiunta di un additivo, lo ioduro di piombo, alla soluzione dei precursori utilizzata per la deposizione della perovskite. La caratterizzazione dei film ottenuti ha evidenziato una buona qualità della perovskite ed anche i test preliminari sui dispositivi sembrano mostrare una riduzione dei fenomeni che deteriorano le prestazioni delle celle (migrazione ionica, modifica della composizione della perovskite, etc). Per quanto riguarda gli HTM sono in fase di sviluppo polimeri alternativi a quelli attualmente in uso capaci di migliorare sia la stabilità che le proprietà di trasporto per l'applicazione considerata.

Accanto all'architettura di cella in perovskite di tipo n-i-p già sviluppata nel precedente triennio, è stato intrapreso uno studio su celle di tipo p-i-n, ottenute invertendo l'ordine di realizzazione dei differenti strati del dispositivo a partire dal substrato di vetro, in quanto tale struttura presenta migliori potenzialità in termini di prestazioni e di stabilità. Tale sperimentazione è stata avviata utilizzando l'ossido di nichel come possibile strato trasportatore di lacune di tipo inorganico.

Sono stati, poi, avviati studi teorici ab initio di materiali per ETL e HTL in combinazione con perovskite a singolo catione del tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, utilizzando metodologie Density Functional Theory, DFT. Nella prima fase sono state caratterizzate le proprietà di bulk e di superficie di SnO_2 , In_2O_3 e ZnO , materiali considerati per lo sviluppo sperimentale di ETL, così da poter mettere in relazione studi teorici e sperimentali.

Per quanto riguarda il WP2, sono state avviate attività sullo sviluppo di celle tandem perovskite/silicio, kesterite/silicio e sullo sviluppo di tecniche di deposizione della perovskite su larga area per la realizzazione di moduli FV che possono essere adatti all'integrazione negli edifici (BIPV). L'attività sullo sviluppo di celle tandem prevede anche una sperimentazione su differenti materiali e architetture per la cella a eterogiunzione di silicio (SHJ) da utilizzare come componente bottom per la stessa tandem.

La cella solare SHJ è realizzata a partire da un wafer di silicio cristallino (c-Si) sulle cui superfici vengono depositati dapprima i film sottili a base di silicio che passivano le superfici stesse del wafer, poi gli strati trasportatori di carica e infine i film trasparenti e conduttori seguiti da uno strato metallico esteso o in forma di griglia a seconda delle differenti configurazioni di dispositivo.

Nel primo semestre la sperimentazione sulle celle in silicio ha previsto lo studio di trasportatori di lacune innovativi a base di ossido di molibdeno (MoO_x) e ossido di tungsteno (WO_x) e lo sviluppo di film sottili di ossido di silicio nanocristallino drogati di tipo n da utilizzare come strati finestra per i dispositivi. I differenti film sono stati caratterizzati elettricamente e otticamente ed è iniziato il loro test in dispositivi realizzati con wafer di c-Si tipo n. Sono continuati gli studi già intrapresi nello scorso triennio sulla testurizzazione di wafer di silicio con rimozione di materiale a secco (dry etching) ottenuta mediante tecnica del Reactive Ion Etching (RIE) con miscele a base di gas fluorurati. Lo studio di una tecnica di dry etching, rispetto alle procedure wet, presenta numerosi vantaggi: rimozione di quantità controllate di materiale, attacco su un solo lato del wafer, basso impatto ambientale ed infine caratteristiche di semplicità realizzativa e, al contempo, di economicità del processo complessivo, fattori che la rendono interessante per applicazioni industriali. Sono state studiate le condizioni di processo per ottenere la giusta morfologia su wafer di c-Si di tipo n. I wafer testurizzati sono stati caratterizzati mediante misure di riflettanza e microscopia a scansione elettronica (SEM).

La sperimentazione sullo sviluppo di celle tandem perovskite/silicio prevede due possibili schemi di connessione tra le celle componenti: l'accoppiamento meccanico tra il dispositivo in silicio e la cella in perovskite realizzata su substrato di vetro e terminata con un contatto semitrasparente e la crescita diretta della componente frontale in perovskite su quella in silicio (cella tandem in configurazione monolitica). Nel primo semestre si è lavorato all'ottimizzazione dello schema di accoppiamento meccanico tra la cella in Si e quella in perovskite e sono stati realizzati vari prototipi di cella tandem, misurando efficienze di circa il 25% su alcuni dispositivi (nello scorso triennio l'efficienza massima misurata era stata pari al 24%).

La sperimentazione sullo sviluppo di celle tandem kesterite/silicio è focalizzata, per la prima annualità del programma di ricerca, sullo studio del contatto intermedio tra la cella frontale in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) e quella posteriore in silicio per realizzare celle tandem monolitiche CZTS/Si. Per tale contatto sulla cella in silicio è stato previsto di depositare un film di ZnO seguito da ossido di stagno drogato fluoro (FTO) e MoS_2 ($\text{ZnO}/\text{FTO}/\text{MoS}_2$), oppure un film di ossido di indio e stagno (ITO) seguito sempre da FTO e MoS_2 ($\text{ITO}/\text{FTO}/\text{MoS}_2$). Sono stati effettuati degli esperimenti preliminari per caratterizzare proprietà ottiche e chimiche del bilayer ITO/FTO al fine di valutare la trasparenza del contatto, un suo eventuale degrado durante i successivi processi per la fabbricazione dei dispositivi e il suo ruolo come barriera contro l'interdiffusione degli elementi (in particolare del sodio) dagli strati superiori verso la bottom-cell.

E' stata avviata un'attività sperimentale sullo sviluppo di tecniche di deposizione di film di perovskite potenzialmente scalabili sulla larga area con l'obiettivo di realizzare dei moduli prototipali per tale tecnologia FV. Si è avviato lo studio della tecnica Slot Die per la deposizione di film di $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ su area $10 \times 10 \text{cm}^2$, utilizzando la metodologia cosiddetta "double-step", dove lo strato di perovskite viene preparato mediante reazione chimica tra ioduro di piombo (PbI_2) e ioduro di metilammonio (MAI) depositi sequenzialmente. Questa metodologia ha il vantaggio di garantire buone proprietà dello strato di perovskite anche quando esso sia realizzato in aria, senza l'utilizzo di glove box. I film di perovskite sono stati caratterizzati ed, in particolare, sono state utilizzate tecniche microscopiche quali SEM e STEM per valutare la morfologia e la crescita dei grani cristallini dello strato di perovskite al fine di definire le migliori condizioni per la crescita dei materiali.

L'attività di diffusione è stata avviata, partecipando ad alcune conferenze internazionali e convegni nazionali sui temi oggetto del piano realizzativo e partecipando ad un meeting della IEA relativamente alle attività del task che si occupa del tema dell'integrazione del fotovoltaico negli edifici (BIPV). Sono stati inoltre preparati alcuni abstract per la conferenza europea del fotovoltaico in programma per il mese di settembre 2019 che vede una significativa partecipazione di ricercatori ENEA anche all'interno del comitato organizzativo.

ATTIVITA' SVOLTE	
AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE, RISULTATI CONSEGUITI E RICADUTE SUL SETTORE PRODUTTIVO
ENEA	<p>Le attività svolte da ENEA riguardano lo sviluppo di celle solari con assorbitori a base di perovskite, di celle tandem perovskite/silicio e kesterite/silicio e lo studio di materiali e architetture di dispositivo per la cella bottom a eterogiunzione di silicio. Tali attività possono promuovere in maniera significativa lo sviluppo di dispositivi ad alta efficienza con possibili ripercussioni positive sul settore produttivo nazionale. ENEA è impegnata in una ricerca sullo sviluppo di materiali per il trasporto selettivo delle cariche per celle solari in perovskite e a eterogiunzione di silicio. In particolare film a base di SnO_2 sono stati realizzati e caratterizzati per essere testati come trasportatori di elettroni per celle a perovskite, mentre le proprietà di film di MoO_x e WO_x sono state studiate in vista di una loro applicazione come trasportatori di lacune in celle a eterogiunzione di silicio. ENEA è responsabile dell'attività di realizzazione di celle tandem kesterite/silicio e perovskite/silicio, quest'ultima sperimentazione è svolta in stretta collaborazione con l'Università di Tor Vergata. Per entrambe le tipologie di celle tandem si è studiata la giunzione di ricombinazione che collega le due celle componenti, mentre nel caso della cella tandem perovskite/silicio connessa meccanicamente si è lavorato all'ottimizzazione dello schema di accoppiamento meccanico tra la cella in Si e quella in perovskite, ottenendo diversi prototipi di cella con efficienze dell'ordine del 25%. ENEA è inoltre responsabile delle attività di diffusione dei risultati della ricerca.</p>
Università di Roma Tor Vergata – Dipartimento di Ingegneria Elettronica	<p>L'Università di Tor Vergata è impegnata sullo sviluppo di celle e moduli a base di perovskite con possibili ricadute nel settore produttivo nazionale che potrà giovare di una tecnologia emergente, utilizzabile sia per applicazioni utility-scale che nel BIPV. In particolare Tor Vergata sta studiando film di perovskite con formulazioni chimiche che rendano il materiale stabile ai trattamenti termici e all'umidità e caratterizzati da proprietà ottiche per un ottimale utilizzo in celle tandem in combinazione col silicio. I film assorbitori sviluppati sono stati utilizzati per realizzare celle semitrasparenti da combinare con le celle in silicio per ottenere celle tandem connesse meccanicamente e per studiare varie architetture di dispositivo con l'obiettivo di migliorarne le prestazioni. Inoltre l'Università sta sviluppando la tecnica Slot-Die per scalare la tecnologia di realizzazione dei film di perovskite con l'obiettivo di realizzare dei moduli FV prototipali.</p>

<p>Università di Torino – Dipartimento di Chimica</p>	<p>L'Università di Torino lavora alla sintesi di polimeri che possano essere utilizzati come strati trasportatori di lacune in alternativa a quelli attualmente in uso per celle a perovskite con l'obiettivo di migliorarne le prestazioni e la stabilità. L'approccio del primo anno è quello di valutare polimeri di tipo triarilamminico, in grado di essere sostanzialmente trasparenti e di essere quindi utilizzati in celle di tipo n-i-p e p-i-n, nonché in celle di tipo tandem. I polimeri vengono preparati e caratterizzati per essere poi testati in dispositivi FV dall'unità operativa di Tor Vergata.</p>
<p>Università di Napoli "Federico II" – Dipartimento di Fisica</p>	<p>L'Università di Napoli ha avviato uno studio teorico ab initio di materiali proposti quali strati trasportatori di elettroni e lacune in combinazione con la perovskite del tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Metodologie basate su principi-primi nell'ambito della teoria del funzionale della densità (DFT) allo stato dell'arte sono state applicate per determinare le proprietà strutturali ed elettroniche di sistemi a base di ossidi di tipo n e di tipo p. Questi studi possono far comprendere meglio quanto le proprietà di bulk dei materiali e le interfacce tra i vari strati limitino le prestazioni ottenibili dai dispositivi FV, contribuendo allo sviluppo della tecnologia proposta.</p>