

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. 2 – Periodo attività: 01/07/2019 – 31/12/2019

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.

Il WP1 è principalmente focalizzato sullo sviluppo di celle solari innovative a base di perovskite. Nel secondo semestre sono continuate le attività che riguardano tutte gli strati di cui si compone il dispositivo fotovoltaico, strato assorbitore in perovskite, strato trasportatore selettivo per le lacune (HTM) e strato trasportatore selettivo per gli elettroni (ETM), valutando anche differenti materiali per i contatti, frontale e posteriore.

Per quanto riguarda lo sviluppo dello strato trasportatore di elettroni è stato testato nei dispositivi il funzionamento di differenti ETM: ossido di stagno (SnO_2) e composti ottenuti abbinando l' SnO_2 con lo ZnO o con l' In_2O_3 (realizzando così $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$ oppure $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$). Le celle solari sono state realizzate con perovskite a singolo catione del tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ utilizzando differenti film di ossido trasparente e conduttore (TCO), quali ossido di stagno drogato con fluoro (FTO) di tipo commerciale, ossido di stagno drogato con indio (ITO) o ossido di zinco drogato con alluminio (AZO), questi ultimi entrambi depositati per sputtering, per valutare eventuali influenze di essi sullo studio sperimentale condotto. I dispositivi FV sono stati caratterizzati, misurando le caratteristiche elettriche (J-V) e l'efficienza quantica esterna (EQE). Le celle solari con le migliori prestazioni sono state quelle depositate su film di ITO con $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ come ETM, che hanno raggiunto un'efficienza di conversione fotovoltaica del 16,4%. Utilizzando, invece, il composto $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$ come ETM si è osservata la scomparsa quasi totale dei fenomeni di isteresi spesso presenti nelle curve J-V dei dispositivi fotovoltaici a base di perovskite. Sono stati, anche, eseguiti studi teorici per mettere in relazione le proprietà di bulk e di superficie di SnO_2 , In_2O_3 e ZnO con i risultati sperimentali ottenuti. Dal confronto dei livelli di energia assoluti della banda di conduzione (CB) degli ossidi e della perovskite a singolo catione risulta che solo SnO_2 ha le proprietà elettroniche necessarie ad un'efficiente estrazione degli elettroni dalla perovskite. Per quanto riguarda In_2O_3 e ZnO invece la posizione della CB non consente un passaggio di carica conveniente tra assorbitore e ossido. Questo risultato suggerisce come l'impiego di questi ultimi in abbinamento all' SnO_2 agisca sulle caratteristiche morfologico-strutturali, migliorando così solo in modo indiretto le prestazioni complessive del dispositivo. Per quanto riguarda lo sviluppo dello strato assorbitore in perovskite, sono state realizzate celle semi-trasparenti con efficienze fino al 12%, utilizzando una perovskite a cationi e alogenuri misti del tipo $(\text{Cs}_{0.06}\text{FA}_{0.78}\text{MA}_{0.16})\text{Pb}(\text{Br}_{0.17}\text{I}_{0.83})_3$ caratterizzata da una gap ottica di 1,64 eV e un contatto semitrasparente posteriore ottenuto con PTAA seguito da un film di ITO.

Nell'ottica di valutare strategie nel processo di deposizione dei film di perovskite che consentano di migliorare la stabilità delle celle realizzate con tali assorbitori, è stato riscontrato che il drogaggio con potassio della perovskite, ottenuto aggiungendo ioduro di potassio (KI) alla miscela dei precursori, comporta la soppressione dei fenomeni di isteresi nelle curve caratteristiche J-V e determina una migliore

stabilità delle prestazioni delle celle solari quando sottoposte a stress da umidità e temperatura. Ciò è stato attribuito alla struttura della perovskite ottenuta quando l'additivo KI è utilizzato nella miscela dei precursori, che risulta essere caratterizzata da grani cristallini più compatti e quindi meno sensibili a fenomeni di degrado chimico rispetto alla perovskite standard.

E' stata, inoltre, studiata la configurazione di cella di tipo p-i-n, utilizzando un materiale inorganico, l'ossido di nichel, come strato trasportatore per le lacune. Ottimizzando gli spessori e la composizione del materiale attivo, è stato possibile raggiungere efficienze superiori al 15%, con ulteriori margini di miglioramento.

Per quanto riguarda gli HTM sono stati analizzati i potenziali vantaggi del polimero P3HT quando utilizzato come HTM in sostituzione del costoso ed instabile spiro-OMeTAD, mettendo in luce le sue migliori proprietà di stabilità termica e come esse siano correlate al peso molecolare e alla regio-regolarità del polimero. Inoltre sono stati sintetizzati nuovi polimeri da utilizzare per il trasporto delle lacune; in particolare sono state proposte politriarilammine e polimeri "dopant-free", valutando le caratteristiche strutturali utili a migliorare l'efficienza fotovoltaica delle celle solari a perovskite. Sono stati sintetizzati sei differenti polimeri basati sul nucleo fenotiazinico, alchilato sull'azoto eterociclico e accoppiato con aniline variamente sostituite, per valutare gli effetti dei sostituenti sul dispositivo. I polimeri sono stati caratterizzati e saranno nella fase successiva del progetto utilizzati in celle solari a perovskite per valutarne gli effetti sulle prestazioni fotovoltaiche delle stesse celle.

Accanto agli studi sperimentali sono, poi, continuati studi teorici ab initio di materiali da considerare come HTL. Sono stati studiati NiO e CuGaO₂, sia nella loro struttura ideale, sia in presenza di difetti quali le vacanze intrinseche di Ni e Cu, rispettivamente. Inoltre, per l'NiO sono stati anche studiati difetti sostituzionali con Li e con Ag, proposti da recenti studi sperimentali. Dall'analisi dei risultati ottenuti sul posizionamento relativo delle bande di valenza rispetto a quelle della perovskite, risulta che i materiali con le caratteristiche desiderate sono l'ossido di nichel di tipo p (con vacanze di Ni) e l'NiO con droganti, ad esclusione del caso in cui il Li si trova in una posizione lontana dalla superficie.

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.

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 SHJ è realizzata a partire da un wafer di silicio cristallino 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 secondo semestre la sperimentazione sulle celle SHJ ha previsto il test di trasportatori di lacune innovativi a base di ossido di molibdeno (MoO_x) e ossido di tungsteno (WO_x) e di film sottili di ossido di silicio nanocristallino drogati di tipo n da utilizzare come strati finestra per i dispositivi. Utilizzando film di MoO_x come emitter posteriore di celle SHJ fabbricate su wafer flat di tipo n con contatto frontale per gli elettroni ottenuto con uno strato drogato di tipo n di ossido di silicio nanocristallino è stata misurata un'efficienza di conversione pari a 17,2%. Questo risultato è stato ottenuto usando uno schema semplificato per la parte posteriore del dispositivo dove il trasportatore di lacune (MoO_x) è stato posto in diretto contatto con il metallo (Ag) senza utilizzare nessun TCO tra i due strati. Le celle SHJ realizzate passivando le superfici del wafer con film di a-SiO_x:H e utilizzando film di WO_x come emitter frontale del dispositivo hanno mostrato basse efficienze di conversione, a causa probabilmente della presenza di uno strato di WO_x poco ossidato all'interfaccia con l'a-SiO_x:H.

E' continuato lo sviluppo dei processi di testurizzazione di wafer di silicio di tipo n mediante tecnica Reactive Ion Etching (RIE), con lo scopo di incrementare la quantità di luce in ingresso al dispositivo in silicio. Il lavoro svolto ha consentito di ottenere una forte riduzione della riflessione ottica delle superfici fino al 3,5%, preservando dal punto di vista elettronico la qualità iniziale del wafer (assenza di danneggiamento durante il processo RIE). La morfologia del texturing, costituita da cavità a forma di "U" con dimensioni medie di circa 1 μm, profondità massima di 300 nm ed un'ampia curvatura alla base,

appaiono essere promettenti per ottenere un ricoprimento conformale negli step successivi di deposizione dello strato passivante.

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, quest'ultima 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).

Per quanto riguarda le celle tandem perovskite/Si connesse meccanicamente, i dispositivi sono stati fabbricati connettendo celle ad eterogiunzione di silicio, realizzate con wafer testurizzati di c-Si, e celle a perovskite con architettura di tipo n-i-p, dove l'ETL è stato ottenuto con uno strato compatto e uno mesoporoso di TiO_2 , un film di PTAA è stato utilizzato come HTM e lo strato assorbitore è costituito da perovskite a cationi e alogenuri misti. Aggiustando il processo di sputtering del TCO per evitare di danneggiare l'HTM e grazie all'ottimizzazione della cella in perovskite, per la quale sono stati utilizzati dei flakes di grafene per migliorare le proprietà di trasporto dell'ETL, è stata misurata un'efficienza massima di conversione FV del 26,3% su un'area pari a $1,43 \text{ cm}^2$.

Per quanto riguarda la cella tandem monolitica, sono stati realizzati prototipi di dispositivo con la cella in perovskite a struttura p-i-n depositata su una cella SHJ realizzata a partire da wafer flat di c-Si di tipo n. Per la cella in silicio è stata considerata l'architettura di dispositivo con emitter posteriore costituito da un film di ossido di molibdeno, mentre la giunzione tunnel tra le celle componenti il dispositivo tandem è stata realizzata con film sottili nanocristallini di ossido di silicio drogati. Le celle così realizzate hanno mostrato una tensione di circuito aperto (Voc) di 1,7 V, pari quindi alla somma delle tensioni delle singole celle componenti, sebbene le curve J-V hanno evidenziato delle S-shape probabilmente dovute a problemi all'interfaccia ETL/TCO frontale. Sono state programmate attività sperimentali per risolvere le problematiche riscontrate.

Lo sviluppo di celle tandem kesterite/silicio ha avuto lo scopo di studiare il contatto intermedio tra la cella frontale in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) e quella posteriore in silicio. 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 (ZnO/FTO/MoS_2), oppure un film di ossido di indio e stagno seguito sempre da FTO e MoS_2 (ITO/FTO/MoS_2). Utilizzando lo ZnO si è evidenziato, mediante misure di Glow-discharge optical emission spectroscopy (GDOES), un problema di diffusione dello Zn nel silicio. L'ITO ha consentito di evitare tale problematica, ma in questo caso si è riscontrata una scarsa adesione della cella frontale in CZTS quando cresciuta su wafer di c-Si flat. L'adesione della cella in CZTS è migliorata quando essa è stata cresciuta su wafer testurizzati, dove però si è evidenziata la formazione di fasi spurie che vengono inglobate nella cella top, determinando effetti negativi sul fill factor (FF) dei dispositivi. Il miglior risultato è stato ottenuto al momento col trilayer ZnO/FTO/MoS_2 col quale è stata ottenuta una cella tandem CZTS/Si con efficienza di conversione del 3,5%.

L'attività sullo sviluppo di moduli in perovskite ha visto, nel secondo semestre, la realizzazione dei primi prototipi. Film di perovskite del tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ depositati con tecnica Slot Die su area $10 \times 10 \text{ cm}^2$ sono stati utilizzati per la realizzazione di moduli FV. Grazie alla buona qualità ottenuta per lo strato in perovskite e lavorando al processo di realizzazione dei moduli, è stata raggiunta un'efficienza di conversione di 12,5% per un modulo a perovskite con area attiva di 47 cm^2 e rapporto di apertura dell'86,7%.

L'attività di diffusione è continuata, partecipando ad alcune conferenze internazionali e convegni nazionali sui temi oggetto del piano realizzativo e curando la stesura di lavori scientifici sottomessi a rivista o inseriti in proceeding di conferenza. Cospicua è stata la partecipazione alla conferenza fotovoltaica Europea (EU PVSEC- Marsiglia settembre 2019), dove sono stati discussi svariati aspetti del FV, compresi i temi oggetto del piano realizzativo. Tale conferenza vede alcuni ricercatori ENEA all'interno del comitato organizzativo ed ha ospitato l'evento "Photovoltaics | Forms | Landscapes" organizzato da ENEA, ETA Florence e WIP Munich con il supporto del Joint Research Center - JRC . Infine si è promossa attivamente l'iniziativa sulla

creazione di una rete italiana della ricerca fotovoltaica, che ha avuto due momenti di confronto importante in altrettanti meeting focalizzati uno sulla utility scale e il secondo sul tema dell'integrazione del fotovoltaico negli edifici. Questa iniziativa nasce con lo scopo di aumentare l'impatto della ricerca nel settore FV, favorendo la collaborazione tra gruppi di ricerca nazionali ed uno stretto contatto di questi con il settore produttivo.

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 ha svolto attività di ricerca sullo sviluppo di materiali per il trasporto selettivo delle cariche per celle solari in perovskite e per celle solari a eterogiunzione di silicio. In particolare film a base di SnO₂ sono stati testati come trasportatori di elettroni per celle a perovskite, mentre film di MoO_x e WO_x sono stati inseriti con la funzione di trasportatori di lacune in celle SHJ. ENEA è responsabile dell'attività di realizzazione di celle tandem kesterite/silicio, utilizzando in particolare il CZTS come assorbitore della cella frontale, 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. Sono stati realizzati diversi prototipi di cella tandem CZTS/Si, misurando un'efficienza del 3,5%, mentre per la tandem perovskite/silicio è stata ottenuta un'efficienza massima del 26,3%. 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. 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. L'Università ha, ad esempio, studiato celle a base di perovskite con architettura p-i-n, raggiungendo efficienze superiori al 15% ed ha valutato i vantaggi dell'utilizzo di P3HT come strato trasportatore di lacune. Inoltre l'Università ha sviluppato la tecnica Slot-Die per scalare la tecnologia di realizzazione dei film di perovskite ed ha realizzato moduli prototipali che hanno raggiunto un'efficienza di conversione pari a 12,5% con area attiva di 47 cm².</p>
Università di Torino – Dipartimento di Chimica	<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 è quello di valutare politriarilammine e polimeri "dopant-free" in grado di essere sostanzialmente trasparenti e di essere quindi utilizzati in celle FV. I polimeri vengono caratterizzati e i più promettenti vengono forniti ai partner di progetto per essere testati nei dispositivi.</p>
Università di Napoli "Federico II" – Dipartimento di	<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 CH₃NH₃PbI₃. Gli studi condotti hanno consentito di correlare le proprietà morfologico-strutturali dei materiali ai risultati sperimentali ottenuti nello sviluppo di strati ETM a</p>

Fisica	base di ossido di stagno. Per gli HTM sono stati studiati alcuni materiali, NiO e CuGaO ₂ , come possibili candidati per i dispositivi FV.
--------	---