
Tecnologie fotovoltaiche innovative per ridurre il costo dell'elettricità

Cosimo Gerardi

Enel Green Power, Ricerca e Sviluppo - Tecnologia Fotovoltaica - 3SUN - Catania

Il costo per Watt delle celle solari si è ridotto così velocemente negli anni, che i costi di fabbricazione dei moduli fotovoltaici incidono poco sui costi totali di un impianto fotovoltaico: sono i costi di installazione e gestione e quelli dei materiali di base che determinano principalmente il costo per la produzione di elettricità. L'aumento di efficienza e l'energia prodotta dall'impianto costituiscono oggi le leve più importanti per la riduzione dei costi complessivi.

La tecnologia dei moduli fotovoltaici si è evoluta nella direzione di massimizzare l'efficienza di conversione e l'energia prodotta in media da un impianto fotovoltaico cercando di ottimizzare la raccolta di luce e ridurre le perdite. In questo lavoro discuteremo dello stato dell'arte della tecnologia fotovoltaica per impiego terrestre che è in gran parte basata sul silicio, il secondo elemento più abbondante sulla terra, e delle prospettive di sviluppo futuro che puntano a superare i limiti imposti dalle caratteristiche dei materiali.

Introduzione

Negli ultimi anni il fotovoltaico ha dimostrato di avere un ruolo centrale nella transizione verso le fonti di energia rinnovabile e per la riduzione dell'emissione di CO₂. Considerando i trend di crescita, la sostenibilità del fotovoltaico è migliorata notevolmente grazie ai progressi tecnologici, che hanno permesso di ridurre la quantità di materiale utilizzato e avere una miglior resa manifatturiera.

Questo articolo riporta una rassegna dello stato della tecnologia fotovoltaica, prevalentemente basata sul silicio cristallino e multicristallino, e che vede la Cina in prima fila con più del 90% della produzione mondiale. Le tecnologie più diffuse utilizzano una architettura di dispositivo e processi proposti negli anni '80 e portati al massimo livello di ottimizzazione in termini di prestazioni e costi negli ultimi anni. Mostreremo che alcune recenti soluzioni, come i moduli bifacciali, possono fare aumentare significativamente le prestazioni in termini di energia prodotta dai moduli al silicio. Inoltre descriveremo la tecnologia a eterogiunzione, che è in fase di industrializzazione ed espansione in questo periodo e che potrebbe dare all'Europa la possibilità di diventare leader nel settore del fotovoltaico. Infine, si discuterà delle future evoluzioni tecnologiche

Watt picco (Wp)

Il Watt picco (Wp) rappresenta l'unità di misura della potenza teorica massima erogabile da un generatore elettrico (modulo fotovoltaico) o viceversa la potenza teorica massima assorbibile da un carico elettrico.

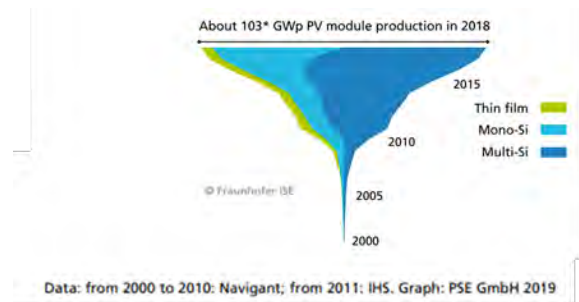
basate su nuove architetture e nuovi materiali, che nei prossimi anni permetteranno di aumentare notevolmente l'efficienza delle celle solari per applicazioni terrestri.

Il Mercato del fotovoltaico

Il mercato mondiale della tecnologia dei moduli, o pannelli, fotovoltaici è dominato dalla tecnologia che si basa sul silicio multicristallino¹ e monocristallino. Quest'ultimo sta guadagnando terreno grazie alla più alta efficienza raggiunta dalle celle solari, riuscendo a compensare quasi del tutto il costo maggiore di produzione del wafer di silicio monocristallino. La tecnologia più diffusa si basa sull'utilizzo delle fette di silicio cristallino e ha una quota di mercato vicina al 95%, le tecnologie a film sottile hanno quote significativamente più basse, si tratta prevalentemente di moduli al tellururo di cadmio (CdTe) o moduli al seleniuro di rame indio e gallio ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$) noto con l'acronimo CIGS. I moduli a film sottile raggiungono efficienze minori e hanno il problema della tossicità del cadmio o della poca disponibilità di indio che è un elemento raro. Inoltre, il film sottile richiede anche l'utilizzo di materiali, come vetro, incapsulante e materiali per l'interconnessione, molto specifici e non standardizzabili, rendendo difficile abbassare i costi complessivi di produzione.

Nel 2018 i moduli di silicio cristallino hanno raggiunto efficienze fra 17% e 18%, con le tecnologie più performanti, che sono arrivate a oltre il 20% (per mercati di applicazioni ad alte prestazioni e costo più alto, cosiddetti *high-end*). In

¹Le celle solari al silicio cristallino sono realizzate con fette di silicio monocristallino (cristallo singolo di silicio) o multicristallino (policristallo). Il silicio multicristallino è essenzialmente silicio policristallino caratterizzato da grani di silicio orientati diversamente ma di piccole dimensioni.



Data: from 2000 to 2010: Navigant; from 2011: IHS. Graph: PSE GmbH 2019

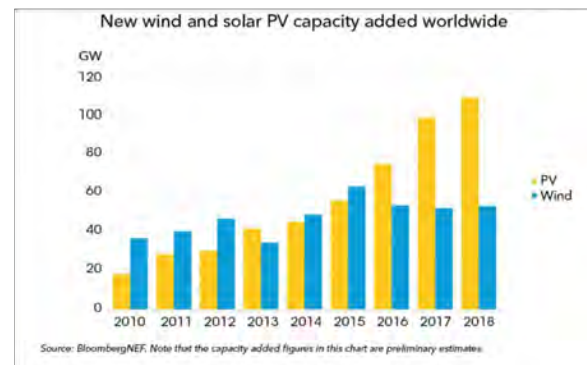


Figura 1: Pannello superiore. Quote di mercato delle tecnologie fotovoltaiche per applicazioni terrestri. (Fonte: Fraunhofer ISE 2019 [2], che ha stimato che nel 2018 sono stati prodotti intorno a 103 GWp. Pannello inferiore. Installazioni fotovoltaiche (PV) ed eoliche (Wind) per anno. Si tratta di dati pubblicati da Bloomberg New Energy Finance il 16 gennaio 2019. È evidente che il fotovoltaico è in forte crescita.

termini di capacità globale installata cumulata, nel 2018 si è superata la soglia dei 500 GWp e si prevede di arrivare a oltre 1 TWp entro il 2023 [1].

La produzione annuale di moduli supera i 100 GWp/anno [2]. Favorita dalla drastica riduzione dei prezzi, è ragionevole pensare che la domanda crescerà ancora in modo significativo negli anni successivi.

Il mercato sarà sempre più condizionato, non soltanto dal costo dei moduli, ma anche dalle migliori prestazioni e affidabilità dei moduli e dei sistemi, che contribuiranno ad abbassare il costo finale dell'energia, definito con il Costo Livellato dell'Energia (Levelized Cost of Energy, LCOE) [3].

Il valore LCOE, che si misura in \$ / MWh, rappresenta una stima economica del costo medio necessario per finanziare e mantenere un impianto di produzione energetica nel corso della sua vita utile, in rapporto alla quantità totale di energia

generata durante lo stesso intervallo di tempo².

Prospettive per un futuro con più fotovoltaico

Grazie alla grande riduzione dei costi, il fotovoltaico si è ormai ben affermato come un nuovo attore, molto importante, nella corsa al controllo del riscaldamento globale del nostro pianeta. Oggi, la tecnologia fotovoltaica rappresenta una delle opzioni più economiche per fornire elettricità e continua ad evolversi con grande enfasi sull'aumento della efficienza di conversione, che ha il maggior impatto sulla riduzione dei costi. I risultati delle attività di ricerca nel fotovoltaico mostrano che ci sono prospettive per aumentare ulteriormente l'efficienza delle celle solari, portando ad una ulteriore riduzione dei costi, a livelli impensabili fino a pochi anni fa. La spinta verso una maggiore efficienza di conversione deriva dal fatto che i costi di fabbricazione delle celle solari hanno un andamento di riduzione molto simile a quello osservato nella microelettronica, attraverso l'aumento dei volumi e l'avanzamento tecnologico del processo di fabbricazione.

Di contro, i costi degli altri componenti del modulo, come il vetro, il materiale polimerico incapsulante, le cornici di alluminio, i diodi di protezione e i materiali per l'interconnessione non beneficiano di questi vantaggi. L'aumento di efficienza della cella porta ad una diminuzione diretta di questi costi, meno trattabili, riducendone le quantità richieste. In sostanza, si può affermare che l'aumento dell'efficienza della cella è stato il fattore principale che ha portato alla riduzione dei costi dei moduli negli ultimi anni.

L'efficienza ha un impatto addirittura maggiore a livello di sistema a causa della riduzione del numero dei moduli, dei costi di logistica, di installazione, di manutenzione e dei costi associati all'estensione del terreno necessario per l'installazione dell'impianto.

L'aumento di efficienza caratterizzerà i trend futuri di mercato con la possibilità di raggiunge-

²Il costo livellato dell'energia costituisce quindi un valore di riferimento per il prezzo a cui vendere l'energia per unità di energia elettrica generata, al fine di avere un adeguato ritorno economico dei costi di finanziamento e manutenzione dell'impianto stesso durante il suo ciclo di vita.

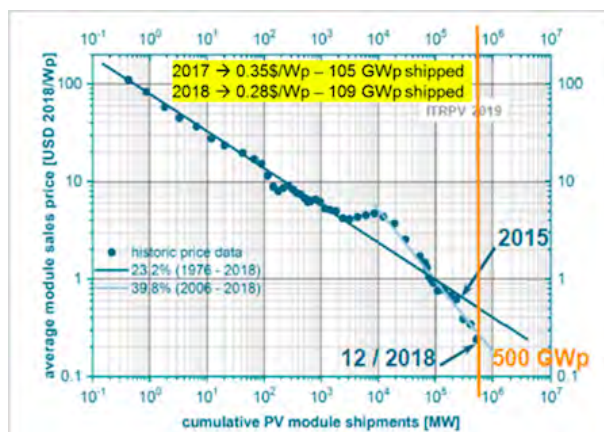


Figura 2: Andamento dei prezzi di vendita in dollari in funzione della quantità di moduli utilizzati in impianti fotovoltaici (Fonte: International Technology Roadmap of Photovoltaics 2019)[4].

re efficienze anche superiori al 30% nei prossimi anni, tramite l'implementazione di nuovi materiali e architetture di dispositivo, utilizzando un mix di tecnologie consolidate, come il silicio, e nuovi materiali. Tali materiali potranno aumentare la parte di spettro solare assorbita, grazie alle architetture a giunzione multipla. In esse diversi tipi di cella sensibili alle varie componenti spettrali potranno catturare gran parte dello spettro: dalle frequenze più alte come blu e verde, a quelle più basse come il rosso.

Verosimilmente, ciò comporterà l'apertura verso lo sviluppo di nuovi mercati come l'integrazione architettonica dei moduli fotovoltaici e l'utilizzo nel settore dei trasporti, perché l'aumento di efficienza porterà all'utilizzo ridotto di area e dispositivi più leggeri.

Nonostante il grande entusiasmo a livello mondiale per i progressi della tecnologia fotovoltaica e le grandi prospettive di sviluppo, l'industria fotovoltaica europea è purtroppo in crisi e lotta per la sopravvivenza. Al contrario l'industria asiatica, in particolar modo quella cinese, detiene oltre il 90% delle quote di mercato dei moduli fotovoltaici prodotti. L'industria europea e in particolare quella italiana (che guida la classifica delle fabbriche più importanti a livello europeo con il sito Enel Green Power di Catania) ha delle risorse molto importanti su cui fare affidamento, come la competenza tecnologica sviluppata da centri di ricerca e sviluppo tecnologico, e il know-how sviluppato dalla catena dell'industria

europea che è costituita da produttori di materiali e da costruttori di macchinari in grado di sviluppare linee di produzione automatizzate, digitalizzate e molto efficienti.

In quest'ambito, sviluppare linee industriali basate su processi innovativi con capacità produttive superiori a 1 GWp/anno³ è di fondamentale importanza per una significativa ripartenza dell'industria europea, accelerando lo sviluppo di dispositivi innovativi.

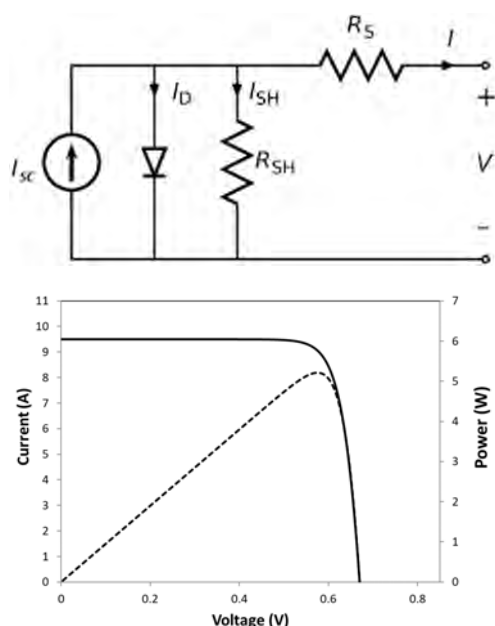


Figura 3: Pannello superiore: schema del circuito equivalente di una cella solare quando viene illuminata. Il generatore di corrente rappresenta la corrente generata dalla luce, il diodo rappresenta la giunzione, R_s è la resistenza serie che rappresenta essenzialmente le perdite ohmiche e R_{SH} è la resistenza di shunt che causa perdite di potenza in presenza di cammini alternativi (I_{SH}) per la corrente generata dalla luce. Pannello inferiore: corrente, cambiata di segno, linea continua, e potenza erogata dal circuito, linea tratteggiata, in funzione del voltaggio (caratteristica $I - V$).

³Per essere competitivi non basta l'innovazione che porta a dispositivi e processi produttivi più efficienti, è necessaria anche l'economia di scala. Per questo motivo è necessario che una fabbrica abbia una capacità produttiva di un certo volume per poter competere sul mercato. 1GWp/anno è un valore appropriato per poter competere con le fabbriche asiatiche.

Cella solare: breve descrizione dei principi di funzionamento

L'effetto fotovoltaico, che consiste nella generazione di una tensione quando un dispositivo viene esposto alla luce, fu scoperto da Becquerel nel 1839, in una giunzione formata fra un elettrodo e un elettrolita [5]. Da allora sono state fatte altre dimostrazioni, anche se il primo risultato sostanziale è stato dimostrato nel 1940 da Ohl in una giunzione p-n di silicio [6]. Ciò nonostante, le celle solari non destarono molto interesse se non a partire dal 1954, grazie ai lavori di Chapin [7] sul silicio mono cristallino e di Reynolds sul solfuro di cadmio [8].

Da allora, si sono realizzate celle solari con diversi materiali, utilizzando diverse architetture e vari tipi di materiali semiconduttori, inorganici, organici e ibridi organici-inorganici.

La cella solare convenzionale, tipicamente una giunzione $p - n$, o $p - i - n^4$, è caratterizzata da un materiale semiconduttore che assorbe la luce (assorbitore) con una singola banda di energia proibita (o *band-gap*), E_g . Quando la cella è esposta alla luce, i fotoni con energia inferiore a E_g non contribuiscono all'output della cella⁵. Un fotone con energia maggiore di E_g genera una carica elettrica, e l'energia in eccesso rispetto a E_g viene dissipata come calore. Per ricavare l'efficienza di conversione ideale, si deve considerare la struttura a bande del semiconduttore utilizzato. Si assume che la cella solare abbia caratteristica I-V di diodo ideale, con il circuito ideale rappresentato in Figura 3.

La corrente caratteristica del dispositivo rappresentato dal circuito in figura è data da:

$$I = I_d - I_{sc} = I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{kT} \right) \right] - I_{sc} , \quad (1)$$

dove I_d è la corrente che scorre attraverso il diodo, I_{sc} la corrente di corto circuito che corrisponde alla corrente delle cariche generate dalla luce e I_0 è la corrente di saturazione del diodo. La carica dell'elettrone è q , k è la costante di Boltzmann, T è la temperatura assoluta. La potenza

⁴Con p, n si indica il tipo di drogaggio accettore o donatore, rispettivamente, con i si indica lo stato intrinseco, non drogato, del semiconduttore)

⁵Trascurando considerazioni relative all'assorbimento assistito dai fononi e dall'influenza dei livelli eccitonici.

Fill factor

Il Fill Factor (o Fattore di Riempimento) è il rapporto fra l'area del rettangolo massimo (data dal prodotto $I_m V_m$) inscrivibile nella curva $I - V$ e l'area del rettangolo minimo che circonda la curva $I - V$ (area data dal prodotto $I_{SC} V_{oc}$). Poiché la caratteristica $I - V$ è curva, tale rapporto è sempre < 1 . Esso si avvicina tanto più ad 1, quanto più è squadrata la curva caratteristica.

Air Mass Coefficient

AM1.5G è il coefficiente di massa d'aria (air mass coefficient). Il coefficiente definisce la lunghezza del cammino della luce attraverso l'atmosfera terrestre. È espresso come rapporto relativo alla lunghezza del cammino ottico ad un angolo definito rispetto allo zenith. AM1.5 si riferisce al rapporto del cammino a circa 42° rispetto allo zenith, e viene preso come riferimento globale per il fotovoltaico terrestre (G: global).

in uscita dalla cella solare è data da:

$$P(V) = IV = I_0 V \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_{sc} V \quad (2)$$

La condizione di massima potenza si ottiene uguagliando a zero la derivata prima di $P(V)$. Si può dimostrare che la potenza massima si ottiene nel modo seguente:

$$P_m = I_m V_m = F_F I_{SC} V_{oc} \quad (3)$$

con

$$P_m \sim I_{SC} \left[V_{oc} - \frac{kT}{q} \ln\left(1 - \frac{q}{kT} V_m\right) - \frac{kT}{q} \right] \quad (4)$$

e

$$F_F = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (5)$$

dove V_m e I_m sono la massima corrente e massima tensione. La tensione di circuito aperto V_{oc} si ottiene ponendo a zero la corrente I nella equazione (1), F_F è il **fill factor**.

Spingersi verso il limite... e oltre

Le celle solari assorbono la luce del Sole facendo passare gli elettroni dalla banda di valenza del semiconduttore alla banda di conduzione, o nei livelli presenti nel *band-gap*, da dove la maggior parte di essi viene estratta come corrente elettrica fra i terminali della cella. Alcuni di questi elettroni eccitati dalla luce, comunque ritornano allo stato fondamentale prima di essere estratti, in altre parole si ricombinano.

La massima efficienza di conversione energetica si ottiene quando tutta la ricombinazione avviene in modo inverso a quello dell'assorbimento, vale a dire tramite ricombinazione radiativa, per cui gli elettroni ritornano in banda di valenza. Negli anni '60 Shockley e Queisser (S-Q), utilizzando il principio di bilancio dettagliato, determinarono i limiti radiativi nei confronti della efficienza di conversione energetica [9].

S-Q elaborarono la teoria immaginando una cella solare ideale al buio e all'equilibrio termico. Tale cella in condizioni ideali assorbe tutta la luce incidente, in questo caso data dalla radiazione di corpo nero a temperatura ambiente. Tramite il principio del bilancio dettagliato, la cella deve anche emettere tale radiazione. Poiché la cella è al buio, la sorgente dei fotoni emessi con energia maggiore di E_g viene fornita dalla transizione in banda di valenza dei portatori di carica che si trovano in banda di conduzione. Molti fotoni emessi in questo modo vengono riassorbiti dalla cella prima di poter essere estratti come corrente fra gli elettrodi.

Integrando il numero di fotoni nella radiazione di corpo nero emessa nell'intervallo di energia al di sopra di E_g , si può ricavare il tasso di ricombinazione radiativa totale nel dispositivo all'equilibrio termico. Una tensione V applicata a una cella solare farà aumentare in modo esponenziale il prodotto delle concentrazioni dei portatori di carica nella regione di giunzione, con esponente dato da qV/kT .

S-Q fecero l'assunzione che, in una cella solare ideale, tale incremento esponenziale avviene in tutto il volume della cella.

Quindi, in condizioni ideali, il tasso di ricombinazione radiativa, che dipende dal prodotto delle concentrazioni dei portatori, aumenta dello stesso fattore.

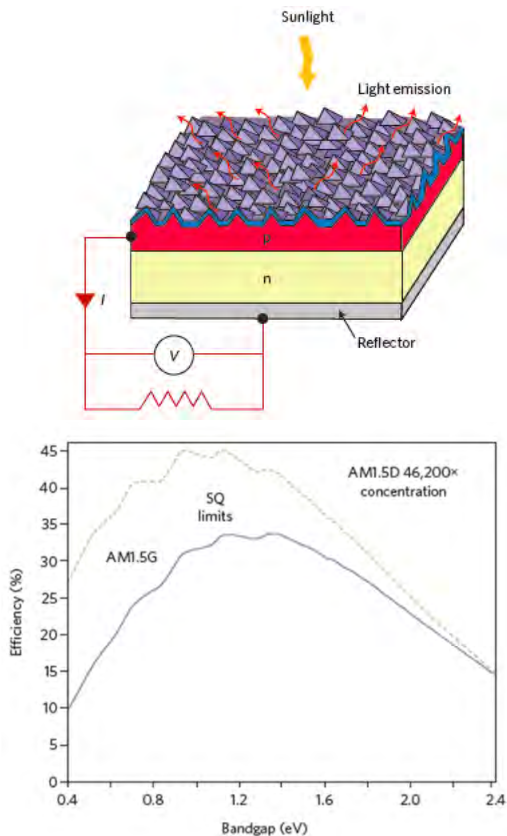


Figura 4: Pannello superiore: rappresentazione del principio del bilancio dettagliato fra luce emessa ed assorbita, al buio e in equilibrio termico in una cella solare. Shockley e Queisser utilizzarono tale bilancio per calcolare il limite teorico di efficienza per un dato materiale [9]. Pannello inferiore: efficienze teoriche per celle solari. Limiti di S-Q per lo spettro solare AM1.5G e in condizioni di forte concentrazione, ottenuta amplificando l'intensità della luce con lenti o specchi [10]. Per il silicio ($E_g=1.15$ eV) il limite teorico di efficienza in condizioni AM1.5G è di 29.5%.

Facendo un bilancio che coinvolge elettroni e fotoni ad ogni valore di tensione, si può dedurre la curva corrente-tensione (I-V) di una cella solare ideale esposta al sole. Ciò permette di calcolare l'efficienza limite teorica della cella. Oggi, alcune tecnologie fotovoltaiche sono così progredite che le loro prestazioni tendono ad avvicinarsi ai cosiddetti limiti radiativi.

La teoria S-Q fu originariamente formulata considerando E_g come solo parametro indipendente, assumendo che la risposta della cella si annullasse bruscamente appena sotto il valore di E_g . Più correttamente la teoria dovrebbe tener conto dell'energia di soglia E_t a cui si verifica la condizione di forte assorbimento. Infatti, a causa

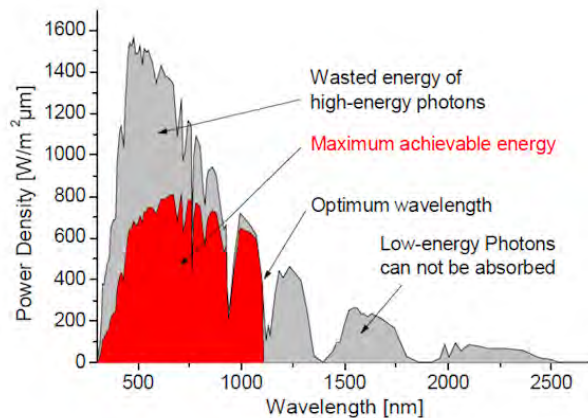


Figura 5: Perdite spettrali in una cella solare. La figura mostra la massima energia raggiungibile rispetto allo spettro solare AM1.5G.

della presenza dei livelli eccitonici, l'assorbimento avviene in realtà ad energie minori di E_g per la maggior parte dei semiconduttori. Nella tabella presentata in Fig. 6 sono riportate le efficienze record ottenute in laboratorio per i vari tipi di materiali [10].

Le Tecnologie fotovoltaiche per impiego terrestre

Le tecnologie fotovoltaiche per impiego terrestre si dividono essenzialmente in due gruppi. Al primo gruppo appartengono le principali (*mainstream*) tecnologie che dominano il mercato mondiale. Queste si basano sull'assemblaggio di celle solari ottenute processando fette (*wafer*) di silicio cristallino, policristallino o multicristallino. Oggi la tecnologia industriale si sta sempre più concentrando sull'utilizzo del silicio monocristallino. Le fette di silicio monocristallino sono ottenute con processi ad elevata temperatura, e si ricavano da un lingotto di silicio accresciuto da silicio fuso.

La tecnologia utilizzata per la realizzazione dei lingotti si definisce metodo Czochralski, o CZ [11]. Nel metodo CZ un seme cristallino viene immerso nel silicio fuso (ottenuto fondendo silicio policristallino a temperature superiori a 1420°C) con un'asta finché inizia a fondere. Il seme viene quindi sollevato dal fuso molto lentamente, mentre viene ruotato. Man mano che l'asta ruota, il diametro del lingotto cresce formando un cono iniziale. Il diametro viene aumentato

Material	Organization	η (%)	E _{th} (eV)
Si	Kaneka (Japan)	26.7	1.100
$\mu\text{c-Si:H}$	AIST (Japan)	11.9	1.320
a-Si:H	AIST (Japan)	10.2	1.758
GaAs	Alta (China-USA)	29.10	1.418
InP	NREL (USA)	24.20	1.321
GaInP	LG (S. Korea)	21.40	1.845
CIGS	SF (Japan)	23.35	1.088
CdTe	FSLR (USA)	22.10	1.321
CZTSSe	DG (S. Korea)	12.60	1.140
CZTSSe	IBM (US)	12.60	1.160
CZTS	UNSW (Australia)	11.00	1.490
Perovskite	KR (S. Korea)	24.20	1.574
OPV	SC/CSU (China)	15.60	1.42
Dye	Sharp (Japan)	11.90	1.507

Figura 6: Record ottenuti dalle migliori celle solari in laboratorio. η è l'efficienza di conversione. Nel caso del silicio il valore record è ottenuto su cella con dimensioni simili a quelle delle celle industriali. Negli altri casi le dimensioni sono inferiori e in alcuni casi (come Perovskite, CZTS, CdTe, GaInP) si tratta di celle di dimensioni molto piccole e non industrializzabili [10]. In tabella sono indicate le organizzazioni dei laboratori che hanno realizzato le celle record. E_{th} è l'energia di soglia che deve avere un fotone per essere assorbito ed è data dal band-gap a cui si deve sottrarre il livello di energia degli eccitoni.

fino a raggiungere il valore desiderato. La solidificazione progressiva all'interfaccia fra solido e liquido genera un unico monocristallo di grandi dimensioni a simmetria cilindrica. Una velocità di crescita tipica è dell'ordine di alcuni millimetri per minuto. Infine, la parte cilindrica con diametro costante viene accresciuta, controllando la temperatura e la velocità di sollevamento.

Le fette di silicio, con spessori di 150-200 μm , si ottengono affettando il lingotto, che da blocco a geometria cilindrica è stato trasformato in un mattone a forma di quasi parallelepipedo. Il taglio avviene quindi con un filo diamantato. Le fette assumono una forma quasi-quadrata o *pseudo-square*. Una volta processate per ottenere un diodo e gli elettrodi per estrarre le cariche, le celle solari vengono interconnesse in un modulo fotovoltaico. Generalmente, una cella ha dimensioni di 156.75 mm \times 156.75 mm, e per fare un modulo ne occorrono 60 o 72. In generale, comunque le dimensioni delle fette di silicio seguono un trend di aumento di dimensioni e tenderanno ad aumentare sempre più grazie al miglioramento del processo di crescita del silicio. Le celle sono interconnesse in stringhe e tipicamente sono collegate in serie.

Grazie al notevole miglioramento della qualità del silicio cristallino oggi è possibile ottenere

moduli con efficienze fra il 18% e il 19%, per i moduli monocristallini più comuni, e oltre il 20% per i prodotti *high-end*, ad elevate prestazioni.

Alcuni dei moduli al silicio cristallino oggi in commercio sono bifacciali, vale a dire, sono progettati per catturare anche una parte di luce solare (riflessa o diffusa dal terreno) attraverso la parte posteriore, contribuendo così ad aumentare la produzione media di energia di un impianto solare.

Il secondo gruppo di tecnologie fotovoltaiche comprende i moduli che si ottengono depositando il materiale fotovoltaico in forma di film sottile su vetro o altri materiali a basso costo, come plastica e acciaio. Tali tecnologie si basano su processi di deposizione a film sottile su grandi aree e quindi soggetti a problemi di uniformità ed omogeneità.

La disomogeneità condiziona fortemente le prestazioni dei moduli a film sottile, quando si scalano le dimensioni a valori di interesse commerciale. Per questo motivo hanno efficienze significativamente più basse dei moduli di silicio cristallino.

Si tratta comunque di materiali depositi a temperatura relativamente bassa e con spessori di pochi micron. Per il film sottile si effettua un tipo di interconnessione monolitica, ottenuta ef-

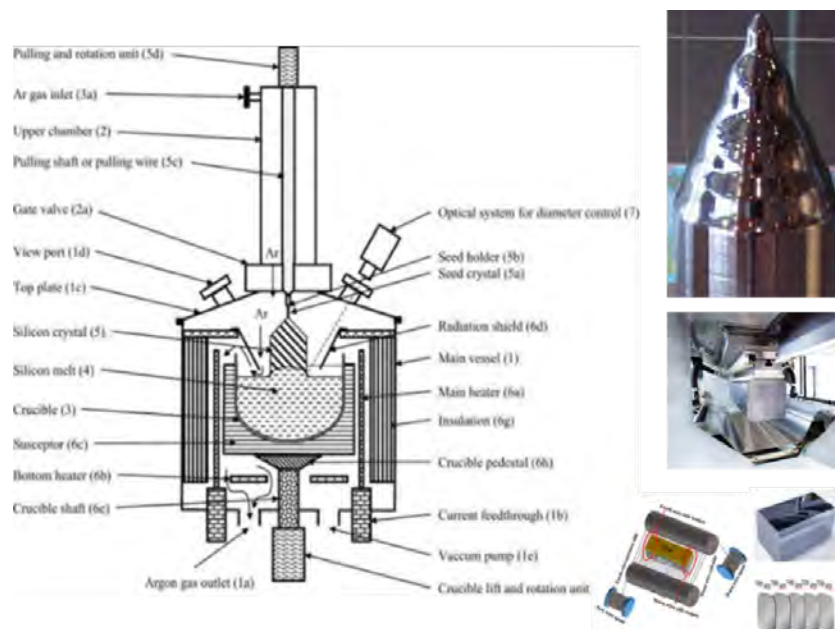


Figura 7: Sinistra) Apparato Czochralski per la crescita di monocristalli. (Centro) Parte finale di un cristallo di silicio cresciuto con tecnica CZ. (a) Sistema con filo diamantato utilizzato per tagliare il mattone di silicio (brick), ottenuto dal lingotto (a destra in alto). Tale operazione permette di realizzare fette di silicio con forma pseudo-square con spessori che sono intorno ai 180-150 μm . Nuove tecnologie fotovoltaiche, come la HJT descritta in seguito, puntano all'utilizzo di fette ancora più sottili da 120 a 100 μm , per ridurre ulteriormente i costi del silicio. Il filo diamantato induce un certo danneggiamento della superficie del silicio e la zona danneggiata viene rimossa nei processi di attacco chimico durante la fabbricazione delle celle solari.

fettuando deposizione sequenziale di materiale e taglio tramite ablazione laser per definire le zone attive, creare le interconnessioni fra le varie parti del modulo e tracciare le regioni di isolamento. È molto importante anche sviluppare un sistema di cattura della luce utilizzando strutture di dimensioni sub-micrometriche sul vetro o sui contatti trasparenti (tipicamente ossido di stagno drogato con fluoro o ossido di zinco drogato con boro o con alluminio), per aumentare il cammino ottico della luce.

Con questi sistemi, che in parte si ispirano al funzionamento degli occhi di alcuni insetti come le falene (*moth eye*), si riesce ad aumentare notevolmente lo spessore equivalente del materiale attivo, facendo rimbalzare la luce alle interfacce interne e diffondendola in orizzontale.

Generalmente la categoria delle tecnologie a film sottile comprende il CdTe, il CuInGaSe₂ (CIGS), il silicio amorfo idrogenato, spesso utilizzato in architettura *Tandem* con il silicio microcristallino, e i moduli di materiale organico (*Organic PhotoVoltaic OPV*).

Negli ultimi anni, dal punto di vista della ricerca, si è affermato un nuovo materiale fotovoltaico,

ibrido organico-inorganico, che presenta proprietà molto interessanti. Si tratta della *perovskite*, della quale discuteremo nei prossimi paragrafi.

Il fotovoltaico a film sottile ha avuto un periodo di crescita importante fra il 2008 e il 2012, quando si è verificata una seria crisi di approvvigionamento del silicio. La crisi è stata tuttavia temporanea e la tecnologia basata sul silicio cristallino è tornata a dominare il mercato, riuscendo ad imporsi soprattutto a causa della maggiore efficienza e alla standardizzazione della catena di approvvigionamento dei materiali come vetro, polimeri incapsulanti, materiali per interconnessione, ecc. Grazie a questi vantaggi i moduli di silicio cristallino presentano prezzi inferiori non solo in termini di costo per Watt, ma soprattutto in termini di costo / kilowattora, grazie ad una maggiore affidabilità e ad una maggiore erogazione annua di energia elettrica.

La Figura 9 riporta il trend delle quote di mercato delle principali tecnologie che si basano sull'utilizzo di silicio cristallino. La tecnologia più diffusa fino a poco tempo è nota come Al-BSF che utilizza un contatto continuo di alluminio (Al) sul retro.

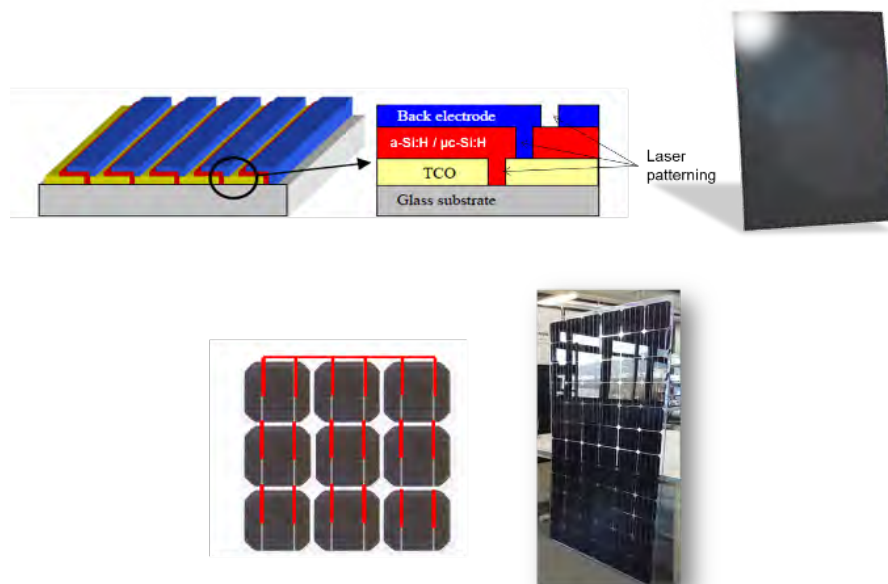
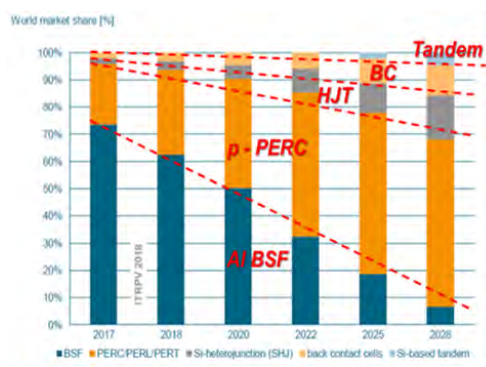


Figura 8: Confronto fra tecnologia a film sottile (in alto), in questo caso si tratta di film sottile di silicio amorfo e microcristallino, e silicio cristallino (in basso) che si basa sull'assemblaggio di fette di silicio.



Technology	Type	η Manuf	η Record
Aluminum Back Surface Field (Al BSF)	Si Mc p-type	19%	21.5%
Passivated Emitter Rear Contact (PERC)	Si Mono p-type	21.5-22%	24%
Silicon Hetero Junction Technology (HJT)	Si Mono n-type	23%	25.5%
Back Contact	Si Mono n-type	24%	27%
Tandem (Perovskite / Si, III-V/Si, CGS/Si)	Si + wide band	-	28%

Figura 9: (in alto) Trend di mercato per le tecnologie che utilizzano silicio cristallino (mono e multi cristallino). (In basso) Prestazioni record e i valori medi ottenuti in produzione. Le celle Tandem silicio perovskite sono ancora sperimentali.

In questa cella il processo per realizzare il contatto si basa su un processo serigrafico (*Screen Printer*) con paste metalliche, che stampa una griglia metallica, o uno strato continuo metallico, sul wafer. Poi un processo di sinterizzazione ad alta temperatura (detto *firing*) forma una lega di metallo-silicio fra la parte attiva della cella e

lo strato metallico. Tale contatto crea un campo elettrico all'interfaccia posteriore della cella solare (*back-surface field*, BSF), che serve a ridurre la velocità di ricombinazione superficiale.

La tecnologia Al-BSF utilizza prevalentemente wafer di silicio multicristallino di tipo *p*, drogati con boro. La giunzione viene formata tramite un processo di diffusione ad alta temperatura ($>800^{\circ}\text{C}$), per cui il drogante di tipo *n*, generalmente fosforo, diffonde nel silicio creando una giunzione *p-n* nella parte frontale della fetta di silicio. Solo la parte frontale della cella solare viene passivata depositando un dielettrico, tipicamente nitruro di silicio, che svolge anche la funzione di strato antiriflesso.

Dopo un processo di ispezione, le fette di Si vengono trattate con un attacco in bagno chimico sulla faccia frontale, che determina la formazione di piramidi alte alcuni μm . Esse hanno la funzione di ridurre la riflessione e distribuire la luce obliquamente nel silicio, permettendo di aumentare l'assorbimento ottico.

Dopo il trattamento chimico i wafer sono sottoposti al processo di diffusione, utilizzando ossicloruro di fosforo POCl_3 come precursore del fosforo, che diffonde con un processo ad elevata temperatura (superiore a 800°C) nel wafer di tipo *p*. Sul fronte della cella solare si deposita uno strato dielettrico di passivazione e antiriflesso

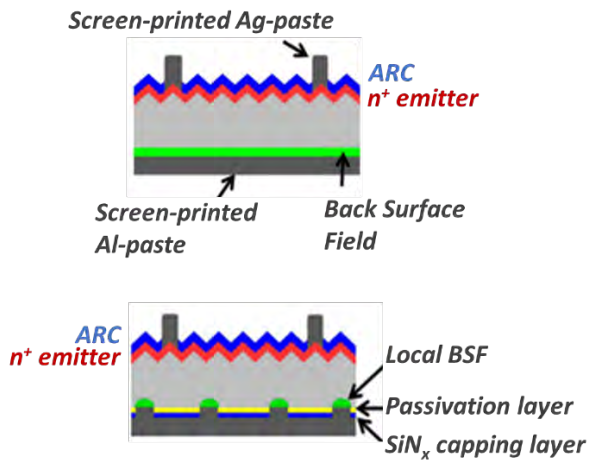


Figura 10: (In alto) Struttura della cella solare Al-BSF. Sulla parte frontale ci sono le sottili strisce di argento (fingers), che hanno larghezza di 40-60 μm , che sono stampate con la serigrafia, utilizzando pasta d'argento. Nella parte posteriore si nota lo strato continuo di Al ottenuto tramite processo serigrafico con pasta di Al. Il processo di sinterizzazione ad elevata temperatura causa la formazione di una lega di silicio e alluminio che origina lo strato BSF. (In basso) Architettura della cella PERC. Si possono notare i punti di apertura dei contatti sul retro, attraverso il dielettrico di passivazione che è formato da uno strato di pochi nanometri di Al_2O_3 e uno strato più spesso di Si_3N_4 . Nei punti di apertura dei contatti si vengono a formare le regioni di campo elettrico BSF.

(nitruro di silicio).

Come discusso precedentemente, la tecnologia per la realizzazione dei lingotti di silicio monocristallino si è evoluta in termini di riduzione dei costi, rendendo sempre più conveniente, almeno in termini di costo per Watt di potenza di picco generato dalla cella solare, l'impiego di silicio monocristallino.

Le celle solari ottenute con silicio monocristallino possono utilizzare fette di silicio di tipo p (drogato con boro) o silicio di tipo n (drogato con fosforo). Il silicio monocristallino di tipo n è utilizzato per celle solari di maggiore efficienza, perché è meno suscettibile alla ricombinazione intrinseca, così come alla ricombinazione di tipo Shockley-Read-Hall (SRH) con contaminanti come il ferro [12]. Inoltre, per una data resistività, il silicio di tipo n ha una corrente di saturazione al buio (*dark current*) più bassa. Come risultato la vita media dei portatori è significativamente

più alta di quella del silicio di tipo p .

Il silicio di tipo n viene però realizzato a costi dal 5% al 10% più alti rispetto al silicio di tipo p . Il vantaggio del più basso costo ha portato alla maggior diffusione delle tecnologie basate su silicio p rispetto a quelle di silicio n . Tuttavia presenta maggiore tendenza al deterioramento delle celle solari, a causa di fenomeni di degrado indotti dalla luce e legati alla presenza di complessi boro-ossigeno.

Recentemente molte delle aziende manifatturiere sono passate all'utilizzo di fette di silicio monocristallino. Per aumentare ulteriormente l'efficienza della cella solare e trarre maggior beneficio dall'utilizzo del silicio monocristallino, si è pensato di modificare anche l'architettura della cella solare, migliorando la passivazione delle superfici e ottenendo una diminuzione significativa della velocità di ricombinazione. In particolare si è introdotta la passivazione dello strato fortemente drogato con fosforo ($n+$), ottenuto per diffusione nella fetta di Si di tipo p (definito *emitter*). Tale architettura si definisce PERC che significa Passivated Emitter and Rear Cell⁶. Con la cella PERC si ottiene un significativo miglioramento in termini di efficienza. Se da un lato ci sono più passaggi da compiere in fase produttiva, l'aumento di rendimento consente un abbassamento dei costi a livello sistemico.

Nella cella PERC si estende il concetto della passivazione superficiale della faccia frontale anche alla faccia posteriore della cella, depositando uno strato dielettrico di passivazione (tipicamente ossido di alluminio e nitruro di silicio). Inoltre poiché il contatto diretto dello strato continuo di metallo sul silicio introduce un gran numero di centri di ricombinazione, si effettua il contatto sul retro attraverso dei piccoli fori aperti nello strato di dielettrico. Si utilizza un laser ad infrarosso che causa l'ablazione del dielettrico in alcuni punti (*local contacts opening*). In questo modo si migliora la qualità elettronica del contatto all'interfaccia fra metallo e silicio, riducendo i centri di ricombinazione. In seguito al processo di firing (sinterizzazione) si vengono a formare gli strati di BSF solo nelle zone di contatto. La ricombinazione può essere ridotta ulteriormente definendo una regione diffusa localmente con

⁶L'acronimo PERC può anche essere indicato anche con Passivated Emitter and Rear Contact.

alte concentrazioni di drogante appena sotto il contatto con il metallo.

È importante sottolineare che l'architettura tradizionale della cella è stata regolarmente usata sin dalla metà degli anni '80. Da allora, mantenendo le stesse architetture si è avuto un notevole sviluppo tecnologico, con paste conduttive migliori per i contatti frontali, *fingers* (piste metalliche) più sottili e rivestimenti antiriflesso ottimizzati.

Ci sono voluti circa 30 anni perché l'industria fotovoltaica raggiungesse i livelli di efficienza ottenuti in origine nei laboratori di ricerca.

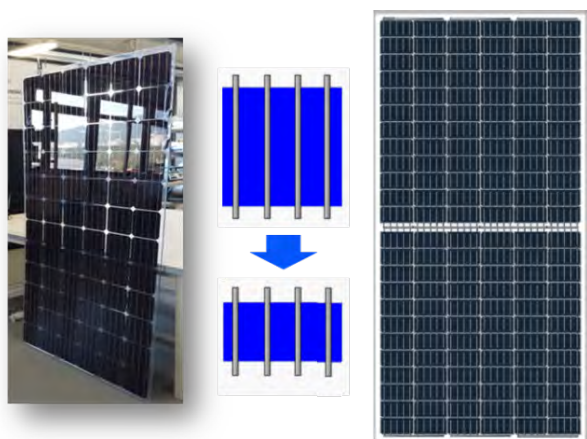


Figura 11: A sinistra un modulo a 72 celle, con celle intere. Al centro il passaggio da una cella intera alla cella divisa in due. A destra il modulo assemblato con 144 mezza celle. L'area di silicio risultante è più grande con conseguente aumento della potenza del modulo.

Negli ultimi anni la geometria del modulo di silicio si è complicata ulteriormente con l'introduzione di schemi di assemblaggio più sofisticati che utilizzano il concetto di *half cell* e *shingling* [13].

L'approccio *half cell* (mezza celle) consiste nel tagliare in due parti le celle solari ed assemblarle sul modulo. In altre parole da una struttura a 72 celle intere si passa ad una struttura a 144 mezza celle. Il vantaggio deriva dalla riduzione delle perdite dovute alla resistenza serie che si riduce dimezzando l'area della cella, ma anche da una migliore gestione della luce catturata grazie all'aumento della frazione di area attiva di silicio nel modulo. Il miglioramento si traduce in un aumento relativo del 3-4% della potenza del modulo. Il processo di taglio e separazione delle celle, ottenuto con laser e conseguente cli-

vaggio meccanico, può indurre danneggiamento delle celle degradando le proprietà elettroniche e meccaniche e causare problemi di affidabilità [13].

Dal punto di vista dell'affidabilità, i moduli fotovoltaici presentano fenomeni di degrado in seguito all'esposizione all'ambiente esterno e alla luce stessa. Tali fenomeni condizionano l'affidabilità dei moduli commerciali che sono realizzati per resistere anche in zone con climi estremi per molti anni. Fra i fenomeni di degrado più conosciuti vi è quello indotto dalla esposizione alla luce (*Light Induced Degradation*, LID).

Il fenomeno della LID nel silicio cristallino fu osservato per la prima volta negli anni '70 [14]. Quando le celle al silicio cristallino iniziarono a diffondersi, la LID iniziò a destare molta preoccupazione a causa dell'impatto sulla stabilità a lungo termine degli impianti. Il fenomeno della LID è legato ai complessi boro-ossigeno (B-O) [15], difetti composti da un atomo sostituzionale di boro e due atomi di ossigeno interstiziali. La formazione e la soppressione di tali complessi metastabili sono attivate termicamente, ma dipendono anche dalla intensità della luce. La LID è quindi legata al tipo di drogaggio del silicio e si manifesta in wafer di Si drogati con boro, comunemente usato per ottenere il drogaggio di tipo *p*. La LID non si osserva o si manifesta in minima parte nelle fette di Si di tipo *n*.

Oggi tale fenomeno viene mitigato, ma non completamente soppresso, con un processo di illuminazione (*illumination annealing*). Di recente è stato scoperto un nuovo fenomeno di degrado del silicio di tipo *p*, indotto sempre dalla luce ma attivato dalla temperatura [16].

Tale fenomeno è noto come *Light and elevated Temperature Induced Degradation* (LeTID) e può portare a riduzioni importanti della potenza (dal 5% al 10%) [17].

Un altro importante fenomeno di degrado è noto come PID (*Potential Induced Degradation*) ed è legato alla migrazione del sodio o di altre impurità che dal vetro si muovono nel silicio, causando fenomeni di correnti di perdita che portano al repentino degrado del modulo [18].

Il degrado PID può essere ridotto con appositi strati barriera che bloccano la migrazione del sodio e altri ioni mobili. In particolare, è molto importante lo strato di incapsulante che deve agire

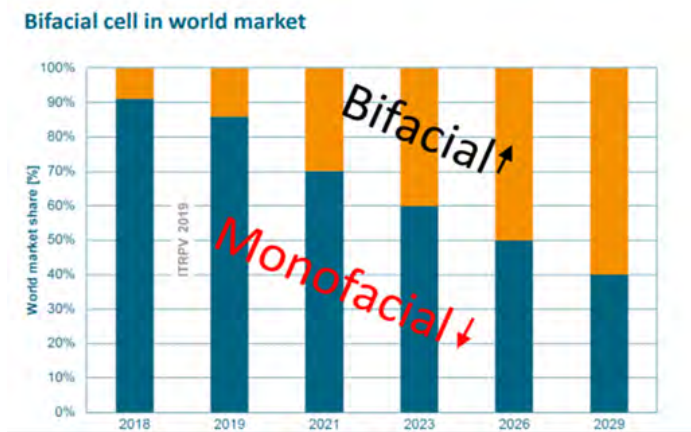


Figura 12: Il segmento di mercato dei moduli bifacciali è destinato a crescere negli anni come mostrato nella figura tratta dall'analisi della ITRPV 2019 [4]. La quota di mercato aumenterà dal 10% nel 2020 al 40% nel 2028. Un modulo bifacciale è in grado di rispondere anche alla luce che arriva sulla faccia posteriore per diffusione o riflessione del terreno, aumentando le prestazioni dal 5% al 25% in più in base all'albedo del terreno.

come barriera non solo per l'umidità ambientale, ma anche per la migrazione delle impurezze provenienti dal vetro. Gli incapsulanti sono fogli polimerici a base di etilene vinil acetato (EVA) o di poliolefine (POE), che sono laminati insieme al vetro, le celle solari e lo strato polimerico di tedlar usato comunemente sul retro del modulo.

Moduli bifacciali

La tecnologia bifacciale si è consolidata sul mercato di recente. I moduli bifacciali sono in grado di utilizzare la luce che arriva sia sulla faccia frontale che sulla faccia opposta. L'opzione è in grado di offrire un aumento medio dell'energia prodotta dal 5% al 20% o anche maggiore in caso di installazioni in terreni con elevata riflettività o albedo. Con tale approccio è possibile aumentare le prestazioni dei moduli senza un aumento significativo dei costi, anche se è richiesto l'utilizzo di un vetro, o uno strato polimerico, trasparente sul retro del modulo. Il segmento di mercato relativo ai moduli bifacciali è cresciuto notevolmente in pochi anni e si prevede che continui a crescere ancora nei prossimi anni. Si prevede infatti che la quota di mercato dei moduli bifacciali supererà il 30% della produzione fra il 2021 e il 2022 [2].

Le celle solari bifacciali sono realizzate ponendo una griglia metallica sia sulla superficie fron-

tale che su quella posteriore, facendo in modo che la luce raggiunga il materiale assorbente anche dalla faccia posteriore della fetta di silicio.

Quando l'elettrodo metallico continuo sul retro viene sostituito con una griglia metallica, la superficie di contatto si riduce e la resistenza di contatto aumenta le perdite resistive. Quindi è necessario trovare un compromesso fra la quantità di luce che attraversa le griglie e mantenere una bassa resistenza di contatto.

Il compromesso determina le prestazioni finali delle celle solari bifacciali sia in termini di efficienza di conversione misurata sulla faccia frontale che del rapporto di bifaccialità (definito come il rapporto fra l'efficienza misurata sul retro e quella misurata sulla faccia frontale).

Non tutte le architetture di celle solari al silicio cristallino o policristallino presentano un rapporto di bifaccialità elevato, anche se hanno una griglia sul retro per far passare la luce. Le tecnologie più diffuse come le PERC+ (variante bifacciale delle PERC) richiedono un'ottimizzazione della passivazione anche sul retro. Tipicamente, le celle PERC+ presentano un rapporto di bifaccialità intorno al 60-70%. È difficile superare questi valori a causa dello spesso strato di passivazione sul lato posteriore che assorbe una parte di luce. Vi sono altre architetture che presentano una maggiore simmetria nella struttura della cella, come nel caso della cella a eterogiunzione di

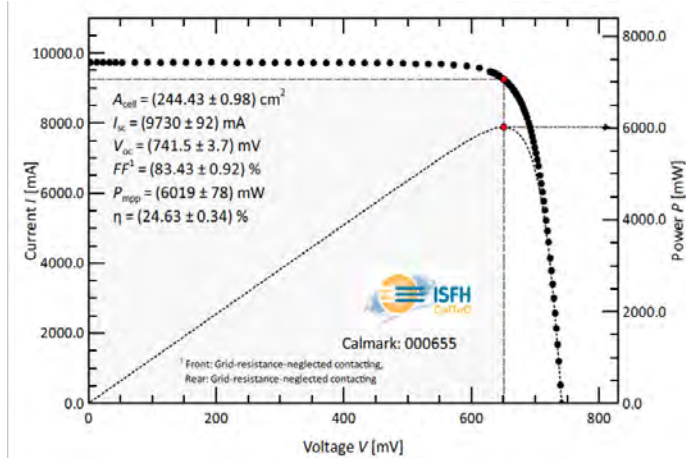
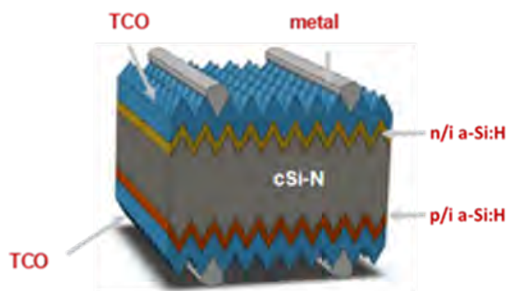


Figura 13: Rappresentazione schematica di una cella ad eterogiunzione di silicio (HJT). La cella è costituita da silicio monocristallino di tipo *n* con spessore di circa $140 \mu\text{m}$ sulle cui facce sono depositati strati molto sottili di silicio amorfo idrogenato con la sequenza *n/i* o *p/i*. lo strato intrinseco (*i*) è a contatto con la superficie testurizzata del silicio, e viene attraversato dalle cariche per effetto tunnel. A destra, le prestazioni record di una cella di Si HJT, che raggiunge il 24.6% di efficienza, realizzata nell'ambito delle attività di ricerca e sviluppo di Enel Green Power in collaborazione con il centro di sviluppo tecnologico INES - Liten del CEA Francese (Institut Nationale de L'Énergie Solaire - Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives). Il risultato record è stato certificato ufficialmente dal Cal-Tech dell'ISFH tedesco (Institut für Solarenergieforschung in Hamelin) a gennaio 2020. È un prototipo industriale che si può trasferire in produzione per essere fabbricata in massa nel prossimo futuro. Le attività di ricerca coinvolgono i più importanti centri di sviluppo tecnologico europei nell'ambito del programma Europeo "Horizon 2020", denominato Ampere [19], coordinato da Enel Green Power.

silicio che discuteremo nel prossimo paragrafo.

La Tecnologia a eterogiunzione di silicio

Migliorare l'efficienza di conversione delle celle solari è cruciale per favorire l'utilizzo di energia fotovoltaica. Proprietà essenziali per il dispositivo come: la vita media dei portatori di carica, la resistenza serie e le proprietà ottiche devono essere tutte ottimizzate per ridurre le ricombinazioni e le perdite ottiche e resistive [20].

Il progresso della qualità elettronica del silicio monocristallino è una leva importantissima per aumentare l'efficienza delle celle solari di silicio. Essenzialmente, le celle solari devono generare il maggior numero di cariche tramite l'assorbimento della luce, ma anche assicurare che tali cariche in eccesso siano raccolte efficacemente e non si ricombinino mentre si muovono verso gli elettrodi. Questa è la caratteristica principale per evitare la ricombinazione delle cariche alle superfici della fetta di silicio, che diviene sempre più importante con la riduzione dello spessore del silicio nelle celle solari.

Nel tempo sono stati introdotti diversi approcci per ridurre la ricombinazione. Tuttavia, nonostante il fatto che il dielettrico usato per la passivazione consenta una riduzione significativa della ricombinazione superficiale, il contatto diretto del metallo con il silicio, che introduce centri di ricombinazione, rappresenta un limite importante per le tecnologie che utilizzano silicio cristallino. Nelle celle solari più diffuse, come le PERC, si ottiene un compromesso fra la superficie totale di contatto e la passivazione superficiale tramite piccole aperture effettuate localmente nel dielettrico, utilizzando un laser. Il problema viene quindi ridimensionato ma non eliminato. Per migliorare ulteriormente le prestazioni della cella solare è necessario eliminare ogni struttura che induca la ricombinazione dei portatori di carica nel silicio.

La tecnologia a eterogiunzione di silicio (Hetero Junction Technology, HJT) combina i vantaggi delle celle a silicio monocristallino (c-Si) con il buon coefficiente di assorbimento della luce e le eccellenti proprietà di passivazione del silicio amorfo idrogenato. La cella trae beneficio dall'alto band gap (E_g) del silicio amorfo idrogenato ($E_g = 1.75 \text{ eV}$) che, grazie all'eterogiunzione

con il silicio cristallino ($E_g = 1.15$ eV), consente una migliore passivazione degli strati di superficie. Rispetto agli approcci più comuni (Al-BSF e PERC), la passivazione della cella a eterogiunzione è una soluzione più elegante con contatti passivanti non metallici, che si comportano simultaneamente come strato di passivazione e di contatto.

Una caratteristica di fondamentale importanza per le celle HJT è che i contatti metallici sono elettronicamente separati dalla parte attiva di silicio che assorbe la luce, grazie all'inserimento di uno strato con band gap più grande (silicio amorfo) e un contatto non metallico trasparente TCO (*Transparent Conducting Oxide*), ottenuto con una lega di ossido di indio e di stagno (*Indium Tin Oxide*, ITO). Ciò porta a valori record di V_{oc} , senza la necessità di aprire contatti localmente. Grazie a questa caratteristica, la cella HJT raggiunge efficienze più alte rispetto alle tecnologie convenzionali, superando senza problemi il 23%, con la possibilità di avvicinarsi di più al limite teorico di S-Q.

Nelle HJT le cariche generate dalla luce possono fluire abbastanza lentamente attraverso lo strato di passivazione da generare una elevata tensione e, contemporaneamente, sono veloci abbastanza da evitare la ricombinazione. Tale strato agisce come una membrana semipermeabile per l'estrazione dei portatori di carica. Il concetto di HJT ha una certa affinità con la struttura metallo-isolante-semiconduttore (MIS), che si basa sull'effetto tunnel quantistico attraverso un sottile strato dielettrico [12]. Per una cella HJT si può utilizzare uno strato molto sottile di silicio amorfo idrogenato di pochi nanometri che si comporta come barriera tunnel. Per trarre vantaggio dall'elevato livello di passivazione della struttura HJT è importante utilizzare silicio monocristallino con elevata lunghezza di diffusione dei portatori minoritari, è quindi necessario utilizzare wafer di tipo n .

Poiché si riesce a migliorare ulteriormente la passivazione del silicio con processi molto efficaci e a bassa temperatura, vi è un grande interesse da parte dei costruttori dei moduli fotovoltaici. La cella HJT detiene il record di efficienza del silicio, vicino al 27%, riportato nella Figura 7.

La Figura 14 riporta il confronto fra i flussi di processo per la fabbricazione rispettivamente

N - PERT	P - PERC	HJT
Inspection	Inspection	Inspection
Texturing	Texturing	Texturing
Diffusion	N Diffusion	A-Si(i)a-Si(p) rear
PSG-REM	PSG-REM	TCO front/rear
Oxide rear	AlOx rear	Print front
A-Si/pcSi/ rear	SiNx rear	Print rear
Etch backrear	SiNx front	Test/ Sort
AlOx front	Laser opening	
SiNx front	Print front	
SiNx rear	Print rear	
Print rear	Firing	
Print rear	Test/ Sort	
Firing		
Test/ Sort		

13 Steps	11 Steps	7 Steps
More process steps	More process steps	Less process steps
High Temperature	High Temperature	Low Temperature
Diffusion 800°C	Diffusion 800°C	Deposition 200°C
Thickness > 150 μm	Thickness > 150 μm	Compatibility with Thickness < 100 μm
Efficiency:	Efficiency:	Efficiency:
21.5 ÷ 22.5 %	21.0 ÷ 22.0 %	22.5 ÷ 24.5 %

Figura 14: Confronto fra i flussi di processo per realizzare celle PER e PERT e celle HJT. Il processo HJT ha un minor numero di operazioni rispetto a PERC e PERT. Questo rende molto più efficace l'utilizzo di operazioni automatizzate, riducendo i costi necessari per realizzare le celle. Inoltre a tecnologia HJT è un processo a bassa temperatura e ciò permette di preservare al meglio le proprietà intrinseche delle fette di silicio e permette l'utilizzo di fette più sottili. Il processo PERC e PERC+ si basa sulla diffusione di droganti e richiede quindi alte temperature (>800°C) che degradano le caratteristiche elettriche e meccaniche del wafer. Per la HJT i processi di deposizione avvengono a temperatura relativamente bassa e la massima temperatura è inferiore a 200°C, consentendo di preservare le proprietà elettriche e meccaniche dei wafer e permettendo l'utilizzo di wafer più sottili (riducendo il costo del silicio).

della cella PERC e della cella HJT. Dopo l'ispezione iniziale dei wafer di silicio si effettua il processo di testurizzazione dei wafer in un bagno chimico a base di KOH, lavaggi con acqua, con HCl e uno step finale in acido fluoridrico. In seguito si effettua la deposizione del silicio amorfo idrogenato con tecnica PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) con la sequenza i/n sulla faccia frontale e i/p sulla faccia posteriore (i : intrinseco, n : drogato con fosforo, p : drogato con boro). La PECVD è una tecnica di deposizione che, generando plasmi con campi elettrici oscillanti a radiofrequenza, permette di dissociare i gas precursori a base di silano (SiH_4 per formare silicio amorfo), fosfina (PH_3 per il drogaggio di tipo n), di-borano (B_2H_6 per il drogaggio di tipo

p) e idrogeno (H_2). Una volta dissociato il silicio si deposita sul substrato in modo conforme in forma amorfa. È possibile controllare in modo molto preciso lo spessore dello strato depositato (si tratta di 5nm per lo strato di silicio amorfo intrinseco e meno di 10nm per il silicio amorfo drogato *p* o *n*). La temperatura del processo di deposizione è inferiore ai 200°C. Il silicio amorfo contiene un'alta percentuale di idrogeno (silicio amorfo idrogenato, a-Si:H), che contribuisce sia a definire il *band-gap* che a fornire un ricco serbatoio di idrogeno, il quale agisce come passivante dei legami insaturi del silicio cristallino (*dangling-bonds*) all'interfaccia. Dopo la deposizione degli strati di passivazione con il silicio amorfo si effettua una deposizione di ossido trasparente conduttivo (*Transparent Conducting Oxide*, TCO) tramite *Physical Vapor Deposition* (PVD). Si tratta di una tecnica di deposizione sotto vuoto in cui si utilizza un materiale solido come precursore, che viene bombardato da ioni inerti (argon) o reattivi (ossigeno). Dalla fase solida si passa alla fase vapore grazie al processo di erosione (*sputtering*) del target bombardato dagli ioni. Gli atomi o le molecole rimosse dal target si depositano sul substrato. In questo caso si ottiene un film di TCO che è una lega a base di ossido di indio e in minor parte di ossido di stagno. Per tale motivo si definisce ITO (*Indium Tin Oxide*). Lo strato di ITO ha la funzione di pellicola trasparente conduttiva con una resistenza di strato da 5 a 100 Ω /quadro. Essa agisce da finestra, per far sì che la luce raggiunga il materiale attivo sottostante, e come contatto ohmico per l'estrazione della carica dal sistema fotovoltaico. Per raccogliere la carica in modo più efficace è necessario anche depositare una griglia metallica (di argento) che viene stampata per serigrafia sul TCO. Pur basandosi su processi tecnicamente più sofisticati, la tecnologia HJT è caratterizzata da un flusso di processo semplice con un numero limitato di operazioni, significativamente minore rispetto alle tecnologie convenzionali. La cella HJT ha una struttura simmetrica e le superfici del silicio vengono passivate con strati depositi di spessore equivalente sia sul fronte che sul retro della cella [21, 22, 23].

La struttura simmetrica e l'utilizzo di una griglia frontale e una sul retro della cella rende le celle HJT compatibili con l'architettura bifacciale,

permettendo elevate prestazioni. Infatti, mentre la tecnologia PERC+ presenta un fattore di bifaccialità che non supera il 70%, la elevata simmetria della struttura della cella HJT, mostra una bifaccialità fra il 90 e il 95%. Oltre alle migliori prestazioni in termini di efficienza di conversione e di bifaccialità le celle HJT presentano altri vantaggi, che si osservano principalmente nella quantità di energia elettrica prodotta in media in un campo solare. La migliore passivazione superficiale consente un maggior controllo delle prestazioni della cella all'aumentare della temperatura, con un coefficiente di degrado che è significativamente minore rispetto alle celle di silicio convenzionali (PERC, AI-BSF). Oltre alla stabilità in temperatura si osserva per le HJT un miglior comportamento a bassa irradianza, che si spiega con le buone proprietà di antiriflesso del TCO anche ad angoli radenti e bassa intensità luminosa. Il comportamento dei moduli HJT tende ad essere persino più favorevole nel tempo grazie al minor degrado. Essi presentano grande resistenza nei confronti dei fenomeni classici di degrado di cui soffrono le celle di silicio convenzionali (LID, PID, LeTID). La maggior resilienza della tecnologia HJT rispetto a fenomeni di degrado, che affliggono le tecnologie PERC e AI-BSF, deriva dalla combinazione dell'utilizzo delle fette di silicio di tipo n con la deposizione di silicio amorfo idrogenato e la deposizione del TCO. Il TCO, depositato su entrambe le facce della cella solare, oltre ad essere un contatto e comportarsi come strato di antiriflesso agisce anche da barriera al sodio ed altre impurezze, che migrando nel silicio causano il fenomeno PID (*Potential Induced Defects*). Infine, l'utilizzo di fette di silicio n rende le celle HJT immuni al fenomeno della LID, perché l'assenza del boro aiuta a eliminare il degrado della V_{oc} durante l'esposizione alla luce. Nella Figura 15 sono riportate le caratteristiche di migliori prestazioni, sia in termini di maggior efficienza, migliore produzione di energia e le caratteristiche di migliore affidabilità dei moduli HJT rispetto alle altre tecnologie in commercio. In termini di costo livellato dell'energia (LCOE) la tecnologia HJT ha le caratteristiche migliori per ridurre significativamente il costo per la produzione di energia (vedi Figura 16). La tecnologia HJT presenta una serie di caratteristiche interessanti per poter diventare la tecnologia più

Caratteristiche dei moduli HJT	Vantaggi rispetto alle tecnologie convenzionali
Processo con minor numero di operazioni e facilmente automatizzabile	Minor costo di fabbricazione
Processi a bassa temperatura (<200°C)	Migliori proprietà elettroniche della cella. Possibilità di ridurre lo spessore di silicio e quindi ridurre i costi relativi al silicio
Passivazione eccellente e contatti selettivi	Elevata Voc grazie alla riduzione delle correnti di ricombinazione
Basso coefficiente di degrado con la temperatura grazie alla eccellente passivazione delle superficie della cella	> 8% di generazione di energia nelle regioni con climi caldi.
Modulo isolato in strutture vetro-vetro e cella isolata dal TCO	Migliore affidabilità con un degrado inferiore a 0.2%/anno
Alta simmetria della architettura della cella fattore di bifaccialità del 90-92%	Guadagno bifacciale, maggiore delle altre tecnologie. Maggiore produzione di energia fino a +25% nel caso di albedo favorevoli

Figura 15: Caratteristiche e vantaggi della tecnologia HJT rispetto alle tecnologie convenzionali

diffusa dal punto di vista industriale. Se confrontata con le principali tecnologie basate sul silicio cristallino, essa ha notevoli vantaggi in termini di efficienza di conversione, di produzione media di energia e di maggiore resilienza che la caratterizzano per un minore costo dell'elettricità.

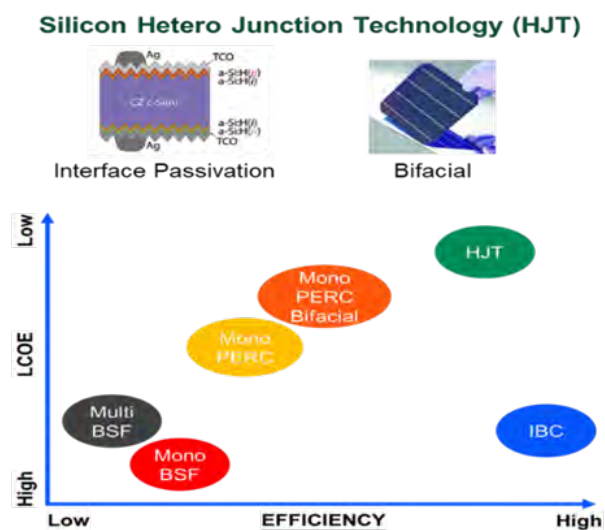


Figura 16: Confronto fra le varie tecnologie presenti in commercio, basate sull'utilizzo di silicio cristallino. Dal punto di vista del costo livellato dell'energia la tecnologia HJT presenta il miglior comportamento [23].

Il principale vantaggio della tecnologia HJT è dato dalla migliore passivazione con il silicio amorfo delle superfici del silicio, ottenuta con la deposizione di silicio amorfo. La passivazione riduce notevolmente la ricombinazione dei portatori rispetto alle altre tecnologie come le Al-

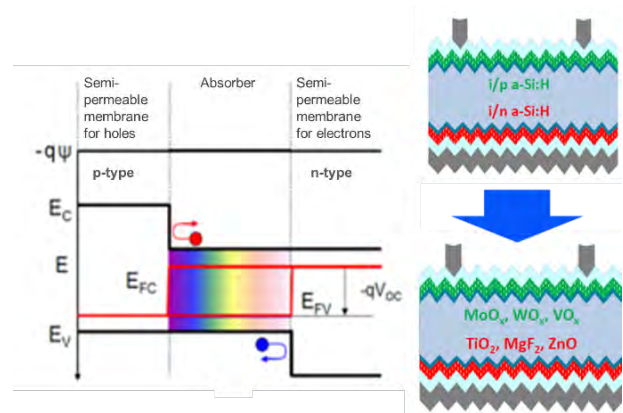


Figura 17: Struttura idealizzata di cella con contatti selettivi per elettroni e lacune (a sinistra). In corrispondenza dell'elettrodo nella regione p, gli elettroni (in rosso) in banda di conduzione vedono una barriera che li respinge in direzione opposta, verso il contatto della zona n. Viceversa le lacune (in blu) nella banda di valenza vedono la barriera nella zona n e vengono respinte per essere raccolte nella zona p. A destra in alto una struttura con contatti selettivi rappresentata da eterogiunzione di silicio cristallino e silicio amorfo di tipo p e n, separati dal silicio cristallino da una sottile barriera tunnel di silicio amorfo intrinseco. In basso a destra una struttura innovativa ottenuta con MoO_x , WO_x o VO_x per selezionare le lacune e TiO_2 , MgF_2 , ZnO per selezionare elettroni.

BSF e le PERC. Quest'ultime, pur migliorando lo schema di passivazione rispetto alle celle Al-BSF, hanno comunque il problema del contatto diretto del metallo con il silicio, che induce la presenza di centri di ricombinazione. Nel caso

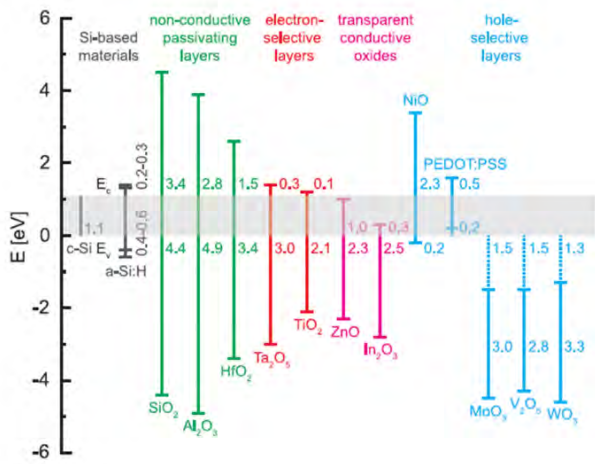


Figura 18: Livelli di offset di banda di conduzione e banda di valenza di vari materiali rispetto al silicio cristallino. Per i materiali che hanno una affinità elettronica maggiore di quella del silicio cristallino (come vari tipi di TCO, MoO₃, V₂O₅ e WO₃). Si riporta anche la differenza energetica in eV fra la banda di conduzione di tali materiali e la banda di valenza del silicio cristallino. I valori sono comunque indicativi perché i valori esatti dipendono da diversi aspetti come il metodo di deposizione, la stechiometria, e il livello di drogaggio [24].

delle HJT il metallo non contatta direttamente il silicio cristallino e la presenza di strati ad alto band-gap di silicio amorfo e del TCO, su cui si effettua il contatto con la griglia metallica, implica una drastica riduzione dei centri di ricombinazione, inducendo anche una diversa dinamica della ricombinazione grazie all'offset energetico che si instaura alla interfaccia fra silicio cristallino e silicio amorfo. È possibile migliorare ulteriormente la struttura dei contatti per ridurre l'impatto della ricombinazione, rendendoli ancora più selettivi nei confronti dei portatori di carica.

Contatti selettivi

Per ridurre le perdite per ricombinazione associate ai contatti è quindi importante sviluppare una struttura di contatto che, simultaneamente, passi la superficie del semiconduttore mentre possa selettivamente estrarre solo il tipo di portatore di carica necessario, elettrone o lacuna.

Nel caso della tecnologia del silicio cristallino, realizzare tale struttura è diventato un obiettivo importante per migliorare le prestazioni della

cella solare, permettendo di avvicinarsi sempre di più al limite teorico di S-Q. Tali contatti consistono di alcune strutture con particolari materiali interposti fra il silicio e l'elettrodo di metallo, che sopprimono efficacemente la ricombinazione negli stati di interfaccia del silicio cristallino e, contemporaneamente, si comportano come membrane semipermeabili che riescono a selezionare il tipo di portatore di carica opportuno. In corrispondenza degli elettrodi di una cella solare le lacune vengono estratte dal lato p della giunzione $p - n$, gli elettroni vengono estratti dal lato n . Tuttavia, i portatori minoritari possono trovarsi nella regione vicina al contatto e ricombinarsi in corrispondenza dei difetti di stati di interfaccia.

È necessario fare in modo che solo i portatori maggioritari si trovino in contatto, vale a dire le lacune nella zona di contatto con la regione di tipo p e gli elettroni nella zona di contatto di tipo n . Utilizzando materiali con alta E_g e, con opportuna funzione lavoro, è possibile creare in corrispondenza degli elettrodi degli offset in banda di conduzione (per gli elettroni) o di valenza (per le lacune) in grado di respingere via i portatori minoritari, facendo passare solo i portatori maggioritari, che sono raccolti in corrispondenza dell'elettrodo. Un tipo di struttura con buone caratteristiche di passivazione e di selezione è rappresentato dal silicio amorfo posto alle interfacce del silicio cristallino nella cella a eterogiunzione, che al momento porta al valore di efficienza di conversione più alto ottenuto. Le buone caratteristiche di selezione del silicio amorfo possono essere ulteriormente migliorate, utilizzando quindi altri materiali (come MoO_x per le lacune e TiO_x per gli elettroni) che a contatto con il silicio possano indurre offset di banda di conduzione o di valenza più alti. Non è comunque facile trovare dei metodi compatibili con processi industriali a basso costo, che permettano di depositare strati sottili senza danneggiare le interfacce. Fra le tecniche che si stanno studiando per questo scopo vi sono la *Remote Plasma Physical Vapor Deposition* (RPPVD) e la *Pulsed Laser Deposition* (PLD), che permettono di ridurre l'energia degli atomi depositati su una superficie minimizzando il danneggiamento di tale superficie.

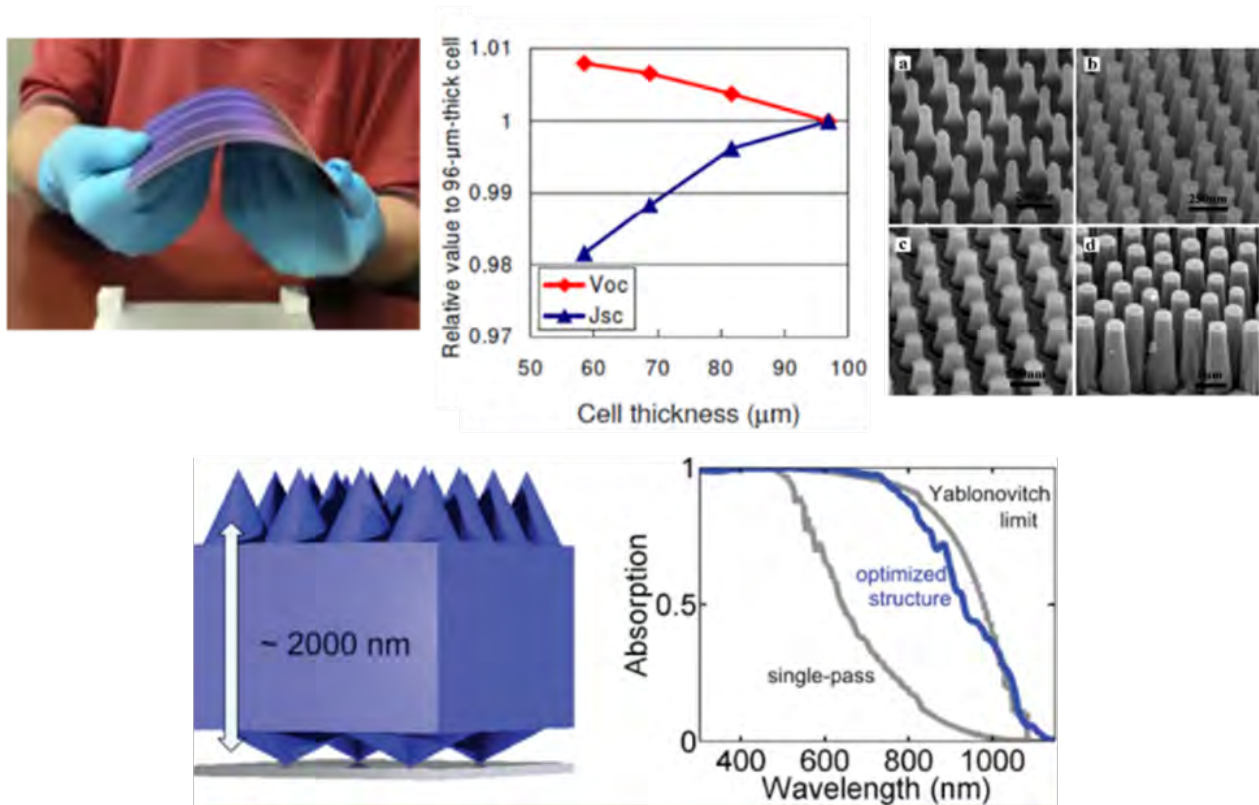


Figura 19: La riduzione dello spessore di silicio costituisce una leva importante per ridurre i costi. Con i processi di taglio convenzionali è possibile ridurre lo spessore fino a 100 μm . Per spessori inferiori si devono usare tecnologie alternative perché diventa difficile controllare la quantità di silicio che viene sprecata. È importante comunque far notare che per le tecnologie convenzionali PERC i processi termici elevati necessari per realizzare le giunzioni riducono la robustezza meccanica delle fette di silicio, per cui è molto difficile processare fette di spessore inferiore a 150 μm . Processi a bassa temperatura, come nel caso della fabbricazione delle celle solari HJT, permettono di utilizzare fette di silicio più sottili. Tuttavia, la riduzione dello spessore del silicio al di sotto dei 100 μm implica una riduzione della corrente foto-generata a causa della riduzione del volume di silicio. Per recuperare la corrente che si perde con lo spessore è necessario introdurre concetti di photon management che permettono di aumentare il cammino ottico della luce o comunque di aumentare l' intrappolamento della luce. Vi sono diversi approcci che usano nanostrutture realizzate sul silicio come quelle indicate in figura, utilizzare nanostrutture metalliche che permettono un accoppiamento fra fotoni e plasmoni. Ad esempio, la figura di sotto mostra che realizzando apposite nanostrutture sul fronte e sul retro del wafer sottile è possibile ottimizzare l'assorbimento dal caso in cui si considera solo un passaggio della luce a quello in cui i fotoni vengono fatti passare più volte nel silicio, grazie alle strutture nanometriche, aumentando così l'assorbimento [25].

Silicio ultrasottile

I vantaggi dell'utilizzo di fette di silicio più sottili sono molteplici, ma il più importante è ridurre la quantità di materiale e quindi il costo. In un modulo al silicio cristallino di efficienza elevata il costo delle fette di silicio arriva a coprire circa il 30% del costo di tutto il modulo. La riduzione di alcune decine di micron può portare a diminuire i costi in modo significativo. Tuttavia, ridurre lo spessore della fetta al di sotto di 150 μm è difficile, a causa della mancanza di tecnologie mature per fabbricare e maneggiare le fette e la

difficoltà di evitare lo spreco di silicio durante il taglio. Inoltre, la riduzione dello spessore delle fette di silicio le rende meccanicamente meno resistenti, causando rottura dei wafer durante i processi ad elevata temperatura. Nel caso delle celle HJT il budget termico contenuto ($<200^{\circ}\text{C}$) rende possibile l'utilizzo di fette molto sottili con spessore anche inferiore ai 100 μm . La riduzione dello spessore comunque riduce il volume di silicio e quindi la capacità di assorbire la luce. Al di sotto i 100 μm la corrente di corto circuito, che corrisponde all'integrale del flusso di fotoni assorbiti, inizia ad abbassarsi (vedi figura 19).

Per ovviare alla perdita di corrente è necessario aumentare l'intrappolamento della luce. Per recuperare la corrente è necessario introdurre concetti di *photon management*, che incrementano il cammino ottico della luce o comunque di aumentano l'intrappolamento della luce nel materiale assorbente. Vi sono diversi approcci che usano nanostrutture realizzate sul silicio come quelle indicate in figura, oppure nanostrutture metalliche che permettono un accoppiamento fra fotoni e plasmoni [10, 25]

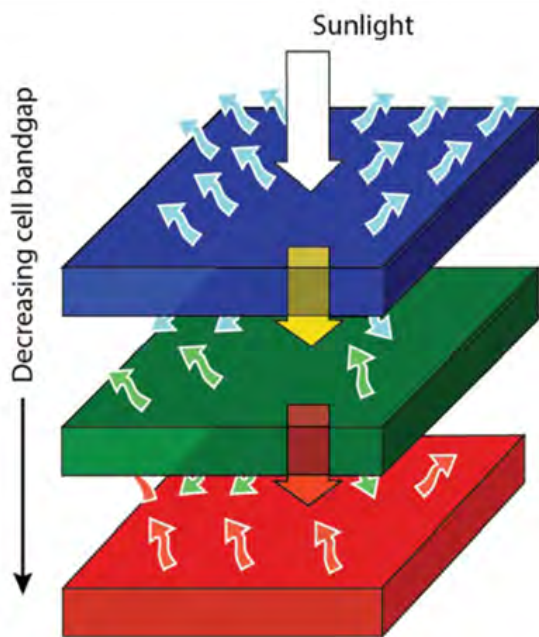


Figura 20: Cella solare Tandem. Celle solari con diverso *band-gap* vengono disposte una sull'altra. Nel caso indicato, la cella più alta ha E_g più alta e assorbe la luce a maggiore energia, facendo passare i fotoni a più bassa energia che vengono assorbiti dalle celle sottostanti; la prima cella assorbe la componente blu, la seconda la verde e la terza la rossa, utilizzando così gran parte dello spettro solare. Dal punto di vista teorico, questo approccio può portare ad efficienze molto alte. Tuttavia, dal punto di vista termodinamico l'entropia correlata al numero di giunzioni aumenta [10, 25]. Per poter estrarre corrente da tale sistema è necessario che le celle siano interconnesse in serie o in parallelo. Nel primo caso, la corrente del sistema è determinata dalla corrente più bassa, che di solito è data dall'ultima cella a cui arriva meno luce e genera la corrente minore. Nel caso di collegamento in parallelo è necessario fare un adattamento in tensione. In pratica l'approccio a due celle risulta essere un buon compromesso fra assorbimento di luce e minimizzazione delle perdite.

Cella solare Tandem

Come abbiamo visto l'efficienza di conversione massima del silicio in condizioni ideali è data dal limite S-Q che è intorno al 29%.

Il limite è definito considerando la ricombinazione Auger⁷ e le perdite intrinseche come, fra le altre, la trasparenza del silicio nei confronti dei fotoni che hanno energia più bassa del *band-gap* e le perdite per termalizzazione dei fotoni di alta energia, che generano elettroni o lacune ad elevata energia e dissipano la loro energia in calore.

Un approccio tecnologico interessante è fornito dalla cosiddetta struttura *Tandem*, in cui celle di diverso *band-gap* sono sovrapposte. Le celle solari sono essenzialmente dei dispositivi che generano corrente convertendo fotoni, tutti quelli che hanno energia superiore al *band-gap*, in elettroni che vanno a fluire nel carico resistivo connesso tra i due terminali.

Dal punto di vista della conservazione dell'energia, il flusso di cariche può continuare fino a quando la tensione sul carico raggiunge un valore corrispondente al valore del *band-gap* ($V = E_g/q$). In pratica, il valore più alto di efficienza si raggiunge quando la tensione raggiunge il 60-70% del valore del *band-gap*. La potenza massima è determinata quindi dalla corrente generata dal numero massimo di fotoni assorbiti moltiplicata per tale voltaggio.

In genere, celle con basso *band-gap* generano corrente più alta, celle con *band-gap* alto forniscono una maggiore uscita in tensione e minor corrente. Le condizioni ottimali si hanno per valori intermedi, nell'intervallo 1.0 ÷ 1.6 eV. Le celle al silicio ($E_g = 1.1$ eV) e al CIGS (1.08 eV) hanno E_g vicine al valore basso dell'intervallo ottimale, quelle al GaAs ($E_g = 1.45$ eV) e CdTe ($E_g = 1.5$ eV) sono più vicine al valore alto. La cella in alto nella sequenza assorbe i fotoni ad alta energia (blu) ed è trasparente per i fotoni a più bassa energia, che vengono assorbiti dalle celle sottostanti. Se i *band-gap* sono adattati in modo tale che entrambe le celle assorbano approssimativamente lo stesso numero di fotoni, esse si possono disporre

⁷Nella ricombinazione Auger l'energia di un elettrone che transita dalla banda di conduzione alla banda di valenza viene conservata trasferendo l'energia ad un altro elettrone o a una lacuna [12].

in serie. La cella superiore può convertire alla sua massima efficienza; poiché la cella sottostante fornisce il 50% della sua quota di fotoni alla cella superiore, questa opererà al 50% della sua efficienza massima. Se entrambi i *band-gap* sono compresi nell'intervallo ottimale (1.0 ÷ 1.6 eV), si ottiene la massima efficienza. Tuttavia, per riuscire ad avere il massimo di assorbimento di fotoni adattando i *band-gap* non si riesce a trovare la condizione ideale e restare con entrambi i *band-gap* nell'intervallo ottimale. Ciò limita il valore massimo di efficienza per una cella *Tandem* con due celle in serie a circa il 40%.

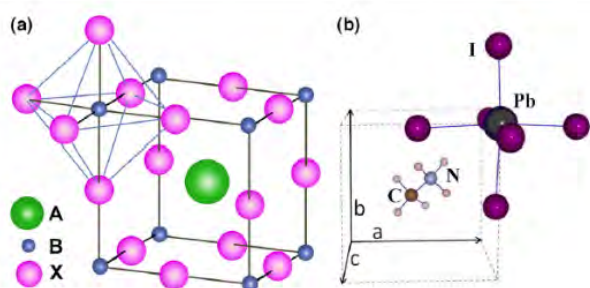


Figura 21: (Sinistra) Struttura ABX_3 che caratterizza la perovskite, con la struttura ottaedrica BX_6 e il catione A più grande posizionato in un sito cubico-ottaedrico. (Destra) Cella unitaria della perovskite cubica $CH_3NH_3PbI_3$ [28].

Per un approccio *Tandem* a due giunzioni le celle solari di silicio possono essere utilizzate come *bottom-cell* a causa della bassa E_g (1.1 eV), relativamente alta V_{oc} (che nel caso della cella di eterogiunzione di silicio, HJT, raggiunge valori più alti per il silicio, intorno a 750mV) e alta efficienza. Trovare la controparte ideale da utilizzare come *top-cell* con *band-gap* più grande è invece più difficile. Le celle solari che si basano su materiali del gruppo III e del gruppo V come GaAs o InP, sono interessanti per la loro alta efficienza e *band-gap* vicino al valore ideale per una *top-cell*. Tuttavia, i costi di fabbricazione elevati di tali materiali non favoriscono la diffusione su grande scala per applicazioni commerciali terrestri.

Una possibile risposta all'esigenza di sviluppare una cella *Tandem* che sia industrializzabile per applicazioni terrestri può venire dalle celle solari a *perovskite*. Tali celle possono essere utilizzate come cella superiore in una cella *Tandem* con una *bottom-cell* di silicio.

Il nome *perovskite* deriva dal nome del cristallografo russo Perovski, che per primo ha identifi-

cato la struttura cristallina con la formula ABX_3 , con X rappresentato da un atomo di ossigeno o di un alogeno. Il catione più grande A occupa un sito cubico-ottaedrico condiviso con dodici anioni X, mentre il catione più piccolo B è stabilizzato in un sito ottaedrico condiviso con sei anioni X. Le *perovskiti* più studiate finora sono state degli ossidi con proprietà ferroelettriche o superconduttive. Le *perovskiti* con elementi alogeni hanno avuto poca attenzione, fin quando è stato scoperto che potevano mostrare interessanti caratteristiche con transizione semiconduttore-metallo con dimensionalità crescente [27].

Oltre alla variazione delle proprietà elettriche, tali materiali mostrano una riduzione del *band-gap* quando la dimensionalità cresce da 2D a 3D. Questa caratteristica è importante perché la riduzione del *band-gap* ha aperto la strada alle applicazioni fotovoltaiche [29, 30, 31].

Si è iniziato con applicare una *perovskite* 3D, denominata *Methylammonium*⁸ (MA) con formula chimica $CH_3NH_3PbX_3$ (X = Br, I), come attivatore inorganico nelle celle di tipo dye-sensitized solar cells (DSSC) nel 2009 [28]. Risultati significativi sono stati ottenuti con la struttura $CH_3NH_3PbI_3$, che con un appropriato spessore di TiO_2 , usato come elettrodo ha mostrato un coefficiente di assorbimento dieci volte superiore di quello dei coloranti molecolari convenzionali a base di rutenio usati nelle celle solari a colorante organico.

Il catione $CH_3NH_3PbX_3$ è adatto come materiale assorbitore per *perovskiti* stabili. A questo si sono associate le molecole di *Formamidinium* (FA). Per migliorare la stabilità della morfologia si è introdotto il Cs nella struttura FA/MA, che favorisce anche la collezione di carica aumentando l'efficienza della cella (struttura con catione triplo Cs/FA/MA). L'utilizzo di TiO_2 con l'aggiunta di cloro ha permesso di migliorare la passivazione e raggiungere una migliore stabilità. Nel corso degli anni nei laboratori di tutto il mondo sono stati fatti notevoli progressi, aumentando l'efficienza della cella solare da 2-3% a oltre il 23%.

Recentemente si è proposto di utilizzare *perovskiti* drogate con *Guanidinium* ($(C(NH_2)_3^+)$, GUA) che permettono di aumentare la vita media dei portatori e quindi la tensione di circuito aperto migliorando ulteriormente la stabilità.

⁸Bromuro o ioduro di piombo.

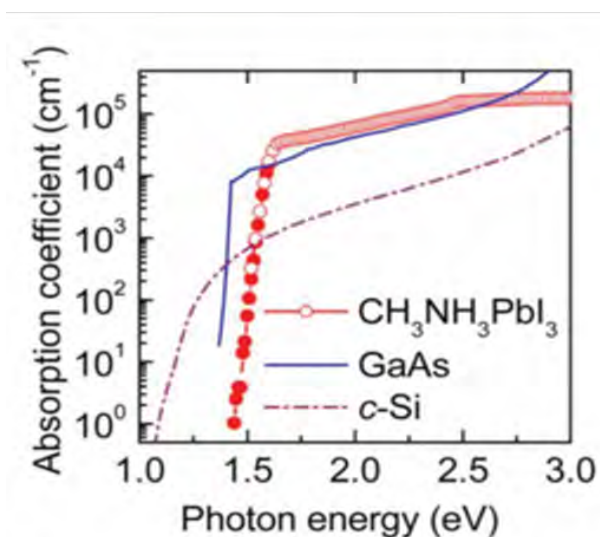
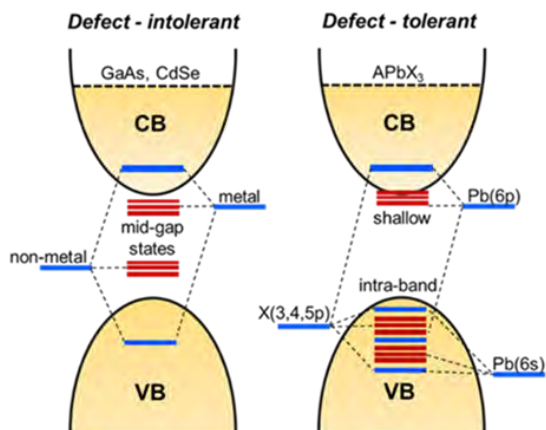


Figura 22: Confronto fra diagrammi a bande diretti nel caso meno tollerante ai difetti e nel caso della perovskite che viene considerata defect tolerant. Tale struttura porta a una curva di assorbimento molto ben definita e con uno spigolo netto. La perovskite ha livelli eccitonici con energia molto bassa (inferiore a kT) e masse efficaci molto basse; non ha stati profondi nella energy gap e anche bassi tassi di ricombinazione non radiativa. Inoltre la perovskite è caratterizzata da grandi lunghezze di diffusione e può raggiungere alti V_{oc} grazie al suo band gap che si può regolare variando la composizione. [32]

Le celle alla perovskite possono essere fabbricate in modi diversi. Tali metodi includono tecniche di deposizione basate su processi in soluzione come lo *spin-coating*, *slot-die coating*, oppure su processi in vuoto come l'evaporazione termica o la deposizione chimica da fase vapore.

Si tratta comunque di processi che potenzialmente si possono scalare per applicazioni

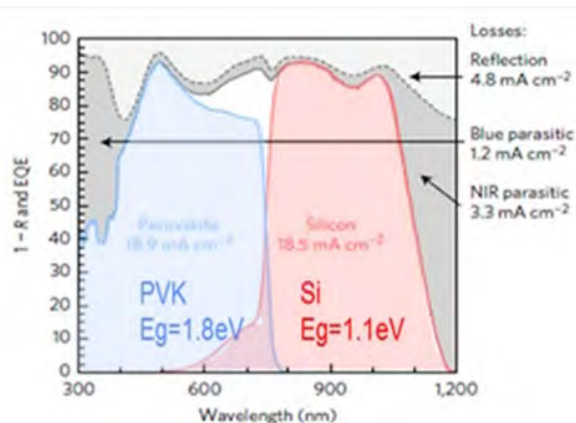


Figura 23: Efficienza quantica EQE, in blu e rosso, e perdite ottiche ($1-R$, dove R è la riflettanza della cella), in grigio, per una Tandem con cella top con 1.8 eV e una cella bottom di silicio, come il sistema perovskite/silicio. La top-cell perovskite ha un band-gap di 1.8 eV e la bottom cell di silicio ha un band-gap di 1.1 eV. La top-cell utilizza la parte di spettro nel blu e la bottom-cell utilizza la parte del rosso [33].

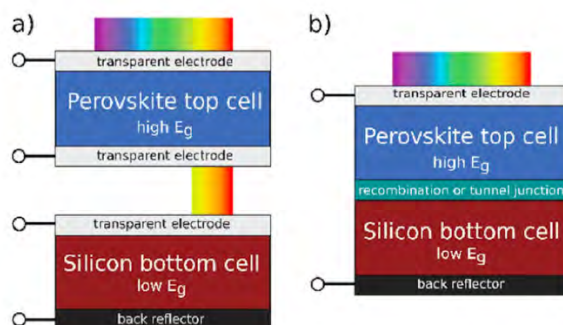


Figura 24: (Destra) Cella Tandem a quattro terminali. (Sinistra) Cella Tandem monolitica a due terminali [33].

industriali a basso costo.

È importante sottolineare però che le prestazioni stabili delle celle a perovskite sono ottenute solo in laboratorio con processi di cristallizzazione in atmosfera controllata e in azoto. Per poter passare a processi di tipo industriale è necessario che si introducano processi di preparazione in aria. È fondamentale quindi che il materiale che compone la perovskite sia ben schermato nei confronti dell'ambiente in modo da non avere problemi con l'umidità.

Dunque, nonostante progressi notevoli dal punto di vista scientifico, le perovskiti sono ancora in uno stadio sperimentale e presentano notevoli

li problemi di scalabilità di processo su grande area (le alte prestazioni sono ottenute su celle solari da laboratorio di aree di pochi cm^2).

Un altro aspetto limitante per la diffusione delle *perovskiti* su scala industriale e commerciale riguarda la presenza di piombo che ha una tossicità elevata.

Per fare in modo che le celle a *perovskite* siano utilizzabili in una struttura *Tandem* industriale è necessario risolvere i problemi di scalabilità, affidabilità e della tossicità dovuta al piombo. La comunità scientifica è comunque molto concentrata a trovare la soluzione ai problemi di scalabilità e affidabilità della *perovskite* e ogni anno si registrano progressi notevoli.

Ritornando all'architettura di dispositivo fotonico, una cella solare *Tandem* può essere ottenuta in diversi modi e diverse configurazioni, ognuna delle quali ha vantaggi e svantaggi.

Con riferimento alla Figura 24, l'architettura più immediata è quella ottenuta sovrapponendo meccanicamente le celle con una configurazione a quattro terminali (4T). Le due celle sono realizzate in maniera indipendente e disposte una sull'altra e contattate individualmente.

Questa configurazione comporta comunque problemi legati alla trasparenza dei contatti, che devono essere attraversati dalla luce nell'intervallo di lunghezza d'onda opportuno per poter essere assorbita dalla cella superiore e da quella inferiore.

Durante il funzionamento, le due celle della struttura *Tandem* 4T possono essere tenute indipendenti ai loro punti di massima potenza, con sistemi di inseguimento (solar tracking) separati. Ciò in particolare riduce le limitazioni sulla scelta del *band-gap* della *top-cell* e rende il sistema meno sensibile alle variazioni spettrali.

Di conseguenza la struttura a quattro terminali può raggiungere efficienze più alte, con celle top con *band-gap* che possono variare fra 1.6 eV e 2.0 eV, con un valore ottimale di circa 1.8 eV, quando si usa una cella sottostante di silicio (vedi Figura 25).

La Figura 24 mostra anche una *Tandem* monolitica a due terminali (2T) ottenuta con una *top cell* di *perovskite* e una *bottom-cell* di silicio; la *perovskite* è depositata sulla cella di silicio. Le due celle sono quindi connesse elettricamente in serie, tramite uno strato di interfaccia che permette

il passaggio della corrente fra le due celle tramite ricombinazione oppure tramite una giunzione a effetto tunnel quantistico.

Rispetto alla struttura a quattro terminali una *Tandem* 2T richiede solo un elettrodo trasparente riducendo l'impatto degli assorbimenti di luce parassiti e in linea di principio riduce il numero di processi e il costo di fabbricazione.

Seguendo la legge di Kirchhoff una *Tandem* monolitica avrà una tensione di circuito aperto data dalla somma delle V_{oc} delle due celle (top e bottom). L'aumento di V_{oc} porta dei benefici in termini di riduzione di perdite resistive nel sistema fotovoltaico. Inoltre le due celle devono essere progettate per generare correnti simili, perché la cella con corrente più bassa limita la corrente totale della *Tandem*. Questo limita il *band-gap* della *top-cell* a un valore di $1.7 \div 1.8$ eV. Inoltre, quando la *top-cell* viene depositata sulla *bottom-cell* si deve fare in modo che il processo non degradi le prestazioni di quest'ultima. La *bottom-cell* deve poi comportarsi come un buon substrato durante la deposizione della *top-cell* e ciò è alquanto difficile a causa della testurizzazione della superficie della cella di silicio.

Usando il principio del bilancio dettagliato, descritto in precedenza, si può ottenere il limite teorico per una cella *Tandem perovskite/silicio* che è intorno al 40%. Nel caso di *Tandem* 2T si trova una finestra molto stretta e l'efficienza diminuisce bruscamente appena ci si sposta dal valore ideale di *band-gap* della *top-cell*, a causa del vincolo di adattare le correnti delle due celle [33].

Conclusioni

L'aumento incredibile dei volumi di produzione dei moduli fotovoltaici e la corrispondente riduzione dei costi hanno notevolmente aumentato le prospettive per una veloce transizione verso un futuro più sostenibile. La tecnologia delle celle solari al silicio continuerà ad evolversi fino a raggiungere efficienze molto vicine al limite teorico del silicio del 29%, calcolato da Shockley e Queisser.

L'utilizzo di schemi avanzati di passivazione in celle ad eterogiunzione che utilizzeranno silicio molto sottile agevolerà tale evoluzione. Ciò porterà ad una ulteriore riduzione dei costi, assi-

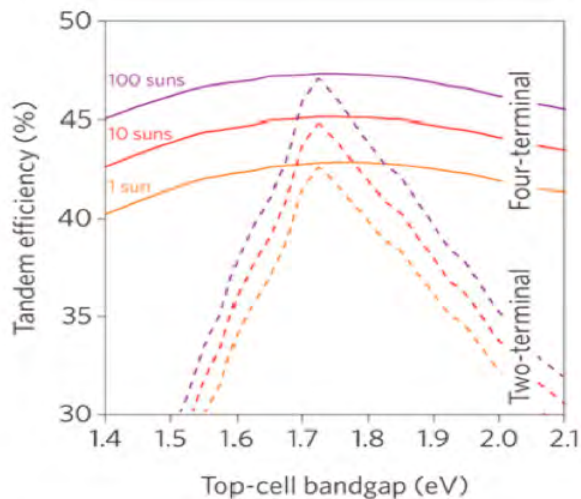


Figura 25: Limite teorico dell'efficienza di una struttura Tandem a due terminali e a quattro terminali in funzione del band-gap della top-cell [33].

stata anche dallo sviluppo delle architetture dei moduli bifacciali. Nei prossimi anni vedremo la transizione verso una nuova tecnologia che permetterà di superare il limite teorico del silicio superando il 29% di efficienza. L'opzione migliore sarà probabilmente l'architettura Tandem in cui si assocerà una cella bottom al silicio cristallino ultra-sottile ottenuta con processo industriale ben consolidato ad una cella top a film sottile ottenuto con materiale a basso costo. La sfida sarà trovare il materiale adatto dal punto di vista della stabilità, della non tossicità e della ampia disponibilità delle risorse.

Continuando con il trend di crescita osservato negli ultimi anni, il fotovoltaico sarà sempre più affermato e riuscirà a diventare la fonte di elettricità a costo più basso, fornendo una soluzione sostenibile alla sfida posta dal riscaldamento globale.

Alcune proiezioni pubblicate di recente stabiliscono che entro il 2050 le installazioni di moduli fotovoltaici supereranno i 20 TW, e ci sono anche studi che proiettano tale valore oltre i 50 TW, considerando scenari che ipotizzano una forte de-carbonizzazione dell'elettricità seguita dall'elettrificazione di quasi tutte le componenti del sistema energetico [1]. I primi passi della ricerca sulle celle solari sono stati guidati dalla necessità di fornire energia ai satelliti e dal lancio della nuova era di esplorazione spaziale.

Gli sforzi successivi di R&D, con grandi investimenti negli Stati Uniti, in Europa, Giappone

e, negli ultimi anni, in Cina, hanno portato l'industria fotovoltaica al punto di avere un ricavo superiore ai 100 miliardi di dollari all'anno. Nei prossimi anni sarà richiesto un grande impegno di ricerca focalizzato su nuovi materiali, progettazione dei moduli, affidabilità, integrazione di prodotto e metodologia di produzione per uno sviluppo possibile del fotovoltaico su una scala di molti terawatt.



- [1] N. M. Haegel et al.: "Terawatt-scale photovoltaics: Transform global energy", *Science* **364** (2019) 6443.
- [2] IHS Markit 2019. Photovoltaics Report. On line. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE with support of PSE GmbH. Freiburg, 14 November 2019 (www.ise.fraunhofer.de)
- [3] E. Vartiainen et al., "PV LCOE in Europe 2015-2050". 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference, September 14 - 18, 2015, Hamburg, Germany.
- [4] International Technology Roadmap of Photovoltaics. VDMA (Verband Deutscher Maschinen und Anlagenbau German) Engineering Federation. 10th Edition. March 2019. (<http://www.itprv.org>) www.itprv.org. VDMA Lyoner str. 18. 60528 Frankfurt Am Main. Germany.
- [5] E. Becquerel: "On Electric Effects under the Influence of Solar Radiation", *Compt. Rend.* **9** (1839) 561.
- [6] R.S. Ohl. "Light-Sensitive Electric Device". US Patent 2,402,662. (1941).
- [7] D. M. Chapin et al.: "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power", *J. Appl. Phys.* **25** (1954) 676.
- [8] D.C. Reynolds et al. Photovoltaic Effect in Cadmium Sulfide *Phys. Rev.* 961954533
- [9] W. Shockley and H. J. Queisser: "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells", *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 510.
- [10] M.A. Green, S.P. Bremner: "Energy conversion approaches and materials for high-efficiency photovoltaics", *Nature Materials* **16** (2016) 23.
- [11] J. Friedrich et al., *Czochralski Growth of Silicon Crystals Handbook of Crystal Growth (Second Edition) Volume 2A*, P. Rudolph Ed., Elsevier, Amsterdam, (2015) Pages 45-104.
- [12] S.M. Sze, K.K. Ng: *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley Interscience, Hoboken New Jersey (2007).
- [13] M. Mittag et al., Techno-Economic Analysis of Half Cell Modules, "The Impact of Half Cells on Module Performances and Costs". 36th EU PV Solar Energy Conference, 9-13 September 2019, Marseille, France.
- [14] H. Fischer, W. Pschunder, "Investigation of Photon and Thermal Changes in Silicon Solar Cells". Proceedings of the 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Palo Alto, CA, USA, 13-15 November 1973.

- [15] J. Schmidt, K. Bothe: "Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon", *Phys. Rev. B* **69** (2004) 24107.
- [16] F. Fertig et al.: "Mass production of p-type Cz silicon solar cells approaching average stable conversion efficiencies of 22%", *Energy Procedia* **124** (2017) 338.
- [17] M. Pander et al., "Benchmarking light and elevated temperature induced degradation (LeTiD)", 35th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Brussels, Belgium 2018.
- [18] J. Berghold, et al. "Potential Induced Degradation of Solar Cells and Panels", Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Spain, 2010, pp. 3753-3759.
- [19] <http://www.ampere-h2020.eu/>. Portale Programmi Horizon 2020 della Comunità Europea.
- [20] K. Yoshikawa, et al.: "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%", *Nature Energy* **2** (2017) 17032.
- [21] G. Condorelli et al. "Contamination control challenges on SHJ solar cell processing". 2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC).
- [22] G. Condorelli et al.. "High Efficiency Hetero-Junction: From Pilot Line To Industrial Production". Published in: 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC).
- [23] C. Colletti et al., AMPERE: An European project aimed to decrease the Levelized Cost of Energy with innovative heterojunction bifacial module solution ready for the market. Published in: 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC).
- [24] J. Melsken et al.: "Passivating Contacts for Crystalline Silicon Solar Cells: From Concepts and Materials to Prospects", *J. of Photovoltaics* **8** (2018) 373.
- [25] Ken Xingze Wang, Zongfu Yu, Victor Liu, Yi Cui, and Shanhui Fan: "Absorption Enhancement in Ultrathin Crystalline Silicon Solar Cells with Antireflection and Light-Trapping Nanocone Gratings", *Nano Letters* **12** (2012) 1616.
- [26] K. A. Bush et al.: "23.6%-efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability", *Nature Energy* **17009** (2017) 1.
- [27] C. H. Henry: "Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells", *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 4494.
- [28] N. G. Park: "Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology", *Materials Today* **18** (2015) 65.
- [29] D. B. Mitzi, et al.: "Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure", *Nature* **369** (1994) 467.
- [30] Q. Jiang et al.: "Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells", *Nature Photonics* **13** (2019) 460.
- [31] S. D. Stranks, et al.: "Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber", *Science* **342** (2013) 341.
- [32] N. Torabi, et al.: "Progress and challenges in perovskite photovoltaics from single- to multi-junction cells", *Materials Today Energy* **12** (2019) 70.
- [33] J. Werner et al.: "Perovskite/Silicon Tandem Solar Cells: Marriage of Convenience or True Love Story? - An Overview", *Adv. Mater. Interfaces* **5** (2018) 1700731.

Cosimo Gerardi: è responsabile della Ricerca e Sviluppo per la Tecnologia Fotovoltaica nella Unità 3SUN di Enel Green Power di Catania. Si occupa di definire la roadmap tecnologica per la realizzazione di moduli fotovoltaici realizzati per Enel Green Power.