

DAI MATERIALI AI DISPOSITIVI

IL CENTRO MIB-SOLAR DELL'UNIVERSITÀ MILANO-BICOCCA È STATO ISTITUITO NEL 2010 CON L'INTENTO DI OFFRIRE UN SUPPORTO DI RICERCA E SVILUPPO AL MONDO IMPRENDITORIALE ITALIANO NEL CAMPO DEL SOLARE. LE ATTIVITÀ TOCCANO TUTTE LE TECNOLOGIE FV, MA SI CONCENTRANO SOPRATTUTTO SUI MODULI A FILM SOTTILE IN CIGS E SULLE CELLE IBRIDE A COLORANTE

Simona Binetti, Maurizio Acciarri e Alessandro Abbotto - Università degli Studi di Milano-Bicocca

Il centro **MIB-SOLAR** nasce nel luglio 2010 con l'obiettivo di riunire, organizzare e potenziare le diverse esperienze di ricerca nel campo dei materiali e dispositivi per le energie solari già presenti presso l'**Università di Milano-Bicocca**. In Università e in particolare nel **Dipartimento di Scienza dei Materiali** esistevano, in alcuni casi già da molti anni, in altri sviluppate più di recente, competenze nel comparto delle tecnologie fotovoltaiche [1-5]. Negli ultimi anni era però emersa chiaramente la necessità di creare un centro per le tecnologie fotovoltaiche che consentisse di passare dalla fase di ricerca, sostanzialmente di laboratorio, a quella di messa a punto di veri e propri dispositivi sia di piccole dimensioni sia con caratteristiche proprie dello stadio pre-competitivo. Esigenza suggerita anche dalla totale assenza di realtà analoghe nel territorio lombardo, a differenza di quanto avveniva in altre regioni italiane, come Lazio e Veneto. Con la nascita del centro

MIB-SOLAR si era inteso sopperire, quindi, alla carenza di sviluppo a livello di dispositivo, dando seguito, con criteri di qualità più elevati e competitivi, alle iniziative che alcuni gruppi del Dipartimento di Scienza dei Materiali avevano già cominciato a sviluppare in modo esplorativo: la costruzione e la caratterizzazione di dispositivi di nuova generazione nel tentativo di allungare la filiera produttiva, non limitandosi al solo studio del materiale, ma concretizzando queste ricerche nella messa a punto di soluzioni innovative. La fase di passaggio dalla progettazione del materiale a quella del dispositivo era infatti assente all'interno della struttura universitaria, limitando fortemente la possibilità di porsi come interlocutori attendibili presso il mondo imprenditoriale e altri operatori del settore (enti pubblici, consorzi europei, ecc.). A questo scopo il centro si è dotato di diversi laboratori, equipaggiati con strumenti e attrezzature all'avanguardia nel panorama mondiale, per lo studio di materiali per la produzione di energia solare e di

un laboratorio di circa 100 m² in atmosfera protetta ISO 7 per la fabbricazione e caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici inorganici e organici di piccole e medie dimensioni (moduli e mini-pannelli). Con la costituzione del centro e la realizzazione di nuovi laboratori e strutture, l'ateneo di Milano-Bicocca si propone di offrire al mondo imprenditoriale nazionale, e in particolare a quello lombardo, un supporto nella ricerca e sviluppo di nuovi materiali e tecnologie e di fornire un'attività di sostegno e di trasferimento tecnologico alle aziende operanti nel settore solare. Obiettivo che è stato pienamente raggiunto, come dimostrano i diversi contatti e contratti di ricerca con aziende del settore stipulati in questi due anni. La ricerca avanzata nel campo dello sfruttamento dell'energia solare, dall'effetto fotovoltaico alla fotocatalisi, è la missione principale del Centro. Molte le tematiche di ricerca affrontate, con competenze che coprono tutte le tecnologie fotovoltaiche attualmente sul mercato, dal silicio cristallino alle celle a tripla

giunzione [6-8]. Gli sforzi principali, tuttavia, sono legati allo sviluppo di celle solari a film sottili organici e inorganici, in particolare:

- dispositivi fotovoltaici a base inorganica di tipo CuInGaSe_2 (CIGS);
- dispositivi fotovoltaici a base organica/ibrida a colorante (*dye-sensitized solar cells* - DSC).

DISPOSITIVI IN FILM SOTTILE CIGS

Il Copper Indium Gallium (di)Selenide (CIGS) è una lega quaternaria, cioè una soluzione solida di rame, indio gallio e selenio con struttura cristallografica della calcopirite. Il suo predecessore è il CIS (Copper Indium diSelenide), già studiato come semiconduttore per celle solari sin dagli anni Settanta nei laboratori Bell. Nonostante la complessità intrinseca a una lega, esso presenta numerosi peculiarità e vantaggi. Il materiale è caratterizzato da una *gap* diretta variabile il cui valore dipende dalla concentrazione di gallio (variabile da circa 1 eV a 1,7 eV). Con stechiometria di $\text{CuIn}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{Se}_2$, il CIGS ha un *gap* di 1,25 eV, vicino al massimo teorico della conversione fotovoltaica dell'energia solare. Ha il coefficiente di assorbimento più alto rispetto a qualsiasi semiconduttore esistente: è di fatto sufficiente 1 μm di materiale per assorbire più del 90% della luce solare. Un'altra delle caratteristiche principali del CIGS è la capacità di tollerare elevate variazioni di composizione senza apprezzabili differenze nelle proprietà optoelettroniche. Le migliori celle solari in CIGS vengono cresciute su vetro secondo la seguente

Figura 1.
La tecnologia per la deposizione roll to roll di dispositivi CIGS messa a punto dai ricercatori del MIB-SOLAR con l'azienda Voltasolar.



MIB-SOLAR FORMA GIOVANI RICERCATORI NEL FOTOVOLTAICO

Accanto alle attività scientifiche e di ricerca applicata, il MIB-SOLAR mira anche a formare giovani ricercatori in grado di entrare nel mercato con una preparazione idonea allo sviluppo incessante delle nuove tecnologie. Inoltre, esercita un'intensa attività di divulgazione scientifica e di sensibilizzazione verso le energie rinnovabili. In tale ambito quest'anno, in collaborazione con il Progetto Lauree Scientifiche dell'Università di Milano-Bicocca, è stata organizzata una scuola di formazione e aggiornamento sull'energia, con una sessione teorica ed esercitazioni pratiche in laboratorio. Scopo principale dell'iniziativa è aggiornare gli insegnanti sugli ultimi e innovativi sviluppi delle nuove forme di produzione di energia, in particolare da fonti rinnovabili. A questo si aggiunge un obiettivo di carattere metodologico: definire, attraverso il tema energia, un percorso innovativo per insegnare le scienze mediante attività laboratoriale e con attinenza al quotidiano. Gli insegnanti, infatti, presso il centro MIB-SOLAR svolgono delle attività di laboratorio nelle quali preparano e caratterizzano celle DSC, mettendo a punto anche una metodologia e un protocollo che consentano loro di replicare questa esperienza nelle proprie scuole. Nel corso dell'anno sono anche previsti incontri in collaborazione con scuole primarie, medie e superiori per promuovere presso i giovani allievi le tematiche scientifiche e tecnologiche, con particolare riferimento al campo delle energie pulite e rinnovabili e all'energia solare.

sequenza: contatto retro, strato assorbitore, *buffer layer* di CdS, TCO (Ossido Trasparente Conduttivo) e, infine, griglia superiore di contatti. Il contatto retro è generalmente un film sottile di Molibdeno (Mo) depositato per *magnetron sputtering*, tipicamente dello spessore di 500-1.000 nm. La giunzione viene generalmente formata per deposizione da bagno chimico di un sottile *buffer layer* (50-80 nm) di CdS. Il CdS sembra essere finora il materiale migliore, ma a causa dei problemi legati all'impatto ambientale del cadmio, gli sforzi sono volti a realizzare giunzioni con materiali alternativi come ZnS, ZnSe, In_2S_3 , $(\text{Zn},\text{In})\text{Se}$, $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ e MgZnO . La lega $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) è il più promettente materiale per celle solari a film sottile per via delle alte efficienze recentemente ottenute sia in test di laboratorio sia in linee di produzione usando substrati in vetro [9]. Sono state prodotte, infatti, celle CIGS con efficienze record del 20,3% e moduli con efficienze del 13,4%.

Il CIGS inoltre può essere depositato tramite procedure facilmente scalabili (ad esempio per *sputtering*) non solo su substrati rigidi, ma anche su substrati flessibili, caratteristica molto interessante per la *Building integration photovoltaic* (Bipv), dove gli elementi fv diventano parte integrante dell'edificio, spesso fungendo da rivestimento esterno.

UNA NUOVA TECNICA DI DEPOSIZIONE

Lo sviluppo delle celle solari a base di CIGS presenta ancora diverse problematiche, legate alla complessità del materiale assorbitore e alla sua scarsa conoscenza, che rendono non banale ottenere proprietà e prestazioni uniformi su larga scala. Le maggiori difficoltà provengono dal trasferimento della tecnologia di deposizione dal livello di laboratorio (celle di pochi cm^2) a quello industriale (moduli di qualche m^2). Inoltre, una produzione massiva richiede tecniche di deposizione in grado di assicurare la deposizione omogenea del film su larga scala, possibilmente *roll to roll*, e la possibilità di utilizzare substrati flessibili.

In Italia pochi gruppi lavorano sulle celle a singola giunzione in CIGS e nessuno è stato ancora in grado di impiantare una linea pilota sulla base dei test di laboratorio.

In quest'ultimo ambito si colloca l'attività svolta presso il MIB-SOLAR, che in collaborazione con una piccola azienda lombarda, **Voltasolar**, sta mettendo a punto una nuova metodologia di deposizione, sia per la crescita su vetro sia per una deposizione *roll to roll* su substrati flessibili



Figura 2.
Cella DSC realizzata presso il MIB-SOLAR dell'Università Milano-Bicocca.

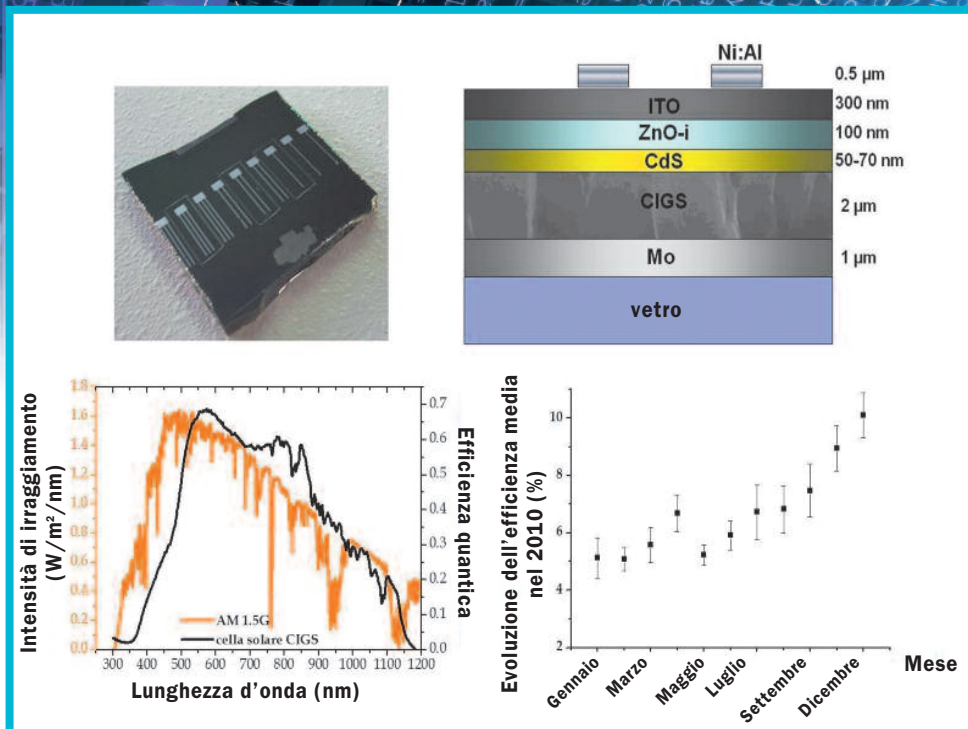


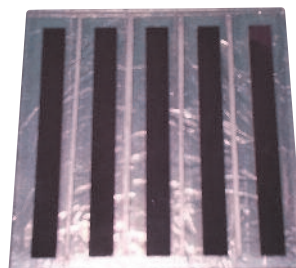
Figura 3. Principali caratteristiche, in termini di struttura e prestazioni, delle celle CIGS realizzate presso il Mib-Solar.

(Figura 1, pagine precedenti). Questa nuova tecnica prevede la deposizione dei metalli per via *sputtering* e la selenizzazione degli strati tramite evaporazione [10]. In meno di tre anni di lavoro il processo è stato ottimizzato (si sono raggiunte efficienze del 14%) ed è pronto per la realizzazione di una linea pilota. L'attività del MIB-SOLAR prosegue nell'approfondimento della conoscenza del materiale, per aumentarne l'efficienza, e nello studio di nuovi materiali come la kesterite [11], lega quaternaria che non prevede l'utilizzo di elementi rari quali l'Indio.

LE CELLE IBRIDE A COLORANTE

Nell'ambito del fotovoltaico organico e ibrido, le celle DSC (*dye-sensitized*

solar cell) mostrano le migliori potenzialità in termini di rapporto fra efficienza e costo. Infatti, contrariamente ad altre tecnologie fv organiche, i dispositivi DSC hanno attualmente raggiunto uno stato avanzato sia a livello di sviluppo sia di produzione pilota. Questo tipo di dispositivi presenta una migliore efficienza e stabilità rispetto alle celle organiche/polimeriche, tanto che è già iniziata la loro commercializzazione per applicazioni in interni o altre situazioni dove non è richiesta elevata potenza. Rappresentano quindi una tecnologia consolidata, per la quale nei prossimi anni ci si attende un ulteriore sviluppo in termini di



aumento di efficienza e diminuzione dei costi. Ultimo, ma non meno importante, le DSC a stato solido, basate su elettroliti

molecolari a stato solido o polimerici, sono particolarmente adatte per l'integrazione architettonica del fotovoltaico, dal momento che tale tecnologia è in grado di fornire dispositivi che funzionano perfettamente anche se disposti verticalmente, non diretti necessariamente a Sud (luce diffusa), e dai colori piacevoli (giallo, arancione o verde) o anche trasparenti, caratteristica ineguagliata nel panorama fv.

Da un punto di vista generale, una cella DSC è costituita da un elettrodo di biossido di titanio (TiO_2) nanocristallino modificato da un colorante e realizzato su Ossido Conduttivo Trasparente (TCO), un contro elettrodo di platino (Pt) e una soluzione elettrolitica con una coppia *redox* ioduro/triioduro fra gli elettrodi.

In particolare, le nanoparticelle di TiO_2 sono ancorate al sensibilizzatore organico in grado di sfruttare la luce solare e sono tipicamente circondate dall'elettrolita liquido che assicura il trasporto di carica tra le varie componenti della cella.

I fotoni incidenti vengono catturati dal sensibilizzatore organico e la coppia elettrone-lacuna generata



viene trasferita all'interfaccia fra il semiconduttore inorganico e l'elettrolita *redox*.

LA RICERCA SUI SENSIBILIZZATORI

L'attuale record in condizioni standard AM 1,5 supera il 12% di efficienza [12], ma numerosi esempi, in genere a base di complessi di rutenio, sono noti con efficienza superiori al 10% [13]. Più di recente, in diversi centri di ricerca, tra i quali il MIB-SOLAR, sono state sviluppate nuove classi di fotosensibilizzatori organici senza la presenza di metallo, per costi ancora più competitivi, elevata facilità di sintesi e purificazione, minore tossicità. I cromofori organici presentano inoltre una varietà strutturale praticamente infinita, che consente di ottimizzarne a piacere le proprietà ottiche ed elettroniche e, quindi, pervenire a efficienze ancora più elevate.



Figura 4. Esempi di dispositivi DSC sviluppati al MIB-SOLAR.

Nei prossimi anni la sfida sarà focalizzata sullo sviluppo integrato di componenti innovative di nuova generazione, dai fotosensibilizzatori pancromatici, ovvero in grado di assorbire efficacemente tutto lo spettro della radiazione solare, alle nanostrutture di carbonio (nanotubi e grafene) per elettrodi non convenzionali, alla crescita di nanoarchitetture ordinate di biossido di titanio per un'interazione

migliore e più efficiente con il colorante. La chiave del successo è la diminuzione di tutti quei fattori che attualmente portano a una diminuzione delle prestazioni. Quando questo problema sarà risolto, le celle DSC potranno arrivare, secondo alcune stime recenti, a efficienze anche del 20-25%, paragonabili a quelle attuali a base di silicio, ma con costi di gran lunga inferiori. ■

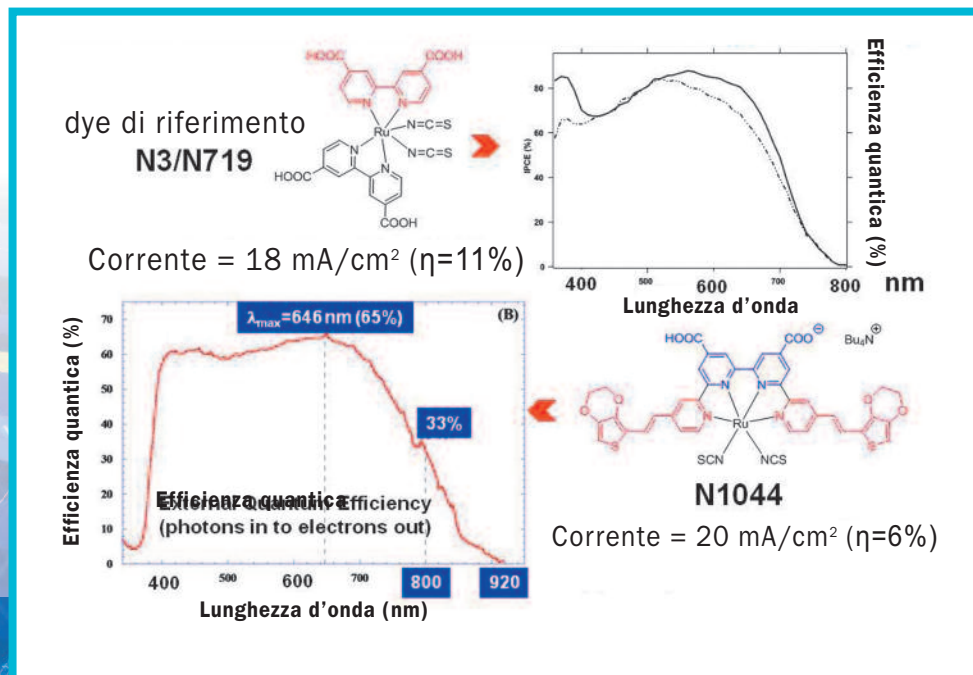


Figura 5. Risposta pancromatica di fotosensibilizzatori sviluppati presso i laboratori Mib-Solar dell'Università di Milano-Bicocca.

[1] M. Acciarri & S. Binetti, *Watt di picco meno caro. La sfida della ricerca*, PV Technology 4 38-42, (2009)

[2] A. Abboto, *Celle di Graetzel: L'innovazione che imita la Natura*, PV Technology 1 12-14 (2009)

[3] A. Abboto, *Celle organiche: una tecnologia rivoluzionaria*, PV Technology 3 12-13 (2009)

[4] A. Abboto, *Celle organiche. L'Italia tra i primi della classe* PV Technology 4 16-17 (2009)

[5] A. Le Donne, M. Acciarri & S. Binetti, *L'energy down-shifting per aumentare l'efficienza delle celle*, PV Technology 39,2 (2010)

[6] A. Le Donne, M. Dilda, M. Crippa, M. Acciarri and S. Binetti, *Optical Materials*, 2011 33 1012-1014

[7] R. Slunjski, I. Capan, B. Pivac, A. Le Donne, and S. Binetti, *Solar energy materials and solar cells*, 95, 529-533 (2011)

[8] M. Morgano, I. Perez-Wurfl, I & S. Binetti *Science of Advanced Materials* Vol.3, pp. 388-400, (2011)

[9] G. Hering, *Photon International*, July 2010 134

[10] M. Acciarri, S. Binetti, A. Le Donne, B. Lorenzi, L. Caccamo, L. Miglio, R. Moneta, S. Marchionna, and M. Meschia Cryst. Res. Technol., 1 - 6 (2011).

[11] D. Mitzi, O. Gunawan, T. Todorov, K. Wang, s. Guha *Solar Energy materials & solar cells* 95 1421-1436 (2011)

[12] Yella, A.; Lee, H. -W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W. -G.; Yeh, C. -Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science*, 334, 629-63 (2011)

[13] Abboto, A.; Manfredi, N. *Dalton Trans.*, 40, 12421-12438 (2011)