



## FOTVOLTAICO INORGANICO: SFIDE E PROSPETTIVE

*Gli autori esplorano le sfide e le prospettive delle celle solari a film sottile, con un' enfasi sulla necessità di una transizione verso fonti energetiche più ecocompatibili e sostenibili. L'analisi si concentra sulle tecnologie emergenti, come le celle solari a base di kesterite e quelle ai calcogenuri di antimonio. Non si trascura di evidenziare le sfide attuali che devono essere affrontate per aumentare le prestazioni fotovoltaiche.*

L'incremento rapido della domanda globale di energia, l'aumento progressivo del prezzo mondiale del petrolio e del gas, insieme al crescente inquinamento globale, hanno fortemente evidenziato la necessità di un approvvigionamento energetico ecocompatibile, accessibile e sostenibile. Di fatto, le principali fonti energetiche dall'epoca della Rivoluzione Industriale sono state il carbone, il petrolio e il gas naturale, la cui combustione è la causa principale dell'aumento delle emissioni di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera terrestre. Quindi, per fronteggiare l'enorme domanda energetica globale prevista per il 2050 e, al contempo, salvaguardare l'ambiente, è necessario che l'energia da fonti rinnovabili sia di facile

accesso e utilizzo nella vita di tutti i giorni. Malgrado negli ultimi vent'anni, le energie rinnovabili siano riuscite ad inserirsi in molti settori di utilizzo finale (elettricità, riscaldamento/condizionamento e trasporti), l'obiettivo dell'indipendenza energetica da fonti fossili è ancora lontano dall'essere realizzato. La produzione di elettricità rinnovabile ha raggiunto circa 507 GW nel 2023, quasi il 50% in più rispetto al 2022, con il continuo sostegno politico in più di 130 Paesi, che ha stimolato un cambiamento significativo nel trend di crescita globale (Fig. 1) [1]. Il fotovoltaico (FV) svolge un ruolo fondamentale nel fronteggiare questa sfida, soprattutto con la richiesta di energia destinata a crescere in modo signifi-

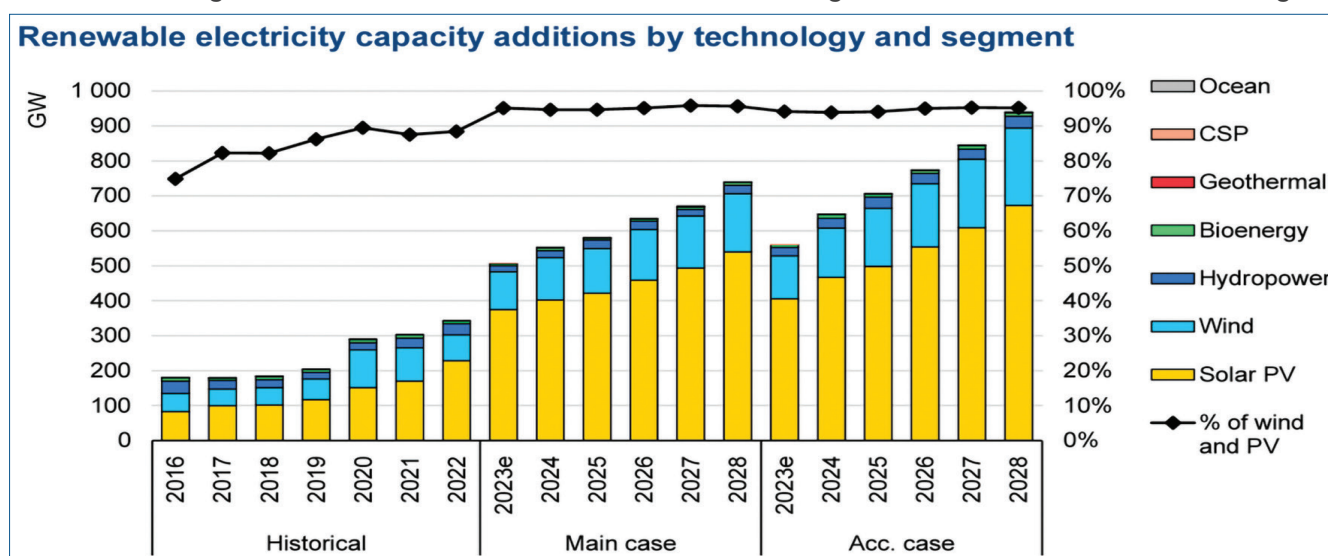


Fig. 1 - Capacità di elettricità prodotta da fonti rinnovabili, nel recente passato e in previsione; CSP corrisponde a energia solare concentrata, mentre "main case" e "acc. case" si riferiscono a due scenari di spinta politica diversi (moderata il primo e sostanziale il secondo) [1]

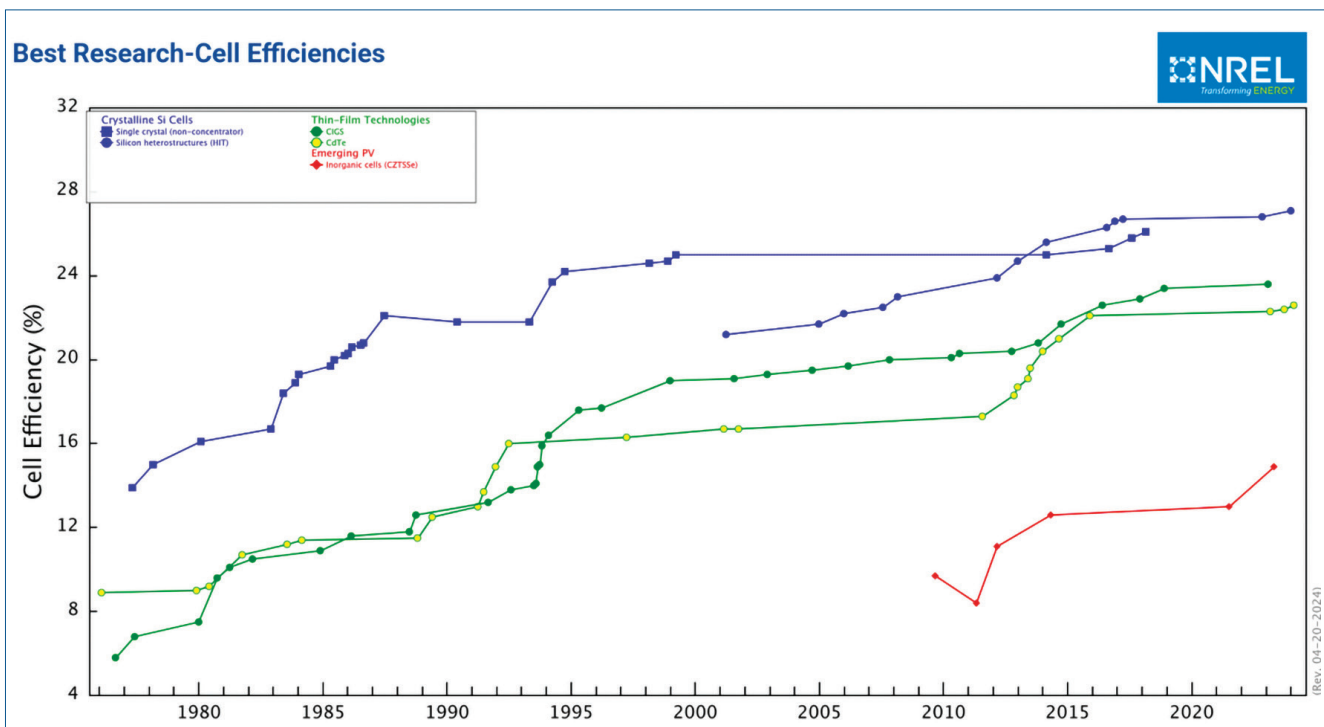


Fig. 2 - Efficienze FV record nel tempo (dal 1976 ad oggi); in blu celle solari a base di silicio cristallino, con (pallino - 27,1%) e senza (quadrato - 26,1%) etero strutture; in verde celle inorganiche a film sottili ad alta efficienza, CIGS (pallino verde - 23,6%) e CdTe (pallino giallo - 22,6%); in rosso il CZTSSe (rombo - 14,9%)

cattivo nelle prossime decadi a causa del continuo aumento della popolazione mondiale. Sfruttando l'energia solare, possiamo garantire un approvvigionamento energetico sicuro, sostenibile ed economicamente vantaggioso per le generazioni future. Ma, quasi tutte le attuali tecnologie FV disponibili commercialmente soffrono di vincoli materiali o di risorse che probabilmente limiteranno il loro futuro ruolo nelle applicazioni su scala globale. Ad esempio, i dispositivi basati su silicio cristallino, che dominano il mercato dei pannelli solari, richiedono un'elevata quantità di energia per fabbricare i moduli. Inoltre, questa tecnologia richiede l'impiego di supporti rigidi e pesanti, pertanto, il suo utilizzo è interdetto per applicazioni leggere quali l'integrazione su dispositivi indossabili, su autoveicoli o su superfici ricurve. D'altra parte, la tecnologia a film sottile basata su CdTe, o su  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS), che spicca sul mercato dei moduli flessibili grazie alle elevate e stabili prestazioni, soffre molto della bassa disponibilità di uno o più elementi presenti nei dispositivi (vale a dire Te, In e Ga). Pertanto, composti basati su elementi abbondanti in natura sono studiati per superare questo possibile limite

tecnologico [2]. La Fig. 2 mostra l'evoluzione storica delle prestazioni del FV basato su Si cristallino (blu) e delle tecnologie a film sottile più efficienti (verde); in rosso è indicato il materiale di punta dei film sottili emergenti: il  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  (CZTSSe). Infatti, recentemente, la kesterite, rappresentata principalmente da  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  (CZTSSe), sta emergendo come una promettente alternativa per la produzione su larga scala di energia FV. Questi materiali (Fig. 3), sono composti da elementi abbondanti sulla crosta terrestre, offrono un alto coefficiente di assorbimento, un gap energetico a transizione diretta e variabile a seconda del rapporto S/Se, una conducibilità di tipo p e sono stabili chimicamente per decenni anche in condizioni di lavoro. Tuttavia, nonostante il loro potenziale, le loro prestazioni devono essere ottimizzate per promuoverne la produzione su scala industriale. Anche se ci sono stati progressi considerevoli nelle prestazioni delle celle solari di kesterite, record attuale di efficienza di conversione dell'energia (PCE) = 14,9%, sono necessari ulteriori miglioramenti per raggiungere la PCE richiesta per l'applicazione pratica ( $\geq 20\%$ ). Prima di tutto, i difetti all'interno del mate-

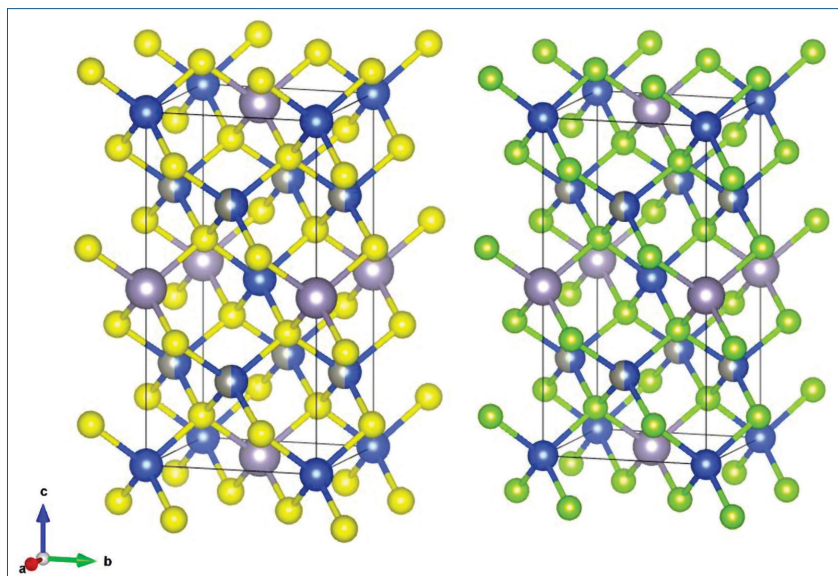


Fig. 3 - Strutture cristalline di CZTS e CZTSe, dove Cu è blu, Zn è grigio, Sn è violetto, S è giallo e Se è verde chiaro

riale devono essere ridotti per limitare i processi di ricombinazione. Anche se sono stati implementati diversi accorgimenti, come drogaggi e trattamenti post deposizione, le imperfezioni e la presenza di fasi secondarie deleterie non sono ancora sufficientemente ridotte. Infine, complesse e non ancora completamente comprese sono le relazioni tra il processo di crescita, la composizione chimica e le proprietà di trasporto o ricombinazione dei portatori foto-generati.

Nell'ultimo decennio, le celle solari a base di calcogenuri di antimonio, tra cui  $Sb_2Se_3$ ,  $Sb_2S_3$  e le loro leghe, hanno attratto grande interesse: notevoli progressi sono stati compiuti nel campo delle celle solari  $Sb_2(S,Se)_3$ , portando la PCE da 0,66% nel 2009 a oltre il 10% nel 2023. Tuttavia, nonostante i progressi, la commercializzazione delle celle solari  $Sb_2(S,Se)_3$  presenta ancora sfide da affrontare, come la produzione su larga scala e l'aumento della PCE di almeno un 50% rispetto al record attuale. Queste sfide richiedono una discussione sistematica e approfondita per valutare il potenziale commerciale effettivo delle celle solari  $Sb_2(S,Se)_3$  [3]. Inoltre, si è recentemente scoperto che

questi calcogenuri binari sono caratterizzati da strutture quasi-unidimensionali di  $Sb_4(S,Se)_6$ . Questa caratteristica strutturale fa sì che proprietà come il trasferimento di carica e gli stati di trappola dipendano dall'orientazione. Per quanto riguarda il trasporto dei portatori di carica, un controllo adeguato sulle condizioni di nucleazione e crescita cristallina può favorire la crescita preferenziale di piani cristallini che agevolino un efficiente trasporto della carica elettrica. Ci si attende che una comprensione approfondita dell'origine e dell'impatto dell'orientamento cristallino dei film di  $Sb_2(S,Se)_3$  sulle prestazioni dei dispositivi FV corrispondenti porti a una svolta nella PCE [4].

Sia nel caso di  $Sb_2(S,Se)_3$  che della kesterite, la cella FV è generalmente prodotta attraverso la deposizione di diversi strati di materiali. Questa architettura tipicamente include un substrato (per esempio vetro, fogli di molibdeno, acciaio, o poliimmide), molibdeno come contatto posteriore, il calcogenuro come strato assorbente la luce, solfuro di cadmio (CdS) come controparte n della giunzione p-n, ossido di zinco intrinseco (i-ZnO) e ossido di zinco drogato con alluminio (ZnO:Al o AZO) come finestra ottica, oltre a una griglia di contatto in alluminio per l'estrazione delle cariche (Fig. 4). Il cuore del dispositivo è la giunzione p-n, che converte i

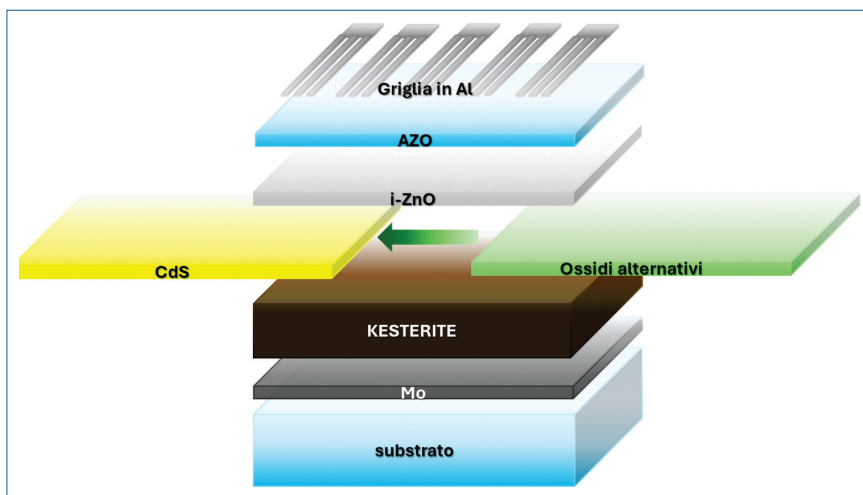


Fig. 4 - Tipica architettura di una cella solare a film sottile a base di calcogenuri



fotoni in coppie elettrone-buca. Quando un fotone con energia sufficiente viene assorbito, eccita un elettrone nella banda di conduzione, creando una coppia elettrone-buca. Il campo elettrico creato dalla giunzione p-n separa e dirige le cariche verso i contatti elettrici [5]. Questa architettura, derivante dall'epoca della ricerca sul CIGS, risulta tuttavia non ottimale sia per la kesterite che per  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ . Infatti, il CdS che funge da controparte di tipo n, presenta problemi di tossicità e produzione di rifiuti pericolosi, oltre a problematiche legate ad assorbimenti parassiti della luce incidente e ad un non-ideale allineamento delle bande energetiche [6]. Per superare queste difficoltà, diversi gruppi di ricerca stanno esplorando alternative al CdS, cercando materiali ecocompatibili, economici ed altrettanto efficaci. Tra le opzioni esaminate ci sono  $\text{ZnSnO}$  e  $\text{TiO}_2$ , ciascuno con potenziali vantaggi nel migliorare il trasporto delle cariche e la sostenibilità complessiva delle celle solari a base di calcogenuri [5, 7]. L'indagine sulle alternative al cadmio solfuro per le celle solari a base di calcogenuri rappresenta un passo fondamentale verso la realizzazione di un'energia solare più pulita e accessibile per tutti.

Una tecnologia FV economica richiede che sia i materiali grezzi che i processi di produzione siano a basso costo. Inoltre, le prestazioni FV devono essere durevoli nei decenni e il riciclo dei moduli a basso impatto ambientale. Per quanto riguarda il costo dei materiali grezzi, gli elementi con alta abbondanza nella crosta terrestre sono buoni candidati, tuttavia, sia l'estrazione che la lavorazione dei minerali devono risultare sostenibili. Ad esempio, lo zinco è ampiamente conosciuto come elemento sotto seria minaccia di esaurimento nei prossimi 100 anni, a causa della combinazione di produzione annuale limitata e grande impiego in molte applicazioni. Di conseguenza, in uno scenario FV su scala globale anche il CZTSSe potrebbe soffrire di vincoli materiali o di risorse. Pertanto, è necessario che già adesso cominci lo sviluppo di varianti di CZTS-

Se in cui lo zinco viene sostituito con un elemento più facilmente reperibile [2]. Poiché la stabilità delle prestazioni nel tempo non è un problema per il FV inorganico a film sottile, progettare un dispositivo che escluda componenti tossiche soddisferebbe anche l'ultima richiesta del mercato.

Recentemente, si sta provando a sostituire lo zinco con il più abbondante manganese (1100 ppm di Mn contro i 79 ppm di Zn), il quale potrebbe portare a dispositivi finali potenzialmente più economici. Quindi, il CMTS ( $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ ) è un materiale che offre interessanti prospettive, sebbene il metodo di deposizione del CMTS giochi un ruolo critico nelle prestazioni dei dispositivi finali.

Tecniche come lo spin-coating e la pirolisi spray hanno mostrato risultati promettenti, ma sono emerse sfide legate alle dimensioni dei grani e alla ricombinazione dei portatori di carica. Altri approcci, come la deposizione tramite evaporazione termica dei componenti, hanno permesso di ottenere miglioramenti significativi nelle prestazioni, con una particolare attenzione al controllo della composizione e della temperatura di solforizzazione. Tuttavia, problemi come la presenza di fasi secondarie

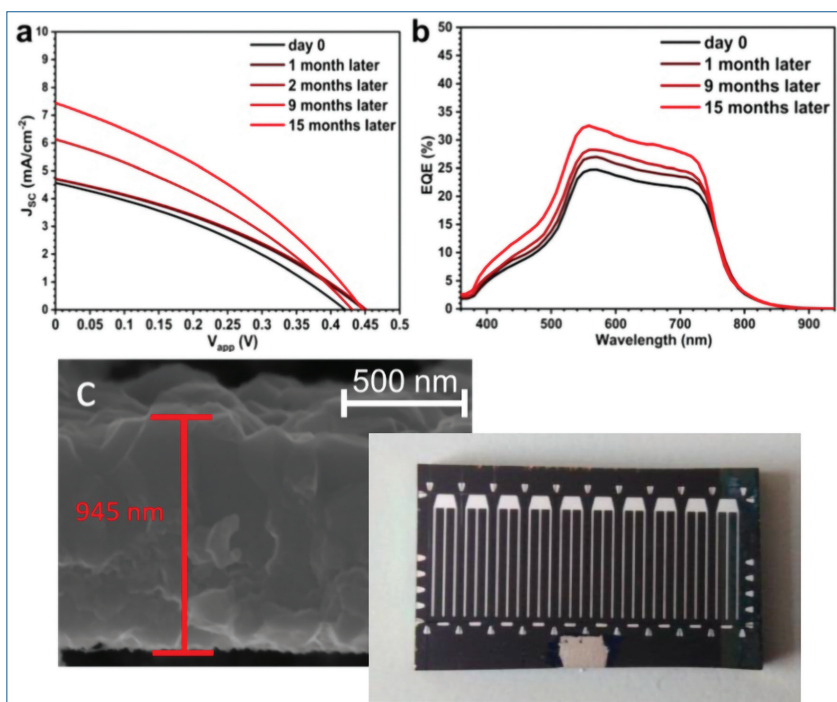


Fig. 5 - a) Evoluzione nel tempo della caratteristica corrente/voltaggio di una cella solare a CMTS; b) evoluzione nel tempo della risposta spettrale di una cella solare a CMTS; c) immagine al microscopio a scansione elettronica della sezione di una cella solare a CMTS e foto del dispositivo

e l'ossidazione del manganese ancora influenzano negativamente la PCE dei dispositivi. Alcuni record di PCE raggiunti sono stati incoraggianti, come nel caso di dispositivi FV basati su CMTS che hanno raggiunto PCE = 1,13% e che hanno riportato un positivo effetto dell'invecchiamento sulle prestazioni dei dispositivi (Fig. 5) [8], ma vi sono ancora molte sfide da affrontare per superare questi risultati. Per esempio, una metodologia chimica innovativa per la deposizione di film sottili di CMTS, che evita l'uso di agenti di solforazione esterni, ha mostrato promettenti risultati in termini di purezza del materiale e controllo degli stati di ossidazione del manganese [9]. Inoltre, è stato evidenziato come la sostituzione del CdS, nel caso dei dispositivi FV basati sul CMTS, sia cruciale per preservare il materiale assorbitore e riuscire ad estrarre la carica [9]. Continuare a sviluppare nuove tecniche di deposizione e a studiare materiali complementari non tossici potrebbe portare a una maggiore adozione del CMTS nelle tecnologie FV del futuro.

In conclusione, il crescente fabbisogno energetico globale e la necessità di ridurre l'impatto ambientale richiedono soluzioni innovative nel settore dell'energia solare. Le tecnologie FV inorganiche emergenti a film sottile offrono promettenti alternative per la produzione su larga scala di energia pulita e sostenibile. Ma, nonostante i progressi compiuti, queste tecnologie devono ancora affrontare sfide significative per raggiungere il loro pieno potenziale. La ricerca continua è fondamentale per ottimizzare le prestazioni, ridurre i costi di produzione e superare i vincoli legati ai materiali e alle risorse. Guardando al futuro, ci sono molte prospettive interessanti per il loro sviluppo. Per le celle solari a kesterite, è necessario affrontare i problemi legati alla formazione di difetti e alla presenza di fasi secondarie che influenzano negativamente le prestazioni dei dispositivi. Per quanto riguarda le celle solari a  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ , è essenziale continuare a concentrarsi sull'ottimizzazione dei processi di produzione e sullo studio fondamentale del materiale. In particolare, lo sviluppo di metodologie di deposizione *ad hoc* e il miglioramento della comprensione dei meccanismi di trasporto dei portatori di carica sono aree chiave su cui focalizzarsi per superare le sfide attuali e massimizzare l'efficienza. In entrambi i casi, sono necessari ulteriori studi per ottimizzare l'architettura del

dispositivo e sviluppare nuovi materiali alternativi al CdS al fine di ottimizzare l'allineamento delle bande energetiche, aumentare l'efficienza complessiva e l'eco-compatibilità del dispositivo. Inoltre, è importante esplorare nuove strategie per la produzione su larga scala per rendere le emergenti celle solari inorganiche a film sottile più competitive sul mercato globale dell'energia solare. Continuare a investire in ricerca e sviluppo e promuovere l'adozione di approcci innovativi è fondamentale per guidare l'evoluzione e l'adozione su larga scala delle tecnologie che possono contribuire a una transizione verso un futuro energetico più pulito e sostenibile per tutti.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] IEA report, Renewables 2023: Analysis and forecast to 2028, 2023.
- [2] A. Le Donne, V. Trifiletti, *Front. Chem.*, 2019, **7**, 297.
- [3] J. Wang, K. Li, *Solar RRL*, 2023, **7**, 2300436.
- [4] K. Li, R. Tang, *Advanced Science*, 2024, **11**, 2304963.
- [5] G. Tseberlidis, C. Gobbo, *Sustainable Materials and Technologies*, 2024, **41**, e01003.
- [6] T. Amrillah, A. Prasetyo, *Materials Horizons*, 2023, **10**, 313.
- [7] a) C. Gobbo, V. Di Palma, *Energies*, 2023, **16**, 4137; b) G. Tseberlidis, V. Di Palma, *ACS Materials Letters*, 2023, **5**, 219.
- [8] a) V. Trifiletti, L. Frioni, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2023, **254**, 112247; b) A. Le Donne, S. Marchionna, *Solar Energy*, 2017, **149**, 125; c) S. Marchionna, A. Le Donne, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **693**, 95.
- [9] F. Butrichi, V. Trifiletti, under final revision by *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2024, **272**, 112924.

### Inorganic Photovoltaic: Dares and Horizons

The authors explore the challenges and prospects of thin-film solar cells, emphasizing the need to transition to more eco-friendly and sustainable energy sources, the analysis focuses on emerging technologies such as kesterite and antimony chalcogenide solar cells. Current challenges that need to be addressed to enhance photovoltaic performances are not overlooked.