Parco fv da 5 MWp installato a Bullas (Spagna) dall'azienda tedesca Gehrlicher Solar con moduli CdTe di First Solar.

Parco fv da 8,4 MWp con moduli in CdTe First Solar, realizzato da Conergy a Tier, in Germania.

PULSED PLASMA DEPOSITION
Per abbatte re i costi dei thin film

SARA ZUCCON, PETR NOZAR, GIANPIERO TEDESCHI, FEDERICO PRESCIMONE – SIENA SOLAR NANOTECH
GIUSEPPE MITTICA, CARLO TALIANI – ORGANIC SPINTRONICS

Veloce, versatile, economica. La deposizione a plasma impulsato è un'innovativa tecnica, tutta italiana, per la produzione di film sottili altamente competitivi. Nei laboratori di Siena Solar Nanotech, che detiene il brevetto, si sta lavorando allo sviluppo del primo prototipo di impianto industriale.

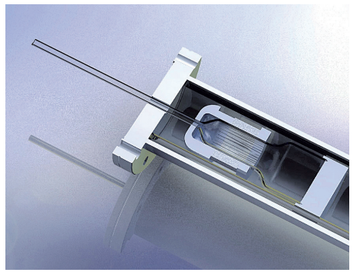


Figura 1. **Vista concettuale in sezione di un cannone PPD.**

Coniugare la versatilità con i bassi costi di produzione permessi da una nuova tecnica di deposizione di film sottili, la P*ulsed Plasma Deposition* (PPD), l'alta efficienza e le potenzialità delle celle CdTe/CdS. Questa è la sfida di Siena Solar Nanotech, 2SN, in un mercato, quello dell'energia, e in particolare fotovoltaico, sempre più affamato di tecnologie competitive.

Per la preparazione di film sottili esistono diverse tecniche già in sperimentazione e altre utilizzate industrialmente. Tra queste citiamo lo *Sputtering*, la CSVT (*Close Space Vapour Transport*), la CSS (*Close Space Sublimation*) e l'evaporazione in vuoto.

In questo articolo spiegheremo come la scelta di Siena Solar Nanotech di utilizzare una tecnica innovativa quale la deposizione a plasma impulsato abbia solide ragioni, che includono la versatilità, una vasta gamma di materiali trattabili, l'efficienza, in un certo senso il rapporto qualità (del film) – prezzo (costi di produzione).

LA TECNOLOGIA

La tecnica PPD è essenzialmente basata su un flusso di elettroni ad alta energia impulsato che incide su un materiale e ne causa l'ablazione. I sistemi PPD e sistemi simili sono basati su un effetto fisico chiamato *Channel Spark*. In questi sistemi la generazione del fascio avviene estraendo gli elettroni da un plasma generato in un gas rarefatto tramite l'applicazione di una differenza di potenziale opportuna (< 30 kV) attraverso un canale stretto dielettrico. Il brevetto acquisito da 2SN per la produzione di semiconduttori II-VI riguarda una tecnica per la produzione del plasma impulsato e un metodo per la deposizione di uno strato di materiale su un supporto dato. Il sistema di deposizione costruito secondo il brevetto, oltre a permettere la generazione di un fascio elettronico facilmente controllabile, sia nell'energia sia nell'intensità del fascio, è allo stesso tempo di facile ed economica produzione. Dato che il fascio elettronico viene generato da un plasma impulsato, il processo di deposizione di strati sottili prende il nome di *Pulsed Plasma Deposition* (PPD).

Il sistema per generare il plasma e guidare il flusso di elettroni verso un target specifico comprende un catodo cavo, un elettrodo principale posto almeno parzialmente all'interno del catodo, una resistenza che mette a terra l'elettrodo principale, un tubo di materiale dielettrico che si estende oltre il catodo, un anello che funge da anodo, posto sul tubo stesso e messo a terra. Infine, un alimentatore connesso elettricamente al catodo.

Il plasma viene generato con l'estrazione di elettroni da un plasma creato sulle pareti del catodo metallico cavo. Le cariche negative del plasma vengono accelerate tramite l'applicazione di una differenza di potenziale (fino a 20 kV) tra il catodo cavo e l'anodo, ovvero l'anello. Così il flusso di elettroni che accelera verso l'anodo è incanalato nel tubo di materiale dielettrico, concentrico all'anodo stesso. Il tubo di dielettrico consta in realtà di due parti, un primo elemento tubolare più largo che contiene il gas, e un secondo elemento più sottile che protrude dal catodo ed emerge nella camera di deposizione. All'estremità opposta di tale tubetto si affaccia il target del materiale che si intende depositare. Il materiale è montato su un opportuno supporto a una precisa distanza dal tubetto stesso. Esso è inoltre mantenuto in rotazione in modo da garantire un consumo quanto più uniforme possibile del target. Il fascio di elettroni così prodotto e indirizzato trasferisce la sua energia al target e ne causa di conseguenza l'ablazione.

Il materiale viene emesso sotto forma di atomi neutri o ionizzati, molecole, radicali, cluster di atomi o aggregati amorfi e cristallini, la cui distribuzione spaziale può essere pensata come un cono con l'asse perpendicolare alla superficie del target. Questa sorta di piuma di materiale entra a contatto con il substrato che viene appunto posto in posizione opportunamente vicina, in modo da intercettare il conoide di emissione, e il materiale va quindi a depositarsi formando un film sottile.

I fasci di elettroni a densità di energia molto elevata permettono l'ablazione di una larga gamma di materiali, persino metalli con un alto punto di fusione (come, ad esempio, il titanio), materiali ceramici o tipo vetro e materiali organici. Qui è inoltre importante sottolineare una peculiarità di questa tecnica. L'ablazione è un fenomeno che avviene fuori equilibrio termodinamico e, quindi, permette di mantenere la composizione stechiometrica anche di composti molto complessi, come ad esempio i superconduttori YBa2Cu3O7 dimostrati dal gruppo di ricerca del CNR che ha originato la tecnologia.

Per quanto riguarda il gas utilizzato per generare il plasma, in linea di principio ogni gas potrebbe andare bene. Nella prassi il tipo di gas va scelto in funzione del materiale che deve essere ablato e depositato. I gas usati più frequentemente sono argon (Ar), ossigeno (O_2), azoto (N), ecc.

L'inizio della conversione spontanea del gas in plasma viene controllato tramite l'applicazione di una tensione impulsata, ovvero una variazione di tensione che sia comparabile con la durata tipica di una ➔

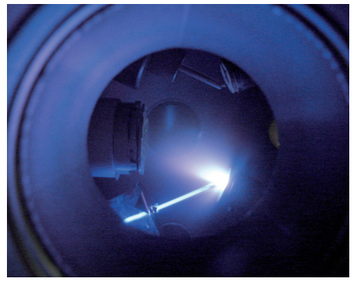


Figura 2. **Piuma di plasma generata dalla scarica impulsata.**

scarica spontanea indotta nel gas.

Il materiale della piuma prima di incontrare il substrato interagisce con un gas rarefatto eventualmente presente nella camera di deposizione, la cui pressione varia tra 10^{-6} e 10^{-2} mbar. Di conseguenza, il materiale può subire una lieve parziale ossidazione (per esempio, se viene usato dell'ossigeno), o essere leggermente ridotto (con argon o azoto), oppure dopato, se il materiale interagisce chimicamente con il gas.

L'ABBATTIMENTO DEI COSTI

Per quanto riguarda l'industrializzazione di un processo di deposizione, la PPD offre diversi vantaggi. Innanzitutto utilizzando più sorgenti, ovvero più cannoni, si possono sommarne le piume e depositare in maniera uniforme su grandi superfici. L'utilizzo di più cannoni non corrisponde direttamente a elevati costi di produzione dei macchinari, perché i cannoni elettronici, a differenza ad esempio del laser impiegati nelle tecniche di PLD, sono di facile costruzione e i materiali impiegati sono facilmente reperibili ed economici. Questo ne permette la produzione in quantità a prezzi contenuti. Pensando a un'applicazione nel fotovoltaico ciò si traduce in un minore costo di produzione dei macchinari e, di conseguenza, in una riduzione dei costi di investimento e, in ultima analisi, del costo del kWh prodotto dal modulo solare.

La possibilità di raggiungere un'alta velocità di deposizione permette di avere bassi tempi di produzione, ottenendo quindi una produttività elevata. Allo stesso tempo, trattandosi di un processo a bassa temperatura, il budget termico è notevolmente ridotto con conseguente riduzione dei costi energetici connessi.

La versatilità sulla natura dei materiali che possono essere depositati si può tradurre in un abbassamento della varietà degli impianti presenti in una linea produttiva, riducendone così la complessità e i costi di manutenzione. Inoltre, la PPD utilizza materiale allo stato solido evitando così le complicanze in termini di stoccaggio, distribuzione e sicurezza, che sarebbero invece presenti con altre tecniche che usano precursori gassosi, come la PECVD.

Come già sottolineato, la tecnologia permette un buon controllo della velocità di crescita, della rugosità e dell'uniformità del film. Questo consente di ridurre il tasso di scarto per difetti, migliorando quindi la resa del processo.

I VANTAGGI

Diversi sono i parametri che influiscono sul processo di deposizione a plasma impulsato. Alcuni di questi possono essere controllati in modo da aggiustare nel modo desiderato i parametri del film, come la conducibilità elettrica, la cristallinità, la rugosità superficiale o la trasparenza.

Ad esempio, la profondità di ablazione è legata alla densità di energia del fascio, alla larghezza (durata) dell'impulso, all'entalpia di evaporazione del materiale del target e alla conducibilità termica e densità dello stesso. Da questo si capisce che, ad esempio, possiamo controllare la velocità di deposizione regolando la frequenza di generazione degli impulsi, il valore della differenza di potenziale applicata tra anodo e catodo e variando la distanza tra target e substrato.

La possibilità di modificare in maniera cosciente le proprietà del film prodotto è sicuramente uno dei maggiori vantaggi di questa tecnica. In più, potendo controllare la velocità della deposizione, è possibile raggiungere un'elevata precisione nello spessore dello strato depositato. Un altro vantaggio della PPD, rispetto ad altre tecniche di deposizione, è sicuramente il fatto di poter realizzare processi di crescita a bassa temperatura. Sappiamo, ad esempio, che le tecniche standard di evaporazione o sublimazione richiedono di lavorare a temperature molto elevate, che precludono l'utilizzo di certi materiali come substrato.

Questa tecnica inoltre può essere utilizzata per una vastissima gamma di materiali. Il suo campo di applicazione spazia, quindi, anche in modo altrettanto vasto. Come ha dimostrato OS la tecnica PPD può essere utilizzata per la produzione di film sottili di dielettrici, rivestimenti duri (ad esempio DLC, *diamond like carbon*), ossidi conduttori trasparenti (TCO), superconduttori, rivestimenti decorativi, nanotubi di carbonio, etc. La possibilità di depositare film sottili di semiconduttori composti ha fatto della PPD un ottimo candidato per la produzione di celle solari a film sottile.

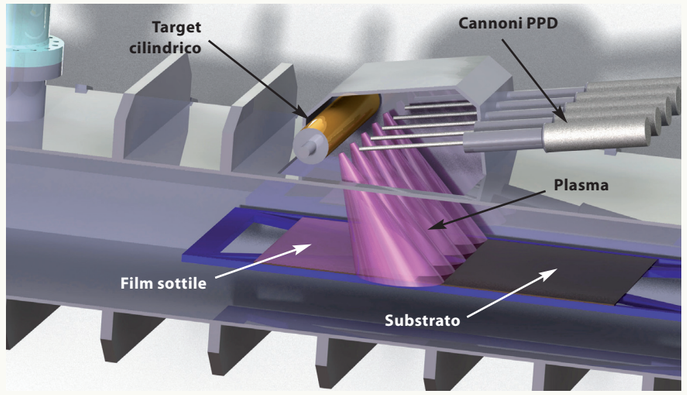


Figura 3. **Schema concettuale di un impianto PPD industriale per larga area.**

Copertura fv da 1,2 MWp, con moduli First Solar, realizzata a Duisburg, in Germania.

Nel parco fv di Tier, in Germania, sono stati installati 112.500 moduli thin film su una superficie di 25.000 metri quadri.

VERSO L'INDUSTRIALIZZAZIONE

Siena Solar Nanotech, 2SN, nasce nel 2007 come *spin-off* di Organic Spintronics, OS, a sua volta *spin-off* del CNR di Bologna. In particolare 2SN ha acquisito i brevetti di OS su applicazioni della tecnica PPD nel campo del fotovoltaico con la missione di sviluppare impianti e processi industriali basati su tale metodo di deposizione per la produzione di celle solari a film sottile.

La ricerca di una nuova tecnologia per la produzione di celle solari nasce dalla consapevolezza che l'industria fv è in grande espansione e che sempre più forte diventa l'esigenza di rendere i processi produttivi più competitivi, attraverso l'adozione di tecniche più veloci che permettano di lavorare su un larga area. Un'altra esigenza è abbassare il costo degli impianti di produzione e avere un *thermal budget* più basso possibile. Infine, occorre migliorare il controllo dello spessore e della rugosità dei film. Di conseguenza, riuscire a ottenere un sistema di produzione che riesca a coniugare una maggiore qualità con un abbassamento dei costi significherebbe essere altamente competitivi nel mercato del solare. Su questa spinta si è mossa Siena Solar Nanotech.

L'attività di 2SN in questa fase di pre-industrializzazione è quindi focalizzata su due obiettivi principali. Da una parte, verificare i vantaggi della PPD nella produzione di celle solari a film sottile e materiali per il fotovoltaico, mettendone a punto i processi produttivi. Dall'altro, dimostrare la fattibilità dell'applicazione di tale processo su larga scala tramite l'utilizzo di più sorgenti, i cannoni elettronici, industrializzando gli impianti di produzione PPD per applicazioni nel fv. 2SN si avvale del supporto di OS per l'evoluzione e il miglioramento delle sorgenti PPD.

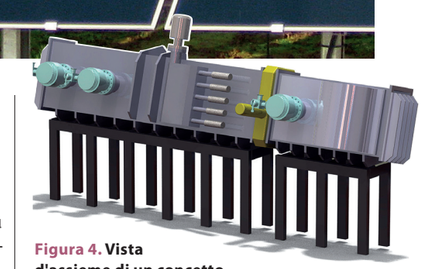


Figura 4. **Vista d'assieme di un concetto di impianto PPD industriale per larga area.**

RISULTATI ECCEZIONALI

Per quanto riguarda la realizzazione di celle solari a film sottile, la ricerca di 2SN si è concentrata su celle a eterogiunzione del tipo CdS/CdTe con ZnO isolante come buffer layer. Questo tipo di celle ha dimostrato performance stabili nel tempo e un'alta efficienza. Inoltre, trattando- ➔

si di celle a film sottile, permettono l'abbattimento dei costi di produzione, grazie alla bassissima quantità di materiale da utilizzare, rispetto alle celle in silicio, e alle notevoli potenzialità di automazione degli impianti produttivi.

Come primo passo ci si è concentrati sull'ottimizzazione del processo di deposizione dei singoli materiali. I singoli strati sono stati caratterizzati in termini di spessore, cristallinità, morfologia, uniformità e compattezza.

I film di CdTe prodotti risultano compatti e con una superficie più liscia rispetto, ad esempio, a quelli prodotti tramite CSS (close space sublimation). Questi ultimi, infatti, presentano una rugosità alcune centinaia di nanometri più elevata. Un altro punto di forza dei film prodotti tramite PPD è di presentare solo la fase cubica di CdTe, quella desiderata per applicazioni fotovoltaiche, mentre questo non accade con altre tecniche, se non dopo un opportuno trattamento termico.

Per quanto riguarda i film di CdS, i test effettuati dimostrano che le proprietà del materiale non dipendono molto dal tipo di substrato usato. I film risultano omogenei, compatti e ben aderenti al supporto utilizzato. Inoltre, si sono raggiunte delle condizioni che permettono di controllare bene lo spessore e settare dei parametri per rendere la deposizione riproducibile con la rugosità estremamente contenuta. Tutti questi fattori rendono tale processo estremamente competitivo per un'applicazione industriale in sostituzione alle tecniche convenzionali quali CBD e *sputtering*.

Le proprietà dell'ossido di zinco, ZnO, nella PPD possono essere gestite controllando la pressione di ossigeno in camera e la temperatura del substrato. In particolare, mantenendo una bassa pressione del gas in camera si ottiene uno strato di ZnO conduttivo e trasparente (TCO), mentre a temperatura ambiente e lavorando a pressioni più elevate si aumenta la resistenza del materiale depositato fino a renderlo eventualmente isolante. Particolare attenzione va poi posta alla trasparenza del materiale, parametro anch'esso importante quando si parla di celle fotovoltaiche, poiché anch'esso dipende dalle suddette condizioni di deposizione. Dalle prove effettuate si sono trovati i parametri ottimali per ottenere uno ZnO conduttivo, nel caso si intenda usare come contatto trasparente frontale per la cella, o isolante, se usato come buffer layer tra il CdS e il TCO frontale (ZnO, ITO o FTO).

Parallelamente sono state assemblate delle celle ZnO/CdS/CdTe e l'analisi dell'efficienza delle stesse ha già mostrato dei risultati rappresentativi delle altissime potenzialità della tecnologia.

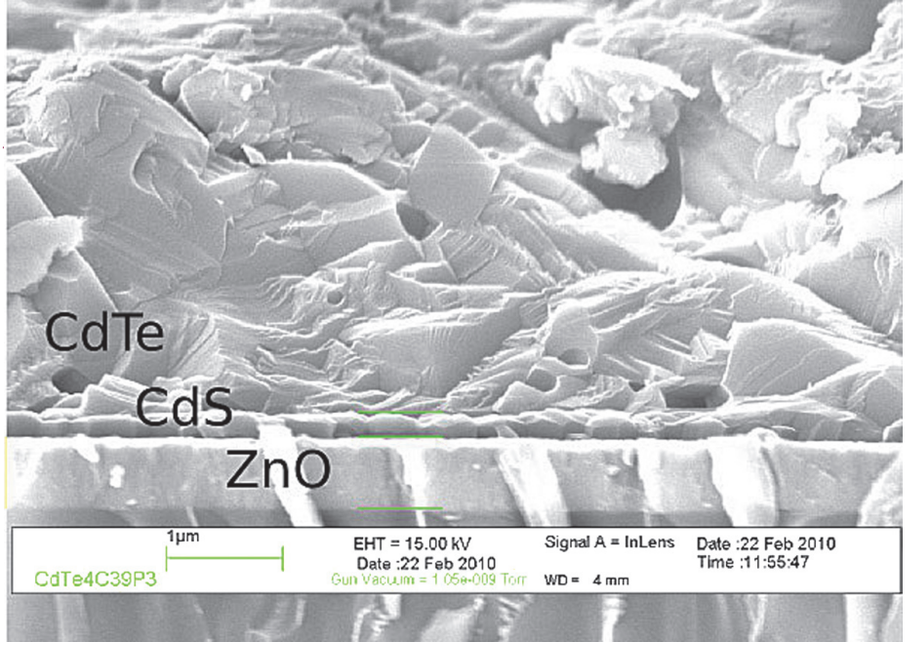


Figura 5. Sezione al microscopio elettronico a scansione di una cella fotovoltaica a film sottile interamente realizzata con la Pulsed Plasma Deposition. Si nota l'ottima compattezza e planarità degli strati.

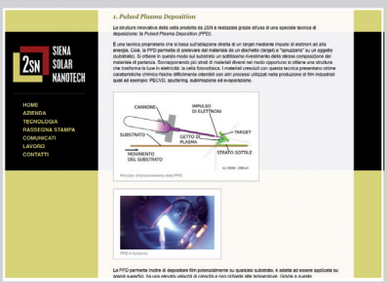
L'altro focus del lavoro consta nelle prove di uniformità di deposizione con più cannoni in linea. Per fare questo è stata utilizzata una "macchina lineare", ovvero una camera a vuoto cilindrica in cui si innestano due cannoni PPD con i relativi target distanti 10 cm lungo l'asse del cilindro. L'angolo di deposizione (direzione lungo la quale il materiale arriva sul substrato) dei due cannoni è opposto, se consideriamo come zero l'asse perpendicolare alla superficie del substrato. Le piume incidono il substrato a un angolo +45 ° e -45° rispetto alla perpendicolare alla superficie del substrato.

Per prima cosa si è verificato che non ci fosse una direzione preferenziale nella deposizione. Si è dimostrato, infatti, che le due orientazioni si fondono bene creando un film estremamente uniforme. Si è poi proceduto a verificare qual è la configurazione geometrica ottimale di più cannoni che permette di ottenere un ricoprimento omogeneo del campione verificando che è possibile mantenere le medesime proprietà del film anche in corrispondenza dell'interfaccia tra le piume.

IL PRIMO PROTOTIPO INDUSTRIALE

Oggi le attività di sviluppo si concentrano, sulla base dei risultati ottenuti dalla macchina lineare, nella progettazione di un primo prototipo di sistema PPD a larga area per uso industriale dotato di batterie di cannoni. Questa sarà realizzata entro il 2011 e come si può vedere in **Figura 4** (*vedi a pag. 57*) utilizzerà una batteria di cannoni e un sistema di traslazione del substrato, adattabile anche alla configurazione *roll-to-roll*, che permetterà di depositare su larga area su substrati rigidi e su nastro flessibile. Per quanto riguarda la produttività, l'impiego di cannoni di ultima generazione sviluppati da OS permetterà di arrivare a dei tassi piuttosto alti. È in fase di sviluppo, presso una nuova sede in provincia di Siena, un cannone di classe industriale *ad hoc* per equipaggiare impianti a larga area che unisca alte prestazioni, bassi costi e lunga durata. Per il 2011 gli obiettivi prevedono la realizzazione del prototipo di impianto PPD a larga area e la commercializzazione in collaborazione con un partner industriale. ■

PER SAPERNE DI PIÙ

Siena Solar Nanotech (2SN) è stata fondata nell'autunno 2007 con l'obiettivo di sviluppare una nuova tecnologia di deposizione di film sottili, la *Pulsed Plasma Deposition* (PDD), per la realizzazione di celle fv flessibili. L'azienda nasce come spin-off della società di ricerca Organic Spintronics (OS), a sua volta uno spin-off del CNR di Bologna. La tecnologia di base è frutto di un'idea nata e sviluppata dai ricercatori di OS, dalla quale 2SN ha acquisito alcuni brevetti su applicazioni per la produzione di dispositivi fv con l'obiettivo di sviluppare un impianto industriale. La società è partecipata da ricercatori del CNR, industriali, e dai partner finanziari Fondo Toscana Innovazione e Finanziaria Senese di Sviluppo.

Per ulteriori informazioni:
www.2sn.it