



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

“Analisi numerica di un processo di solidificazione mono-cristallina del silicio per applicazioni nella produzione di celle solari”

“Numerical analysis of ingot casting process for mono-crystalline silicon solar cells”

RELATORE:

Prof. Fabrizio Dughiero

CORRELATORE:

Ing. Angelo Doni

CANDIDATO:

Alessandro Tolomio

626668-IR

ANNO ACCADEMICO: 2011-2012

1	Introduzione	1
1	<i>Il Fotovoltaico: mercato e applicazioni</i>	3
1.1	Il Mercato	3
1.1.1	Mondiale	3
1.1.2	Europeo	5
1.1.3	Italiano	9
1.1.4	Conclusioni e altre valutazioni	10
1.2	Applicazioni del Fotovoltaico	10
2	<i>Principi Fisici</i>	13
2.1	Proprietà dei Semiconduttori	14
2.2	Drogaggio	17
2.3	Assorbimento della luce	18
2.4	Ricombinazione	20
2.5	Elettrostatica della giunzione <i>pn</i>	21
2.6	Caratteristica della cella solare	21
3	<i>Tipologie di Celle Solari</i>	25
3.1	Silicio Cristallino	26
3.2	Film Sottili	26
3.2.1	Silicio Amorfo	27
3.2.2	Tellururo di Cadmio	28
3.2.3	Di-Seleniuro di Indio-Rame-Gallio (CIS-CIGS)	30
3.3	Celle Multi-giunzione	31
3.4	Celle Foto-Elettro-Chimiche o celle di Grätzel	32

4	<i>Struttura di un Pannello Solare</i>	35
4.1	Il Modulo	35
4.2	La cella in silicio cristallino	36
4.2.1	Wafering	37
4.2.2	Texturing	38
4.2.3	Diffusione di tipo n	38
4.2.4	Isolamento giunzione	39
4.2.5	Deposizione ARC	39
4.2.6	Formatura dei contatti	39
4.2.7	Test e selezione	41
4.3	L'impianto Fotovoltaico	41
4.3.1	Impianto <i>Grid connected</i>	41
4.3.1.1	Il generatore PV	42
4.3.1.2	L'inverter	42
4.3.1.3	Il contatore elettronico	43
4.3.1.4	Altri	43
4.3.2	Impianti <i>Stand-alone</i>	43
5	<i>Produzione del Silicio</i>	47
5.1	Approvvigionamento di Silicio	49
5.2	Produzione del <i>Silicio di Grado Solare</i>	49
5.2.1	Silicio di <i>Grado Metallurgico</i>	50
5.2.2	<i>Poli-Silicio</i>	53
5.2.2.1	Processo Siemens	54
5.2.2.2	Processo Union Carbide	54
5.2.2.3	Processo Ethyl Corporation	55
5.2.3	La crescita dei cristalli	55
5.2.3.1	Metodo Czochalski	57
5.2.3.2	Accrescimento Floating Zone	59
5.2.3.3	Solidificazione Direzionale (DS)	61
5.2.3.4	Silicio cristallino in lastre e film sottili	63
6	<i>Modelli fisico-matematici per la simulazione di un forno iDSS</i>	67
6.1	L'impianto pilota <i>iDSS</i> - LEP	70
6.1.1	Sistema di Smaltimento del Calore	71
6.1.2	Pareti a controllo adiabatico	72
6.1.3	Stirring elettromagnetico	72
6.2	Modello di Simulazione	73
6.2.1	Descrizione del Modello	73
6.2.2	Parametri Geometrici del Modello di Simulazione	74
6.2.3	Proprietà dei materiali	75

6.3	Modello Fisico-Matematico	77
6.3.1	Induzione magnetica	77
6.3.2	Confronto parte elettro-magnetica	79
6.3.3	Equazioni principali	86
6.3.4	Solidificazione	88
6.3.5	Fluidodinamica	89
6.3.6	Meccanismi di Trasporto Diffusivo	90
7	<i>Mono-Like-Casting</i>	93
7.1	Teorie di Nucleazione e Accrescimento	93
7.1.1	Nucleazione omogenea	95
7.1.2	Nucleazione eterogenea	99
7.1.3	Cinetica di nucleazione e crescita	101
7.2	<i>Processi Bulk</i>	104
7.2.1	<i>DS, Direction Solidification:</i>	104
7.2.2	<i>Tecnica -tiles-</i>	106
7.2.3	<i>Mono-Like-Casting</i>	107
7.3	Stato dell'arte: <i>Mono-Like-Casting</i>	112
8	<i>Simulazione numerica e ottimizzazione del processo</i>	113
8.1	Bilancio dei Flussi di Calore	117
8.1.1	Flussi Positivi	118
8.1.2	Flussi Negativi	118
8.2	Criterio di ottimizzazione	119
8.3	Ottimizzazione	120
8.3.1	Analisi del campo termico.	121
8.3.2	Solidificazione	123
8.4	Modifiche al sistema <i>iDSS</i>	126
9	<i>Fluidodinamica e Diffusione</i>	129
9.1	Analisi Fluidodinamica del Bagno di Silicio	130
9.2	Influenza dei Moti di Convezione sui Meccanismi di Trasporto	131
9.3	Analisi dei Moti di Convezione nel Sistema <i>iDSS</i>	132
9.3.1	Risultati delle Simulazioni	132
9.4	Analisi dei Fenomeni di Trasporto	135
9.4.1	Introduzione	135
9.4.2	Effetti del Carbonio nell'Accrescimento	136
9.4.3	Parametri di Simulazione	137
9.4.4	Risultati delle Simulazioni	138

10	<i>Fusione Direzionale</i>	141
10.1	Prefazione	141
10.2	Obiettivi e vincoli	142
10.3	Conclusioni	146
11	<i>Sintesi di Ricetta</i>	149
12	<i>Conclusioni</i>	151
	Bibliografia	153
	Ringraziamenti	157

*Investirei il mio denaro sul sole e
sull'energia solare. Che incredibile fonte
di energia pulita!*

THOMAS EDISON, 1901

Si stima che il settore fotovoltaico nel 2011 abbia chiuso con un sostanziale pareggio della produzione registrata nel 2010. Nonostante ciò la crescita del settore nell'ultimo decennio ha registrato ritmi molto sostenuti, inoltre la prospettiva della riduzione dei costi di produzione renderà sempre più appetibile l'installazione di pannelli fotovoltaici e quindi l'espansione del settore.

Attualmente circa l'80% delle celle solari è realizzato con wafer di silicio cristallino. Nonostante il silicio sia l'elemento più abbondante sulla crosta terrestre dopo l'ossigeno, la sua filiera di produzione risulta essere molto onerosa, sia dal punto di vista economico che da quello energetico. Il costo di realizzazione di un modulo solare è di conseguenza fortemente dipendente dal costo della materia prima e della sua lavorazione. In quest'ottica risulta quindi fondamentale per la diminuzione dei costi l'ottimizzazione dei processi più dispendiosi, tra cui ricade lo stadio di accrescimento del cristallo.

L'interesse dell'industria, quindi, si è focalizzato sulla realizzazione di tecnologie per la produzione di silicio di elevata qualità a minor costo. Per questo motivo, si è affermata la tecnologia della solidificazione direzionale in lingotto (*DS, Directional Solidification*) per via dei costi di produzione inferiori e dei volumi di produzione maggiori rispetto ai processi concorrenziali. Sempre nell'ottica della diminuzione dei costi, sono stati applicati progressivamente nel tempo i principi dell'economia di scala arrivando ad oggi alla realizzazione di lingotti di circa 450 Kg.

La collaborazione nata tra *SAET Solar*, *Inova LAB* ed il laboratorio di elettro-termia dell'*Università degli Studi di Padova* si pone come obiettivo la realizzazione di un forno prototipo di nuova concezione. Il forno chiamato *iDSS* si propone come innovazione in quanto la

fase di riscaldamento si basa sulla tecnologia ad induzione, diversamente da un forno DS tradizionale con riscaldamento a resistori.

Il lavoro di tesi ha avuto come obiettivo lo studio di fattibilità di un processo finalizzato alla crescita quasi-monocristallina del silicio in un forno *i*DSS originariamente progettato per la solidificazione direzionale. Questo permetterà la diminuzione dei costi rispetto ai processi Cz e FZ, ottenendo silicio quasi-monocristallino di elevata qualità cioè con rendimento di conversione energetico superiore rispetto a quello ottenibile attraverso tecnica DS.

Si è utilizzato per lo studio preliminare del processo lo strumento *CGSim* (*Crystal Growth Simulator*, STR Group[®]), un programma commerciale agli elementi finiti. È stato realizzato un modello di simulazione del forno, è stato studiato il profilo termico, la sua variazione nel tempo, la fluidodinamica e il trasporto di impurezze per meccanismi di diffusione. Lo studio di tutte queste componenti è essenziale per la realizzazione di celle solari ad elevata efficienza di conversione energetica, inoltre la fase di simulazione al computer permette l'ottimizzazione del processo con costi e tempi decisamente inferiori rispetto ad una campagna sperimentale.

L'elaborato presenta una prima parte in cui verranno esposti un'analisi del settore dal punto di vista economico, una seconda fase sulla costituzione di un modulo fotovoltaico e i suoi principi di funzionamento, ed infine lo studio ed il design di un processo di solidificazione opportunamente definito allo scopo di ottenere per quanto possibile un bulk monocristallino.

CAPITOLO 1

IL FOTOVOLTAICO: MERCATO E APPLICAZIONI

La tecnologia fotovoltaica offre una serie di vantaggi i quali, per motivi sociali e ambientali, sono sempre più apprezzati in prospettiva della costruzione di un modello di sviluppo sostenibile. Rappresenta il modo più diretto per convertire la radiazione luminosa in elettricità e sfrutta una fonte di energia che può considerarsi inesauribile, il Sole. Inoltre non contribuisce almeno direttamente al rilascio di emissioni nocive nell'atmosfera grazie alla sua indipendenza dai combustibili fossili, e infine sia nel processo produttivo sia durante il ciclo di vita si scosta completamente dall'uso o emissione di elementi radioattivi.

1.1 Il Mercato

1.1.1 Mondiale

Nonostante il periodo di recessione dell'economia occidentale, nell'ultimo decennio il settore ha subito un notevole sviluppo, soprattutto nella regione dell'Unione Europea e nello specifico in Germania, Italia e Spagna.

Questa differenziazione è dovuta alle incentivazioni a sostegno del fotovoltaico che ogni governo ha pianificato attraverso il proprio lavoro politico e di sviluppo economico.

Dalle prime applicazioni della tecnologia fotovoltaica nello spazio fino ad oggi con la realizzazione di impianti a potenza nominale dell'ordine dei Mega Watt e con potenza cumulata che è dell'ordine dei 10 GW sono passati più di 40 anni, ma è soprattutto negli ultimi dieci anni che la tecnologia fotovoltaica ha acquisito il potenziale per diventare la principale fonte di energia rinnovabile nel mondo. Questa continua crescita si prevede possa continuare nei prossimi anni prospettando un periodo florido per questo mercato.

Alla fine del 2008, nel mondo la potenza fotovoltaica cumulativa installata si stava avvicinando al valore di 16 GW, un anno più tardi arrivò a 23 GW. Nel 2010, si era quasi raggiunto il livello di 40 GW installati, che tuttora producono circa 50 TWh di energia elettrica ogni anno.

Il Fotovoltaico: mercato e applicazioni

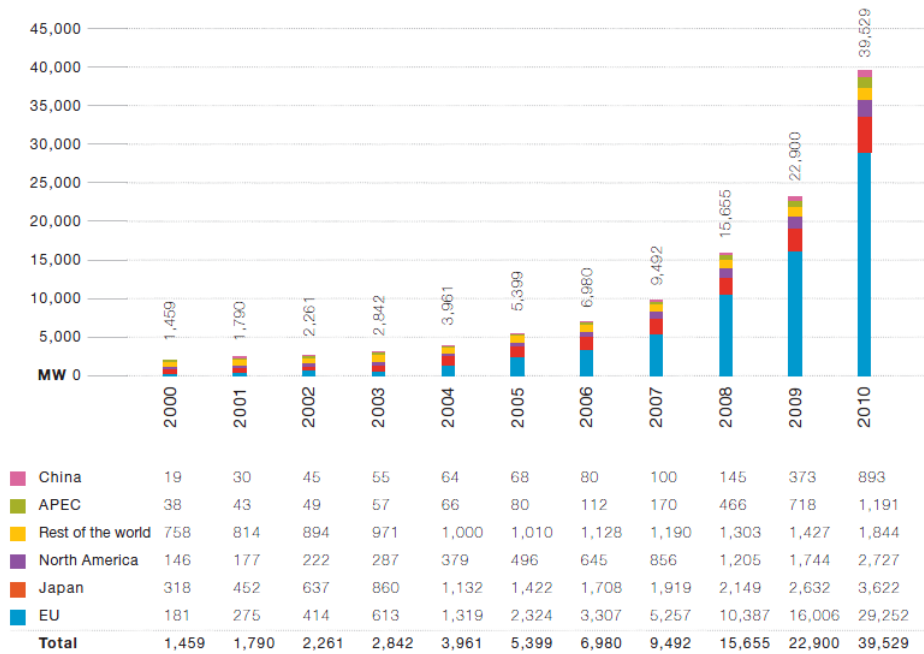


Figura 1.1.1: Potenza cumulativa installata a livello globale, attraverso sistemi fotovoltaici, nell'arco di tempo 2000-2010 (Fonte: *EPIA*).

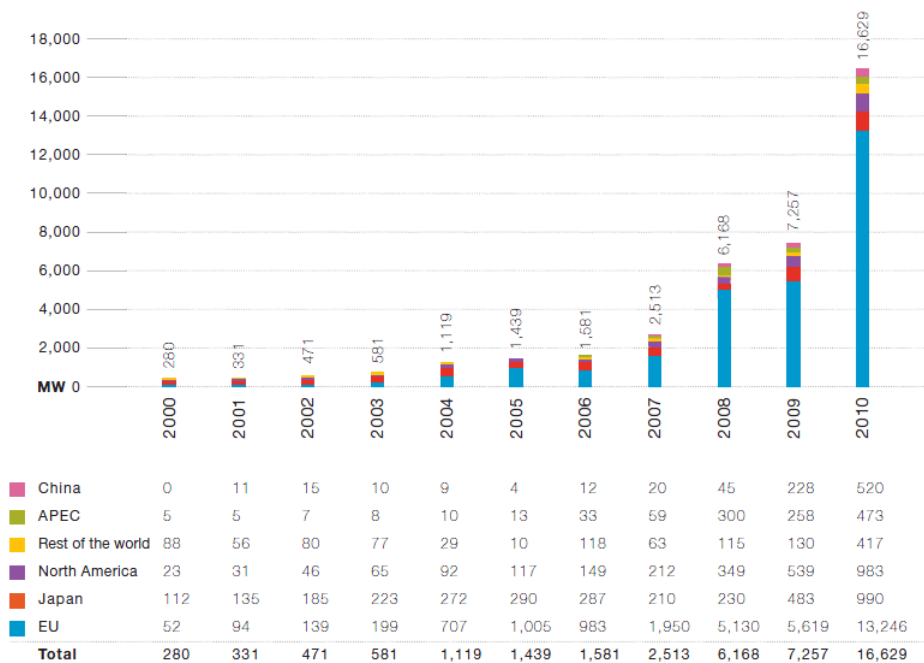


Figura 1.1.2: Potenza installata annualmente a livello globale, attraverso sistemi fotovoltaici, nell'arco di tempo 2000-2010 (Fonte: *EPIA*).

In termini di capacità cumulativa installata globale, l'UE apre la strada rappresentando circa il 75% del totale mondiale. In termini di mercato, l'UE è passata da un mercato annuale di poco meno di 1 GW nel 2003 a un mercato di oltre 13 GW nel 2010. La Germania rimane il leader, segue l'Italia, mentre molti altri mercati hanno iniziato a mostrare segni di sviluppo significativi.

Il Giappone in passato è stato per lungo tempo il leader indiscusso, mentre l'UE ha affermato la sua posizione di primo piano quando il mercato tedesco ha iniziato a crescere sotto l'influenza di un buon progetto di sostegno nazionale al settore. Da allora, l'UE ha mantenuto la leadership senza reali concorrenti. Al di fuori dell'UE, solamente il Giappone (3,6 GW) e Stati Uniti (2,5 GW) hanno più di 1 GW di potenza fotovoltaica installata, la Cina ha raggiunto e superato questa soglia proprio nel 2011. Quest'ultima è destinata a diventare un fattore importante nei prossimi anni, e le dimensioni del suo mercato interno finora rappresentano una piccola indicazione del suo reale potenziale.

1.1.2 Europeo

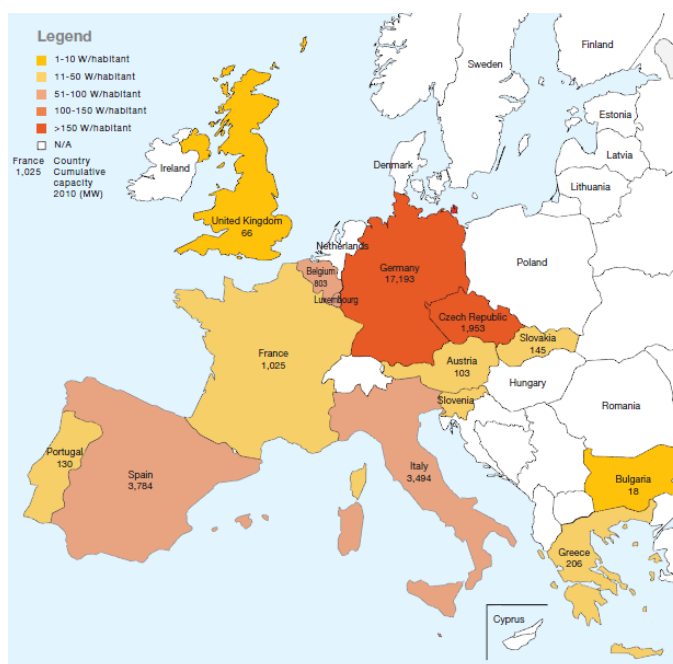


Figura 1.1.3: Potenza installata per abitante in Europa (Fonte: *EPIA*).

La situazione attuale identifica il mercato europeo come il più grande mercato fotovoltaico con più di 13 GW installati nel 2010. La Germania ha continuato a rappresentare oltre il 50% di esso con 7.408 MW installati nel 2010, seguita da Italia (2.321 MW) e dalla Repubblica Ceca (1.490 MW). La Francia è cresciuta rapidamente nel 2010 con l'installazione di 719 MW (comunque ancora deludente date le sue dimensioni). Dopo un disastroso 2009, il mercato spagnolo ha recuperato in parte, nonostante le condizioni avverse, per chiudere

con 369 MW. Inoltre anche i mercati di medie dimensioni sono progrediti come: il Belgio di 424 MW, 150 MW in Grecia e infine la Slovacchia con 145 MW. Nel Regno Unito il mercato ha iniziato a svilupparsi a partire dal 2010: il suo potenziale per il 2011 potrebbe essere stato inferiore a quello inizialmente previsto, comunque rimane uno dei più promettenti mercati nell'UE nel breve termine. Altri paesi più piccoli hanno continuato la loro crescita, ma la loro dimensione relativa (Slovenia, Bulgaria) o le normative locali di sostegno eccessivamente restrittive (Austria, Portogallo, Svizzera) li hanno posti in secondo piano per lo sviluppo del mercato fotovoltaico.

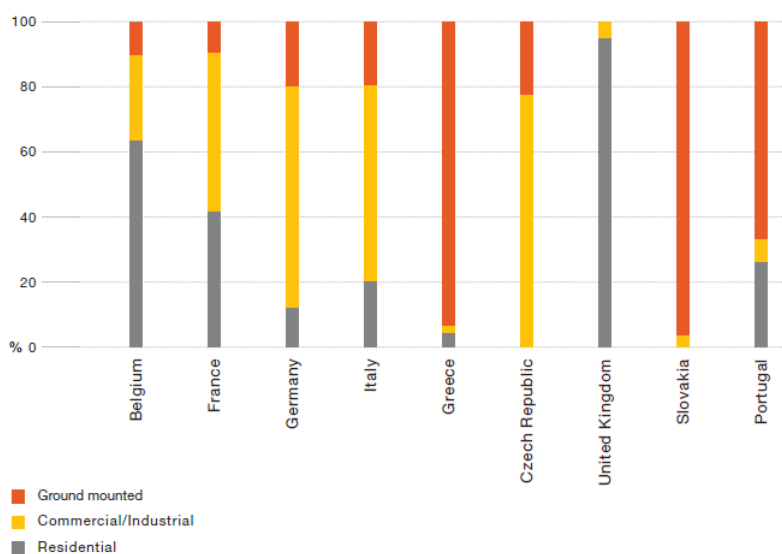


Figura 1.1.4: Segmentazione del mercato europeo (Fonte: *EPIA*).

Parte della ricchezza del mercato fotovoltaico europeo è dovuta alla sua segmentazione mediante tipologie di impianti differenti (piccoli impianti residenziali ed impianti ad integrazione architettonica, grandi impianti montati a terra, ecc.) le tecnologie fotovoltaiche prevedono varianti adatte a tutte le aree geografiche e possono essere distribuite in modo diffuso, attirando tutte le tipologie di investitori (privati/pubblici, grandi/piccoli). In alcuni casi, la mancanza di meccanismi di sostegno o l'utilizzo di politiche a favore ma di tipo "stop and go", ha impedito lo sviluppo di un mercato equilibrato e geograficamente omogeneo.

L'esempio tedesco ha dimostrato che le installazioni piccole e medie sono guidate da clienti privati per i quali la fiducia in questa tecnologia è essenziale e inoltre denota l'esistenza di un tempo fisiologico per far giungere le imprese ed i privati a questa stessa fiducia. Diversamente la Spagna e Repubblica Ceca, che sono entrambe dominate da investitori di grandi dimensioni e installazioni montate a terra. Nell'Unione Europea, molti Paesi stanno promuovendo l'uno o l'altro segmento di mercato in base alle specificità nazionali. I piccoli impianti residenziali possono essere visti come una possibile salvezza in Paesi dove il mercato è crollato, ad esempio in Spagna e nella Repubblica Ceca, dove tali strutture potrebbero rappresentare una rinascita del mercato, almeno in misura parziale. Il futuro dei piccoli impianti, specialmente il segmento

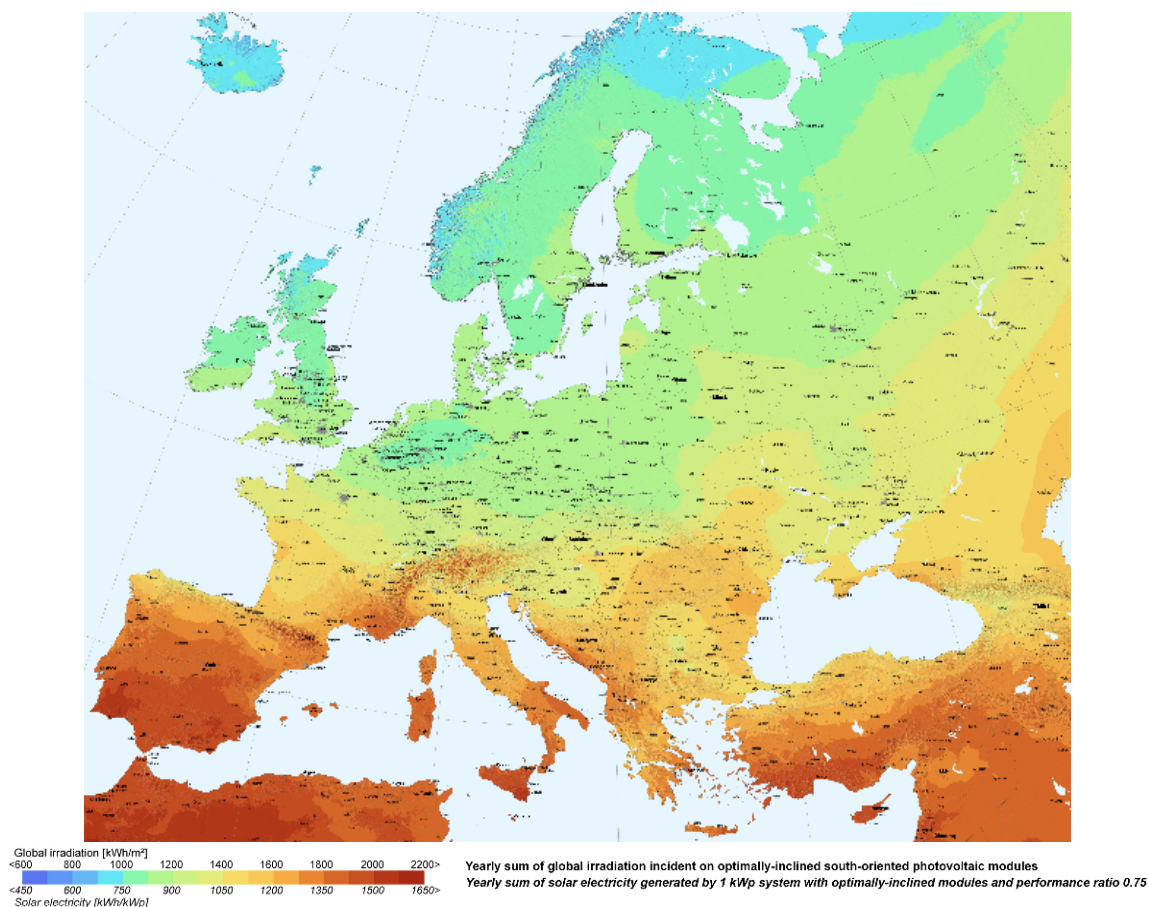


Figura 1.1.5: Mappa di insolazione dell'Europa (Fonte: [ies](#))

degli impianti fotovoltaici residenziali integrati, rimane luminoso: nel 2010, il numero degli impianti fotovoltaici ha raggiunto il milione, grazie soprattutto a piccoli impianti residenziali. La rapida crescita del settore residenziale in Germania ha rappresentato il maggior contributo nel raggiungere questo obiettivo.

La produzione di energia elettrica fotovoltaica nell'UE è caratterizzata da una potenza cumulativa installata pari a 30 GW e genera oltre 35 TWh di energia.

Nel 2010 la Spagna ha prodotto più di 6,3 TWh di energia elettrica fotovoltaica in estate con circa 3,8 GW di capacità installata (le ultime installazioni hanno contribuito solo marginalmente alla produzione nel 2010). L'Italia ha prodotto 1,7 TWh, la Francia circa 0,6 TWh mentre il maggior produttore resta la Germania con 12 TWh prodotti nel 2010. La differenziazione del rapporto energia prodotta e potenza nominale installata, nei diversi Paesi, si spiega con la mappa di insolazione in Fig. 1.1.5.

Gli impianti fotovoltaici esistenti producono circa 35 TWh di energia elettrica in un anno nell'intero continente, questa rappresenta il 1,2% dell'intera domanda di elettricità dell'UE.

Il trend di 15÷20 TWh di energia addizionale ogni anno corrisponde a un incremento annuale dello 0,5-0,6% al mix di generazione nell'UE. Se questo incremento rimanesse stabile fino al 2020, oltre il 6% della domanda totale potrebbe essere fornito dalla tecnologia fotovoltaica.

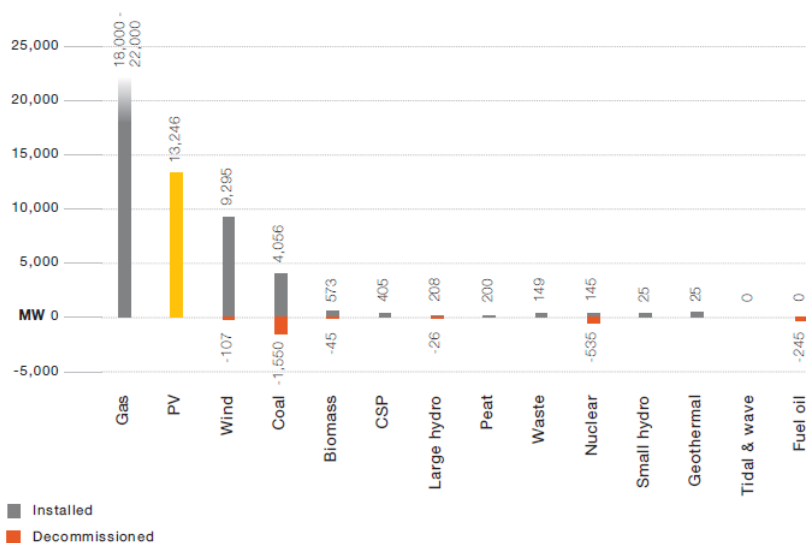


Figura 1.1.6: Nuova potenza installata nel 2010 nell'Europa a 27 (Fonte: *EPIA*).

Per raggiungere l'obiettivo del 12%, cioè quello riguardante il fotovoltaico dal piano EUROPE 2020¹, entro la stessa data richiederebbe al mercato del fotovoltaico un tasso di incremento annuo dell'1% nella produzione di energia elettrica totale. In termini di energia prodotta (in base all'attesa crescita della domanda energetica), questo rappresenta circa 40 TWh di ulteriore produzione PV ogni anno per i prossimi 10 anni. Ciò significherebbe un mercato fotovoltaico medio annuo che ammonta a 35 GW, cioè maggiore del doppio rispetto all'attuale mercato annuo di 13 GW (registrato nel 2010)².

Nel 2010, il fotovoltaico si è affermato come la tecnologia leader tra le energie rinnovabili sia in termini di crescita sia di capacità produttiva in Europa. Con 13,3 GW installati nel 2010, rispetto ai 9,3 GW del settore eolico. Tra tutte le tecnologie di generazione elettrica il fotovoltaico è stato secondo solo alle centrali elettriche a gas, che producono tra 15,7 GW e 28 GW. Questo rappresenta un notevole aumento rispetto al 2009 e dimostra che il fotovoltaico ha raggiunto alti livelli di installazioni nel 2010.

Oggi, gli investimenti nel settore elettrico sono guidati soprattutto da considerazioni finanziarie e di business. Si può ritenere pertanto che vi è attualmente una tendenza globale a indirizzare gli investimenti verso impianti a gas naturale e fonti rinnovabili piuttosto che verso il carbone e il nucleare. Inoltre, il numero di progetti di nuove centrali elettriche a carbone annullate nel 2010 sono il risultato diretto del incremento degli investimenti nelle fonti rinnovabili, riducendo la necessità di capacità aggiuntiva.

Le altre fonti rinnovabili sono anch'esse in espansione, ma senza raggiungere i livelli che raggiungono fotovoltaico ed eolico.

¹EUROPE 2020 "A strategy for smart, sustainable and inclusive growth"; l'obiettivo è il 20% del consumo energetico che provenga da fonti rinnovabili, aggiunge anche un target sempre del 20% sull'efficienza energetica.

²Previsioni consultabili: *EPIA SET for 2020 Report2*

1.1.3 Italiano

Il 12 maggio 2011 è stato pubblicato nella Gazzetta Ufficiale il Quarto Conto Energia, che regola gli incentivi per gli impianti solari fotovoltaici dal 1 giugno 2011 fino alla fine del 2016, mentre il Quinto Conto Energia è in fase di pubblicazione al momento di stampa di questa tesi. La normativa attuale ha previsto una diminuzione progressiva delle tariffe incentivanti della produzione di energia elettrica da impianti solari fotovoltaici che sono entrati in esercizio successivamente al 31 maggio 2011. La diminuzione mira da un lato ad un allineamento graduale ai costi delle tecnologie e alle politiche adottate nei principali paesi europei, dall'altro al mantenimento di stabilità e certezza sul mercato. Il testo prevede un sistema di tariffe incentivanti che si differenziano per gruppo d'impianto e potenza installata.

Per gli impianti solari fotovoltaici, le tariffe sono differenziate per due gruppi di impianti:

1. Impianti sugli edifici;
2. Altri impianti fotovoltaici (per esempio gli impianti a terra).

Entrambe sono a loro volta suddivise in 6 classi di potenza. Sono maggiormente incentivati gli impianti su edifici, in particolare i meno potenti. Inoltre tale normativa prevede un sistema di regolazione automatica del livello degli incentivi in relazione alla potenza installata nell'intero territorio che entrerà a regime a partire dal 2013. Dal secondo semestre 2013 si applicheranno riduzioni programmate rispetto alle tariffe vigenti nel semestre precedente: nel secondo semestre 2013 la riduzione sarà del 9%, nel primo semestre 2014 del 13% e altrettanto nel secondo, nel 2015 la tariffa si ridurrà del 15% nel primo semestre e di un ulteriore 15% nel secondo semestre; nel 2016 del 30% nel primo e di un ulteriore 30% nel secondo³.

Ciò che si vuol far notare in questa sezione è la motivazione che ha spinto il legislatore verso questo tipo di scelta. Difatti, un'incentivazione molto spinta causerebbe nel breve periodo un rapido sviluppo del settore che però risulterebbe nel lungo periodo finanziariamente insostenibile, con una conseguente ricaduta del mercato. Altrettanto deludente sarebbe un basso sistema di sostegno del settore: per questi motivi è stato previsto un modello che si adatta alla fluttuazione del mercato e al suo sviluppo dinamico scommettendo nella capacità dei produttori di ridurre progressivamente i costi di un impianto fotovoltaico e nella sua capacità futura di creare business senza incentivazioni statali.

Un andamento simile alla curva di insostenibilità si verifica quando c'è un cambiamento netto nelle politiche economiche di incentivazione per il settore. Questo è successo anche in Italia con l'annuncio del passaggio di normativa dal terzo al quarto conto energia, con la corsa nell'installazione di impianti entro la data di transizione, nel tentativo di usufruire dei più sostanziosi incentivi previsti nel terzo conto energia.

³Per un maggior approfondimento si rimanda il lettore al seguente link: http://www.sviluppoeconomico.gov.it/images/stories/normativa/DM_PV_firmato.pdf.

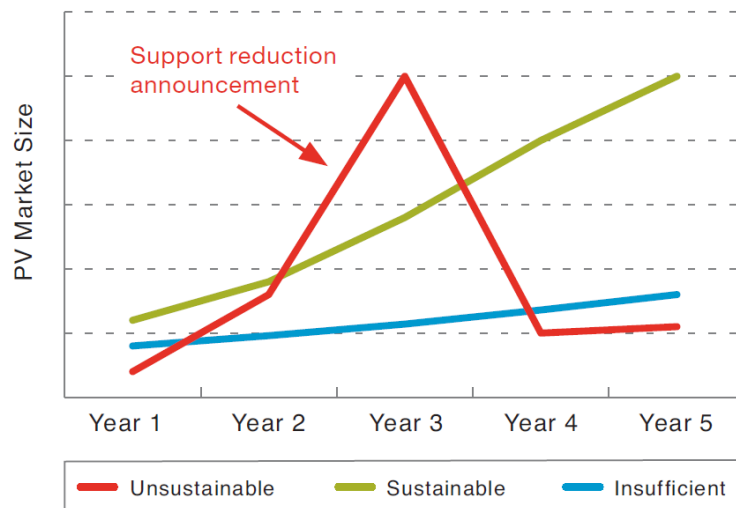


Figura 1.1.7: Valutazione incentivazione sostenibile (esempio, Fonte: *EPIA*).

1.1.4 Conclusioni e altre valutazioni

Il mercato del fotovoltaico è ancora fortemente dipendente dalle politiche di sostegno nazionale. Come già scritto, gli investitori privati sono spinti ad investire nel settore dalla capacità dello stesso di creare opportunità di business e fiducia. Per questo i produttori sono sempre alla ricerca di nuove tecnologie al fine di ottenere il miglior compromesso tra abbassamento dei costi e miglioramento dell'efficienza di conversione. Entrambi i fattori vanno a diminuire il tempo di ammortamento dell'impianto e ad aumentare i margini di business dell'investitore: conseguenza naturale è l'aumento del valore sul mercato dell'impianto, con una crescita dei margini di guadagno del produttore stesso. Per i produttori di celle solari al silicio è fondamentale disporre di energia elettrica e manodopera a basso costo.

Lo scompensamento tra luogo di produzione e mercati principali è ultimamente sempre più evidente e preoccupante (per i decisori politici europei) se pensiamo soprattutto che una quota parte dei finanziamenti deriva da fondi pubblici.

1.2 Applicazioni del Fotovoltaico

L'era moderna del fotovoltaico iniziò nel 1954 quando un ricercatore presso i laboratori Bell scoprì casualmente che un diodo formato da una giunzione pn generava una differenza di potenziale quando veniva illuminato dalla luce solare. Negli anni successivi vennero prodotte celle solari composte da giunzioni pn in Silicio, GaAs e thin film in CdTe con un'efficienza di conversione che si aggirava attorno al valore del 6%.

Nel frattempo, il programma spaziale statunitense utilizzò celle fotovoltaiche basate su tecnologie al Silicio per alimentare i satelliti spaziali. I costi proibitivi restringevano l'applicazione di questa tecnologia solo ad applicazioni ad elevato valore aggiunto, rappresentato essenzialmente dal settore aerospaziale. Negli anni successivi la ricerca fu sostanzialmente

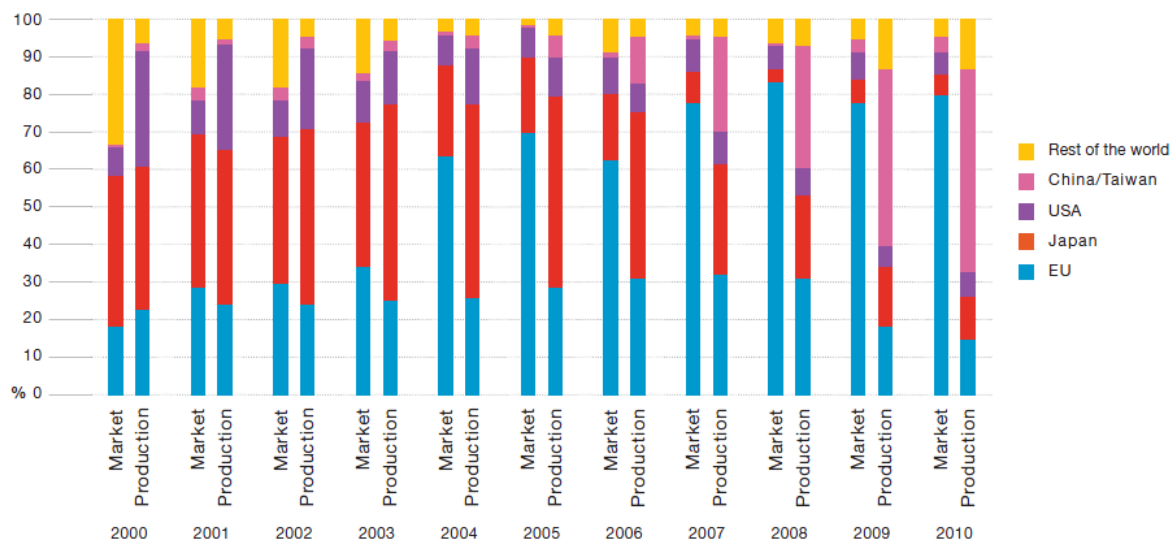


Figura 1.1.8: Evoluzione del differenziale tra mercato e produzione (Fonte: *EPIA*).

statica, negli anni '70 si ebbe un incremento dell'efficienza di conversione fino a raggiungere valori del 13%.

Solo negli anni '80, i tempi si dimostrarono maturi per applicazioni a livello industriale anche se le fasi e i costi di produzione erano ancora elevati. Vennero a formarsi delle industrie in USA, Giappone e Europa. Inizialmente furono le università e i laboratori industriali favoriti dai sostegni economici governativi a costruire impianti pilota pre-industriali. Contemporaneamente ci formarono molte aziende di semiconduttori per applicazioni elettroniche in USA (Silicon Valley), aziende che investirono molto in ricerca e sviluppo (R&D) dando un forte impulso all'intero settore. Fu questo il decennio in cui si cominciò a pensare ad altri tipi di applicazioni al di fuori del campo aerospaziale.

Nacquero nuove applicazioni del fotovoltaico terrestre suddivisibili principalmente in due categorie:

1. impianti isolati;
2. impianti connessi alla rete.

I primi possono avere potenze di picco che variano da alcuni milliWatt ad alcuni kW. Inizialmente si affermarono gli impianti di piccola potenza, un esempio tra i più conosciuti è l'uso di cellette per l'alimentazione di piccoli calcolatori portatili. Invece gli impianti di potenza più elevata solitamente collocati in strutture civili presso zone rurali o isolate dove non sia possibile e/o conveniente l'allacciamento alla rete (basti pensare ai rifugi in alta quota).

Per quanto riguarda gli impianti connessi alla rete, si stanno affermando sempre più, soprattutto in Europa, le soluzioni ad integrazione architettonica, sia in campo abitativo che industriale.

Il Fotovoltaico: mercato e applicazioni

I primi impianti integrati si ebbero verso la fine degli anni '90 e negli anni 2000 incominciarono a diffondersi sensibilmente grazie a sovvenzioni pubbliche, soprattutto in paesi come Germania e Spagna ma anche in tutta Europa.

Come già detto, negli ultimi anni si sta assistendo a una forte proliferazione di veri e propri impianti di produzione di energia elettrica attraverso la conversione solare.

Nel gennaio 2011 gli impianti fotovoltaici più grandi al mondo sono:

1. Perovo - Ucraina - 100 MWp
2. Sarnia, Ontario - Canada - 97 MWp



Figura 1.2.1: Centrale fotovoltaica di Sarnia, Ontario, Canada.

3. Montalto di Castro - Italia - 84,2 MWp
4. Solarpark Finsterwalde II,III - Germania - 82 MWp
5. Solarpark Finsterwalde I,II,III - Germania - 80 MWp

Mentre l'impianto architettonicamente integrato più grande al mondo è quello dei padiglioni fieristici di Monaco di Baviera, per un totale di 1 MWp.

Per poter comprendere il funzionamento di un pannello solare, è necessario analizzare il dispositivo base con cui esso è formato: la *cella fotovoltaica*, o *solare*. La cella solare è semplicemente un diodo, costituito da un materiale semiconduttore che permette la conversione dell'energia dei raggi solari in energia elettrica.

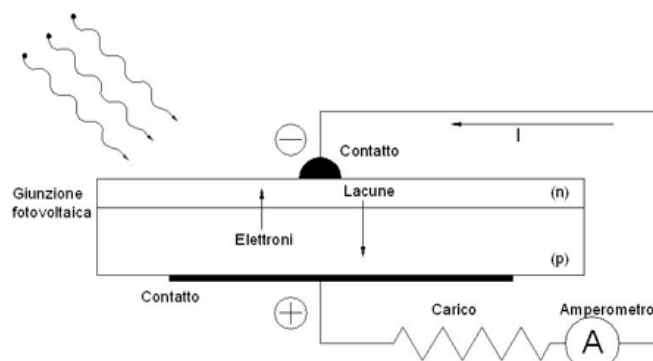


Figura 2.0.1: Schema generale di una cella solare.

La cella solare è formata da una giunzione di materiale semiconduttore di tipo p e di tipo n . Il contatto elettrico nella parte superiore esposta al sole è realizzato con una griglia metallica che permette alla luce, elemento essenziale, di penetrare nel dispositivo. Sulla superficie della cella viene depositato un materiale che riduce la riflessione della luce.

La luce, nella sua visione quantistica, è costituita da particelle elementari chiamate fotoni, i quali dispongono di una certa energia. Quando un fotone con un'energia sufficientemente elevata colpisce un elettrone, questo può liberarsi dall'atomo a cui è legato lasciando una lacuna, ovvero un "buco" avente carica positiva uguale a quella dell'elettrone. Elettroni e lacune libere, o portatori liberi, sono separati e raccolti dalla cella solare in modo che percorrano una specifica direzione e verso, generando così una vera e propria corrente elettrica.

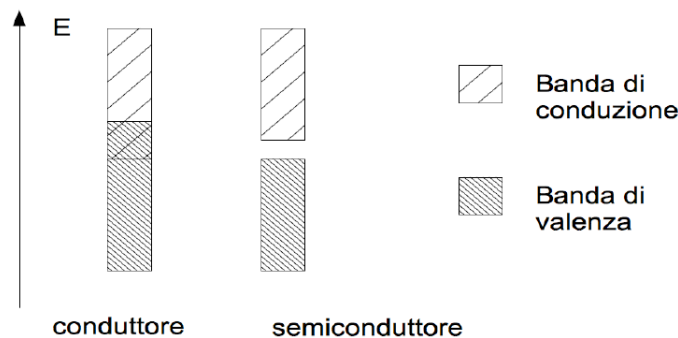


Figura 2.1.1: Differenza del diagramma a bande di un conduttore rispetto ad un semiconduttore.

Di seguito verranno descritte le proprietà dei semiconduttori che rendono possibile il processo di assorbimento della luce, inoltre andremo ad analizzare in modo più dettagliato la struttura del diodo, spiegando il significato di semiconduttore di tipo p e di tipo n .

2.1 Proprietà dei Semiconduttori

Un'analisi di come la conduzione elettrica avviene nei materiali semiconduttori è indispensabile per comprendere la loro importanza nel campo dell'energia fotovoltaica e dell'elettronica in generale.

Analizzeremo solamente il comportamento nei solidi cristallini. È necessario definire la differenza tra materiale conduttore e semiconduttore per quanto riguarda la teoria delle bande.

Nel moto di un elettrone attorno al nucleo risulta impossibile determinare posizione e velocità¹. Tuttavia sappiamo che a seconda dell'orbitale che tale elettrone occupa, questo ha una certa energia discreta (ovvero può assumere solamente certe quantità di energia).

Secondo la teoria degli orbitali molecolari, due atomi che si legano formano degli orbitali ad energia intermedia rispetto a quelli d'origine. Quindi in un cristallo, dove vi sono molti atomi legati tra loro, ci saranno molti orbitali molecolari ad energie intermedie e l'elettrone potrà assumere delle energie che non risultano più discrete, ma continue. Queste energie continue degli elettroni sono generalmente rappresentate dalle bande, come visualizzato in Fig. 2.1.1.

La loro posizione gioca un ruolo importante nella spiegazione del fenomeno della conduzione elettrica. La banda ad energia maggiore (più in alto), viene chiamata *banda di conduzione*, mentre, quella ad energia minore (più in basso), viene chiamata *banda di valenza*.

Un elettrone appartenente alla banda di conduzione è libero, non legato a nessun atomo, e può quindi muoversi nel reticolo e, in presenza di una differenza di potenziale, contribuire alla corrente elettrica. Un elettrone nella banda di valenza è legato ad un atomo, sebbene debolmente poiché appartiene al suo guscio più esterno.

¹Principio di indeterminazione di Heisenberg.

In un conduttore le due bande sono sovrapposte, ciò significa che gli elettroni di valenza sono così debolmente legati agli atomi che in effetti fanno parte della banda di conduzione e sono liberi, comportamento tipico del legame metallico. Nei semiconduttori invece le due bande sono separate da quello che viene chiamato “gap”: un elettrone per diventare libero dev’essere promosso alla banda di conduzione superando il gap energetico (E_G), cioè dev’essere impiegata un’energia sufficiente per far sì che l’elettrone venga strappato dall’atomo a cui era legato, per poter contribuire alla conduzione elettrica.

Negli isolanti il gap è molto più elevato e di conseguenza la conduzione molto più difficile.

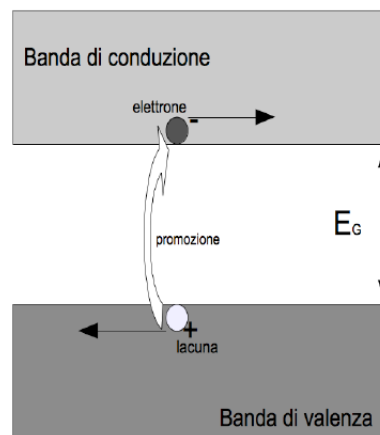


Figura 2.1.2: Promozione di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione.

L’elettrone promosso nella banda di conduzione crea una lacuna in quella di valenza, ovvero un “buco” avente carica uguale ed opposta a quella dell’elettrone. Questa lacuna ha un comportamento analogo all’elettrone ovvero risente di un’eventuale differenza di potenziale, spostandosi da atomo ad atomo. In presenza di una forza elettromotrice si avrà quindi spostamento di elettroni nella banda di conduzione e spostamento di lacune nella banda di valenza. Quindi in un semiconduttore intrinseco (o non drogato), la conduzione avviene per movimento di elettroni e lacune. Tuttavia, questo ha un comportamento più simile a quello di un materiale isolante. Vedremo in seguito come sia possibile modificare il comportamento elettronico del semiconduttore.

Nelle celle solari il materiale più utilizzato è il Silicio (Si), nella sua forma cristallina, policristallina e amorfa, sia per la sua buona caratteristica di assorbimento della luce sia per il suo prevalere nell’industria elettronica dei semiconduttori. Vengono utilizzati, inoltre, anche molti altri tipi di semiconduttore (GaAs, GaInP, CdTe, ...) che hanno tuttavia riscontrato meno successo, soprattutto a causa dei costi elevati e della loro minore presenza in natura.

Andiamo quindi ad analizzare come funziona una cella fotovoltaica costruita con Silicio, nella sua struttura più semplice, quella cristallina, che ha le proprietà di essere ordinata e periodica. Il silicio appartiene al IV gruppo della tavola periodica degli elementi: presenta quindi quattro elettroni di valenza, e nella sua struttura cristallina si lega con altri quattro atomi di silicio con legame covalente.

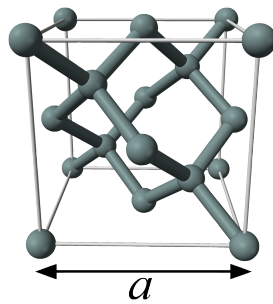


Figura 2.1.3: Rappresentazione del reticolo del silicio.

Per comprenderne le proprietà elettriche, è necessario capire come un elettrone si muove in tale reticolo. Questo è possibile risolvendo l'equazione di meccanica quantistica di Schrödinger, indipendente dal tempo:

$$\nabla^2 \Psi + \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) [E - U(\vec{r})] \Psi = 0 \quad (2.1.1)$$

dove:

- Ψ è la funzione onda dell'elettrone che dà il comportamento dinamico dell'elettrone nel reticolo,
- m è la massa dell'elettrone,
- \hbar è la costante di Planck,
- E è l'energia dell'elettrone,
- $U(\vec{r})$ è il potenziale periodico nel reticolo.

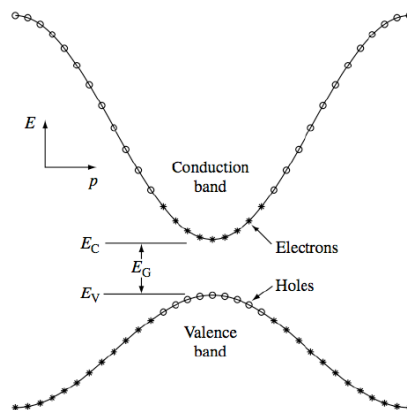


Figura 2.1.4: Diagramma a bande semplificato per un solido cristallino. In ascissa il momento cristallino, in ordinata l'energia. Gli * rappresentano gli elettroni mentre i pallini le lacune.

In Fig. 2.1.4 si può osservare un diagramma a bande per un solido cristallino che tiene conto anche della quantità di moto dell'elettrone. In ascissa si ha il momento cristallino (p) che per semplicità viene rappresentato da uno scalare, e in ordinata le corrispondenti energie ammesse dall'elettrone. Gli elettroni (*) riempiono gli stati della banda di valenza dal basso verso l'alto, dove però sono presenti delle lacune (°).

Il minimo della banda di conduzione (E_c) sottratto al massimo della banda di valenza (E_v) fornisce il valore dell'*energy gap* (E_G). Gli elettroni a energia più alta, eccitati termicamente, riescono a superare il gap energetico e vengono promossi nella banda di conduzione, occupandone i livelli energetici più bassi. La parte alta della banda di valenza e quella bassa di conduzione hanno una forma parabolica.

Non sempre tuttavia, il minimo della banda di conduzione corrisponde al massimo della banda di valenza. I materiali semiconduttori si distinguono quindi in due categorie: quelli a *gap diretto*, e quelli a *gap indiretto*. Come vedremo in seguito questo modifica il meccanismo principale con cui viene assorbita la luce.

2.2 Drogaggio

Come avevamo già accennato, un semiconduttore intrinseco ha una bassa conducibilità e tende ad avere un comportamento più simile a quello di un materiale isolante. Tuttavia introducendo nel reticolo delle impurezze, chiamate agenti droganti, si può modificare il numero di portatori. Ad esempio aggiungendo una piccola quantità di un elemento del V gruppo, ad esempio il Fosforo, che dispone di cinque elettroni di valenza, questo andrà a formare quattro legami con gli atomi di Silicio adiacenti. Il Fosforo avrà quindi un elettrone disponibile che potrà essere donato come portatore libero alla banda di conduzione.

Analogamente introducendo un elemento del III gruppo, come il Boro, che dispone solo di tre elettroni di valenza, un legame con un atomo di silicio nel reticolo non viene formato. Tuttavia il Boro può accettare un elettrone donando una lacuna alla banda di valenza. Per questo gli agenti droganti del terzo gruppo vengono chiamati *accettori*, mentre quelli del quinto gruppo *donatori*.

Quando si inietta un drogante in un materiale semiconduttore del gruppo donatori si aggiunge un livello energetico discreto vicino alla banda di conduzione, mentre nel caso di accettori se ne aggiunge uno a ridosso della banda di valenza.

Come si vede in Fig. 2.2.1, se l'energia E_D è sufficientemente bassa gli elettroni del drogante possono modificare il numero di portatori liberi, perché, grazie all'eccitazione termica, entrano a far parte della banda di conduzione. Un discorso analogo vale per E_A , in quanto gli elettroni della banda di valenza possono andare a colmare il livello energetico degli accettori, lasciando dietro di sé una lacuna nella banda di valenza.

I semiconduttori con droganti accettori si dicono di tipo *p* (*positive*) e la corrente elettrica è costituita prevalentemente dal movimento delle lacune. Se invece i droganti sono donatori il semiconduttore si dice di tipo *n* (*negative*) e la conduzione elettrica avviene prevalentemente tramite movimento di elettroni.

Se si iniettano quantità rilevanti di droganti si parla di drogaggio pesante: i droganti non possono più essere considerati come una piccola perturbazione del sistema: il loro effetto è generalmente quello di abbassare l'energia di gap, cosa che si cerca di evitare nelle celle solari perché porta a prestazioni peggiori.

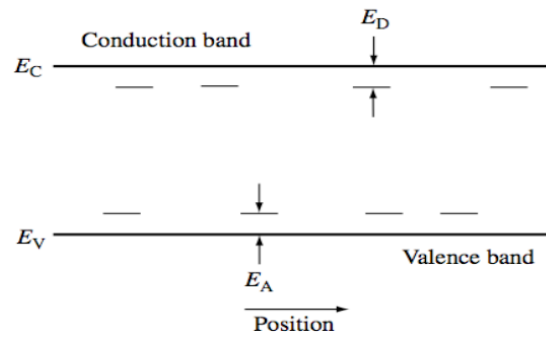


Figura 2.2.1: Livelli energetici accettori e donatori che si vengono a formare rispettivamente in seguito ad un drogaggio p od n .

2.3 Assorbimento della luce

L'eccitazione di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione dovuta ad un fotone è chiamato assorbimento fondamentale. Durante questo processo si conserva l'energia e la quantità di moto delle particelle che vi prendono parte.

Un fotone ha energia pari a:

$$E_\lambda = h\nu \quad ; \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.3.1)$$

dove:

- h è la costante di Planck,
- ν è la frequenza,
- c è la velocità della luce,
- λ la lunghezza d'onda (la luce infatti può essere considerata sia come un'onda che come un fascio di particelle).

La quantità di moto del fotone, $p_\lambda = h/\lambda$ risulta trascurabile rispetto al momento cristallino, quindi per praticità si considera che solo la quantità di moto dell'elettrone si conservi. Nella scelta di un materiale per la costruzione di una cella fotovoltaica risulta molto importante il coefficiente di assorbimento $\alpha(h\nu)$, funzione della frequenza della luce incidente. Questo è proporzionale alla probabilità P_{12} della transizione da un livello energetico E_1 ad E_2 , la densità degli elettroni allo stato iniziale $g_V(E_1)$, e quella degli stati finali disponibili $g_C(E_2)$.

$$\alpha(h\nu) = f(P_{12}, g_V(E_1), g_C(E_2)) \quad (2.3.2)$$

Ci sono due tipi di semiconduttori, quello a gap diretto e quelli a gap indiretto, che si distinguono per il meccanismo prevalente di assorbimento della luce.

- Nel meccanismo a gap diretto, l'elettrone nella banda di valenza ha energia E_1 e quantità di moto p_1 . In seguito all'assorbimento di un fotone l'elettrone avrà energia E_2 e momento p_2 . Il momento cristallino viene quindi conservato e si avrà $p_1 \approx p_2 = p$.

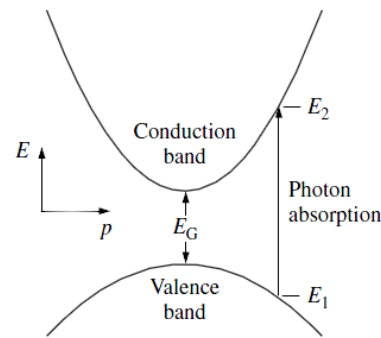


Figura 2.3.1: Assorbimento di un fotone in un semiconduttore a gap diretto, fotone incidente con energia: $h\nu = E_2 - E_1 \geq E_G$.

- Nei semiconduttori a gap indiretto invece la massima energia della banda di valenza si trova ad una quantità di moto diversa rispetto alla minima energia della banda di conduzione. Un salto diretto da banda a banda richiede quindi molta più energia. Tuttavia con l'entrata in gioco di una terza particella, chiamata fonone², a cui l'elettrone trasferisce parte della sua quantità di moto, il salto energetico risulta meno impegnativo. I fononi garantiscono la conservazione del momento e danno una spiegazione al fenomeno.

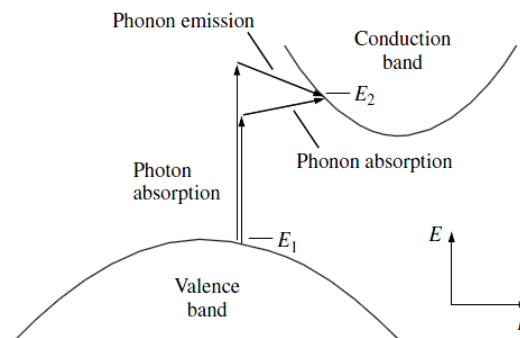


Figura 2.3.2: Assorbimento di un fotone in un semiconduttore a gap indiretto, fotone incidente con energia: $h\nu = E_2 - E_1 \leq E_G$. Energia e momento in entrambi i casi sono conservati attraverso l'assorbimento o emissione di un fonone.

Entrambi i meccanismi qui descritti sono presenti nei due tipi di semiconduttori che si distinguono solamente dal prevalere di uno sull'altro.

I semiconduttori a gap diretto hanno un coefficiente di assorbimento più alto rispetto a quelli a gap indiretto. Questi sono materiali come GaAs, GaInP, e molti altri, mentre quelli a gap indiretto sono Si e Ge. Come conseguenza la luce penetra più in profondità nei semiconduttori a gap indiretto.

²I fononi sono delle pseudo-particelle che rappresentano le vibrazioni del reticolo cristallino. Hanno bassa energia, ma quantità di moto relativamente alta.

2.4 Ricombinazione

Un fenomeno che assume un peso rilevante nella comprensione del funzionamento delle celle solari è quello della ricombinazione. La ricombinazione avviene quando un elettrone eccitato “ricade” dalla banda di conduzione alla banda di valenza, eliminando così una lacuna.

I processi di ricombinazione più importanti sono tre:

1. la ricombinazione attraverso trappole nella banda proibita,
2. ricombinazione da banda a banda,
3. ricombinazione di Auger.

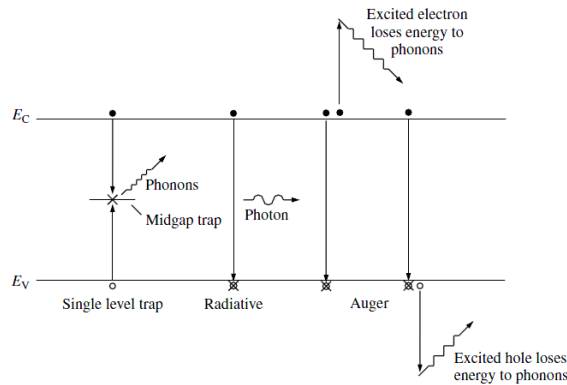


Figura 2.4.1: Processi di ricombinazione nei semiconduttori.

La prima tipologia, conosciuta anche come ricombinazione di Shockley–Read–Hall (SRH) è dovuta a impurezze che formano dei livelli discreti di energia nella banda proibita di gap. L’elettrone (o la lacuna) durante il suo moto può essere catturato dalla trappola, rilasciando un fonone o un fotone nel passaggio energetico al livello discreto.

Un altro processo di ricombinazione è quello da banda a banda con radiazione luminosa. L’elettrone “ricade” direttamente dalla banda di conduzione a quella di valenza emettendo un fotone, con un processo che è del tutto inverso rispetto a quello di assorbimento della luce. Questo tipo di fenomeno è usato nei LED e nei laser. Nei semiconduttori a gap diretto si verifica più facilmente rispetto a quelli a gap indiretto (dove nel processo entra in gioco anche un fonone).

Infine si ha la ricombinazione di Auger: l’elettrone eccitato dona la sua energia ad un altro portatore (che può trovarsi sia nella banda di conduzione che in quella di valenza) il quale perde l’energia in eccesso rilasciandola in fononi.

Ciò non vale nelle interfacce tra due materiali, dove la brusca interruzione del reticolo cristallino provoca un’alta concentrazione di trappole. Per queste zone esiste una trattazione specifica.

2.5 Elettrostatica della giunzione pn

Immaginiamo di unire due materiali semiconduttori uno di tipo p e l'altro di tipo n (cosa che in pratica non avviene mai). Non appena uniti, nella giunzione si avrà una corrente di diffusione: le lacune nel materiale p cominceranno a diffondersi verso la regione n dove la loro concentrazione è minore, e analogamente faranno lo stesso gli elettroni spostandosi dalla regione n a quella p .

Questo processo ad un certo istante si interrompe: le lacune che sono spostate nella regione n , lasciano dietro di sé degli ioni negativi degli atomi accettori, mentre gli elettroni lasciano degli ioni positivi donatori nella regione n . Si viene quindi a creare un campo elettrostatico interno che blocca la diffusione. Questa regione di transizione da zona p a zona n prende il nome di regione di svuotamento, poiché effettivamente svuotata sia di elettroni che di lacune. Le regioni invece dove gli agenti droganti non sono ionizzati prendono il nome di regioni quasi neutri. La differenza di potenziale elettrostatico risultante dalla formazione prende il nome di potenziale di costruzione (*built in voltage*; V_{bi}).

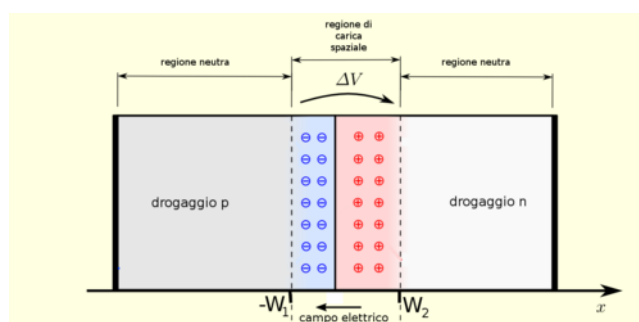


Figura 2.5.1: Giunzione pn .

Abbiamo quindi descritto la struttura basilare di una cella solare: una giunzione pn costituita da due regioni quasi neutri e da una regione di svuotamento. Generalmente la zona n è chiamata emettitore ed è quella maggiormente drogata e più sottile. La zona p invece è chiamata base e ha livelli di drogaggio più bassi. La base è anche chiamata regione di assorbimento, visto che la maggior parte della luce viene assorbita in essa dato lo spessore minimo della zona n . Vi è infatti una forte asimmetria tra le due regioni quasi neutri sia per il tipo di struttura, sia per quanto riguarda il drogaggio che è molto più forte nella regione n . Questo per far sì che gli elettroni eccitati nella zona p vengano “raccolti” dal campo elettrico della zona di carica spaziale e portati nella zona n . In seguito verranno trasferiti al carico attaccato in parallelo alle celle fotovoltaiche.

2.6 Caratteristica della cella solare

La misura dei parametri chiave delle celle solari è richiesta in tutte le attività di ricerca e sviluppo, produzione, ottimizzazione e controllo qualità. Scopriamo quali sono i parametri

tipici che servono a caratterizzare una singola cella solare.

- *Tensione a circuito aperto* (V_{oc}) corrisponde alla tensione della cella quando la corrente è nulla.
- *Corrente di cortocircuito* (I_{sc}) corrisponde alla corrente erogata dalla cella quando la resistenza del carico è nulla.
- *Potenza di picco della cella* (P_{max}) è il punto d'intersezione tra la curva caratteristica I-V e la retta di pendenza -1. E' spesso indicato anche come punto di massima potenza o *MPP* (*Maximum Power Point*).
- *Tensione alla massima potenza* (V_{max}) è la tensione sviluppata dalla cella in corrispondenza di P_{max} .
- *Corrente alla massima potenza* (I_{max}) è la corrente erogata dalla cella in corrispondenza di P_{max} .
- *Efficienza di conversione* del dispositivo (η) corrisponde alla percentuale di potenza convertita dalla cella e da essa erogata quando collegata a un circuito elettrico. Questo termine viene calcolato dividendo la massima potenza (P_{max} in W) per la densità di flusso radiante, (E_{rad} in W/m^2) della luce incidente in condizioni di prova standard (*STC*³, *Standard Test Condition*) e per la superficie della cella solare (A_c in m^2); cioè:

$$\eta = \frac{P_{max}}{E_{rad} \cdot A_c} \quad (2.6.1)$$

- *Coefficiente di riempimento* (FF , *Fill Factor*) Il rapporto tra la massima potenza (P_{max}) e la tensione a circuito aperto (V_{oc}) moltiplicata per la corrente di cortocircuito (I_{sc}):

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (2.6.2)$$

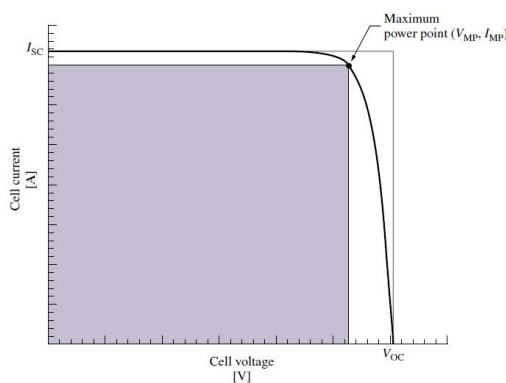


Figura 2.6.1: Curva caratteristica I-V di una cella fotovoltaica

³ $E_{rad} = 1000 \text{ W/m}^2$; Temperatura moduli pari a 25°C ; Spettro=1,5 AM; Vento=0 m/s.

Abbiamo quindi compreso il funzionamento di una cella fotovoltaica, e quali sono i fattori principali che ne determinano l'efficienza. Nella progettazione di tale dispositivo i principali obiettivi sono quindi:

- Minimizzare la velocità di ricombinazione in tutta la cella
- Massimizzare l'assorbimento dei fotoni con energia maggiore di quella di gap.

CAPITOLO 3

TIPOLOGIE DI CELLE SOLARI

Attualmente la tecnologia dominante nella produzione di celle solari è basata sui semiconduttori inorganici, e quella a più ampio successo nel mercato si basa su semiconduttori di Silicio.

Sulla base delle caratteristiche della cella si parla di:

1. celle in silicio

- (a) monocristallino, *c-Si* (la cella è ricavata da un lingotto in cui gli atomi di silicio sono disposti a costituire un unico cristallo);
- (b) policristallino, *mc-Si* (analoghe alle monocristalline, con gli atomi di silicio comunque ordinati ma a costituire molti cristalli uniti fra loro);

2. celle a film sottile o “thin film”, si distinguono principalmente in:

- (a) silicio amorfo, *a-Si*;
- (b) tellururo di cadmio, *CdTe*;
- (c) di-seleniuro di indio-rame-gallio, *CIS* o *CIGS*;

3. celle multi-giunzione;

4. celle foto-elettro-chimiche, *DSSC*.

I moduli da esse ricavate, si differenziano per svariate ragioni fra le quali l'aspetto esteriore e l'efficienza.

In questo Capitolo verranno espone le principali caratteristiche delle celle sopraelencate.

3.1 Silicio Cristallino

Le celle al silicio cristallino rappresentano la soluzione più diffusa per la conversione dell'energia luminosa in quella elettrica, e come precedentemente detto si possono distinguere in:

1. celle in silicio monocristallino, *c-Si*;
2. celle in silicio policristallino, *mc-Si*.

Una trattazione più dettagliata sarà affrontata nel Capitolo 5, comunque riportiamo i valori di efficienza tipici per queste due tipologie di cella:

	c-Si	mc-Si
efficienza cella [%]	18-25	13-17

Tabella 3.1.1: Valori di efficienza tipici delle celle di silicio cristallino.

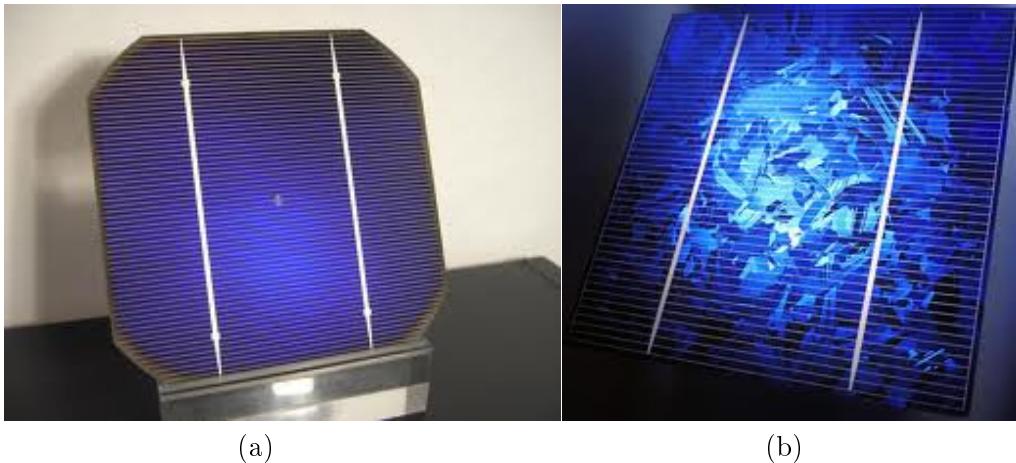


Figura 3.1.1: (a) Cella di silicio monocristallino, (b) cella di silicio policristallino.

3.2 Film Sottili

Le celle solari a film sottile sono una nuova tipologia che, come suggerisce il nome, punta a dei dispositivi il più possibile sottili. Gli obiettivi che si pone chi produce o sviluppa questo tipo di tecnologia sono due: utilizzare meno materiale per la fabbricazione e aumentare l'efficienza.

Un abbassamento dello spessore della cella, per un determinato materiale, può portare ad effetti benefici: si ha infatti un aumento della tensione a circuito aperto (V_{OC}) e del fattore di riempimento (FF), dovuto ad una diminuzione della ricombinazione nello strato più sottile, e si possono anche utilizzare materiali meno raffinati. Si mira inoltre alla fabbricazione di celle leggerissime e flessibili.

Una cella a film sottile in silicio sarebbe un grande risultato, data l'elevata reperibilità del materiale e le sue proprietà. Come sappiamo però uno dei difetti del silicio è sicuramente il suo

basso coefficiente di assorbimento: l'ideale sarebbe realizzare un sistema di intrappolamento della luce efficace, tuttavia la produzione di un dispositivo del genere non è affatto semplice.

Lo stesso processo di texturizzazione (si veda Sez. 4.2.2) risulta un problema: dato lo spessore ridotto, non si possono infatti applicare le stesse tecniche utilizzate nelle celle al silicio standard (le vedremo nei prossimi capitoli). Una soluzione sarebbe che la texturizzazione avvenisse intrinsecamente con la crescita delle pellicole: tuttavia i metodi di produzione e le tecniche di intrappolamento della luce sono ancora in via di sviluppo.

3.2.1 Silicio Amorfo

Un materiale amorfo presenta una struttura chimica analoga a quella che si trova in un cristallo con la differenza che il reticolo risulta del tutto disordinato. Sia nel silicio amorfo che in quello cristallino, infatti, ogni atomo è legato ad altri quattro attraverso un legame covalente. Per formare un reticolo disordinato, tuttavia, è necessaria la presenza di legami diversi da quelli tra due atomi di silicio. Una grossa percentuale di atomi, nel silicio amorfo utilizzato per la produzione di celle solari, forma tre legami con altri tre atomi di silicio, mentre il quarto con un atomo di idrogeno, permettendo la formazione di un reticolo del tutto disordinato.

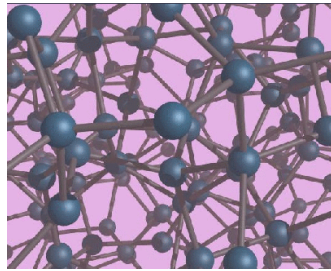


Figura 3.2.1: Rappresentazione del reticolo disordinato del silicio amorfo.

La tecnologia di fabbricazione è relativamente semplice e molto meno costosa rispetto a quella della crescita cristallina, lo strato di silicio amorfo viene ottenuto attraverso deposizione al plasma (PE-CVD), partendo da idruro di silicio (SiH_4).

- Struttura di una cella a-Si:H

Il silicio amorfo idrogenato presenta un coefficiente di assorbimento $\alpha(h\nu)$ diverso rispetto a quello del silicio cristallino, molto più simile a quello di un semiconduttore a gap diretto. Come conseguenza questo assorbe la luce più in superficie. Per ricavare la stessa energia, una cella costituita da silicio amorfo sarà quindi più sottile rispetto ad una a silicio cristallino. Si può quindi pensare ad un risparmio nella quantità di materiale.

La struttura delle celle a silicio amorfo è quella *pin*, *positive-intrinsic-negative*. La parte della cella con silicio amorfo intrinseco costituisce la maggior parte della cella. Due sottili strati, uno con drogaggio di tipo *p* e uno di tipo *n* formano i due elettrodi del dispositivo. Nella zona intrinseca viene quindi generato un campo elettrostatico dovuto al fatto che la zona *n* dona gli elettroni in eccesso alla zona *p*, lasciando queste zone rispettivamente cariche

positivamente e negativamente. Quando la luce penetra nel dispositivo, attraversando la zona p , forma una coppia elettrone lacuna nella zona intrinseca che viene separata dal campo elettrostatico, generando così corrente. Questo tipo di struttura viene adottata perché nelle zone drogate del silicio amorfo i portatori hanno tempi di vita molto brevi. Infatti un fotone assorbito in una zona drogata del dispositivo viene considerato sprecato.

Tipicamente si opera con spessori di $1\ \mu\text{m}$, è necessario quindi un supporto che conferisca le adeguate proprietà meccaniche.

Uno dei problemi delle celle solari costruite con silicio amorfo è il significativo declino dell'efficienza anche del 30% in seguito alle prime 200-300 ore di esposizione alla luce. Questo problema è anche conosciuto come effetto Staebler-Wronski, effetto indotto dalla luce e dipendente dal materiale utilizzato. Questo può essere limitato in seguito ad un riscaldamento del materiale a 160°C per un paio di minuti. Inoltre si assiste ad un variazione del rendimento durante le stagioni.

Per cristalli perfetti la banda di valenza e la banda di conduzione hanno energie ben definite, ed è quindi facile ricavare un energy gap. Per un materiale amorfo invece determinare il gap energetico risulta difficile. Un valore tipico che si ricava per il silicio amorfo idrogenato è $1.75\ \text{eV}$. Tuttavia l'energy gap effettivo può variare a seconda delle condizioni di deposizione.

L'utilizzo di celle a silicio amorfo sembra promettente da molti punti di vista, primo fra tutti quello del costo. Le celle realizzate sono molto sottili, quindi si utilizza poco materiale. Il metodo di produzione è low cost e a basso dispendio di energia per la fabbricazione garantendo il completo recupero energetico nei primi anni di utilizzo della cella.

I moduli in silicio amorfo hanno un'efficienza che varia dal 6% ad un massimo di 13% per una configurazione a multi-giunzione: è questo un valore inferiore ai moduli in silicio cristallino, ma quelli in silicio amorfo trovano impiego grazie alla loro possibilità di essere installati in superfici curve e flessibili e alla loro minore complessità in fase di realizzazione.



Figura 3.2.2: Moduli in silicio amorfo, si evidenzia flessibilità, dimensione facilità di messa in opera.

3.2.2 Tellururo di Cadmio

Questo semiconduttore è un composto costituito da Cadmio e Tellurio.

Il Cadmio fa parte del gruppo II-B ed è un metallo pesante e tossico. Viene utilizzato come costituente delle comuni batterie ricaricabili al nickel-cadmio (ogni pila contiene circa

10 g di Cadmio puro). Si ottiene, a prescindere dalla richiesta di mercato come sottoprodotto della produzione di zinco (ca. 80%) e piombo (ca. 20%), in quantitativi tali (20.000 t/anno) da renderlo di facile reperibilità.

Il Tellurio, invece, è un elemento chimico del gruppo VI-A con proprietà intermedie tra i metalli e i non metalli, si ottiene quasi esclusivamente come sottoprodotto dei processi di raffinazione del rame ed è abbastanza raro.

Il CdTe è un composto insolubile nei comuni solventi, assai più stabile dei suoi costituenti (stabile fino a circa 1000°C). Esiste solo il sospetto che il CdTe possa essere cancerogeno e nocivo per l'ambiente: alcuni test hanno verificato che nei topi le dosi letali per ingestione sono di 15 grammi per chilogrammo di peso corporeo, laddove un uomo dovrebbe ingerire il CdTe di alcune centinaia di moduli [7].

È un semiconduttore a gap diretto con una banda ottica che è quasi perfettamente abbinata allo spettro solare. L'energy gap è pari a 1,5 eV, ed inoltre essendo il coefficiente di assorbimento elevato ci si può aspettare un'alta resa in una vasta gamma di lunghezze d'onda, dai raggi ultravioletti al gap di banda CdTe.

I moduli in CdTe sono esenti dall'effetto Stebler-Wronski e hanno una buona stabilità a lungo termine, quelli attualmente in commercio presentano un'efficienza di conversione compresa tra 10-11,6%. In laboratorio il record di rendimento per queste celle è stato registrato nel 2001 con il valore di 16,7%.

Si sfrutta la conducibilità del vetro tipo ITO (*indium-tin-oxide*) che durante il ciclo di produzione farà da conduttore per la corrente di elettrodeposizione, mentre nel normale ciclo di vita costituirà l'elettrodo superiore della cella. Tra il vetro ITO e il film di Tellururo di Cadmio viene creato attraverso tecniche di sputtering uno strato dello spessore di 80 nm di Solfuro di Cadmio (CdS). Il CdS a contatto con il substrato di CdTe permette l'incremento di efficienza della cella: infatti all'interfaccia l'inter-diffusione permette la modifica locale della struttura e quindi anche del valore dell'energy gap, consentendo un più efficace assorbimento della radiazione solare.

Recentemente per ottenere film di CdTe si adoperano tecniche di elettrodeposizione, mentre precedentemente era ottenuto attraverso la sublimazione di un solido costituito dai due elementi base in rapporto stechiometrico e successiva deposizione sul substrato riscaldato a temperature comprese tra i 600-700°C. Dopo aver costruito il contatto elettrico posteriore con un foglio di materiale riflettente oltre che conduttivo (solitamente formato da un doppio strato di ossido di zinco, ZnO), il tutto viene racchiuso in due lastre di vetro soda-lime che ne assicura ulteriormente l'inerzia chimico-fisica.

Attualmente leader nella produzione di questa tipologia di cella è l'americana First Solar, che ha sviluppato un sistema di recupero dei moduli a fine vita ottenendo ottimi risultati: è infatti possibile il completo riciclo del 90% in peso di tutto il modulo e il 95% del semiconduttore.

I gruppi di R&D in questo campo sono indirizzati ad incrementare il valore di efficienza, all'incremento delle dimensioni dei moduli e alla risoluzione dei problemi di tossicità nella fase

di produzione (quando i due elementi non formano ancora il composto). Tutti questi fattori andranno a diminuire la figura di merito $\$/W_p$, che comunque già oggi risulta competitiva.

3.2.3 Di-Seleniuro di Indio-Rame-Gallio (CIS-CIGS)

Il CIGS è la più promettente tecnologia fotovoltaica, materialmente composta da Rame, Indio, Gallio e Selenio: questi quattro materiali rendono le potenziali prestazioni delle CIGS molto più alte di ogni altro film sottile. Il CIGS, infatti, produce più elettricità con la stessa quantità di luce rispetto alle altre tecnologie a film sottili, poiché possiede una più alta efficienza di conversione.

L'efficienza di conversione del CIGS è estremamente stabile nel tempo, ciò significa che le prestazioni rimangono invariate per molti anni. Il Di-Seleniuro di Rame Indio (CIS, CuInSe_2) ha una estrema capacità di assorbire lo spettro solare che gli permette di utilizzare il 99% della luce già nei primi micron di materiale. Questo fattore lo rende un ottimo ed efficace materiale fotovoltaico.

Aggiungendo, poi, una piccola quantità di Gallio al CuInSe_2 a formare il Di-Seleniuro di Indio-Rame-Gallio (CIGS, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$) si copre l'intero spettro solare, che lo avvicina al massimo possibile di assorbimento delle radiazioni solari, aumentando di conseguenza la tensione e l'efficienza della cella fotovoltaica.

Il CIGS è un semiconduttore quaternario a band gap diretto che può variare tra 1,0 eV e 1,68 eV, a seconda delle quantità relative di gallio e indio. Il suo reticolo cristallino è di tipo tetragonale a corpo centrato: questa proprietà è correlabile ad una ben più importante, cioè la non incidenza dei bordi grano sulla velocità di ricombinazione. Questo fatto permette di operare con velocità di raffreddamento molto elevate ottenendo una struttura microcristallina ma senza perdite di efficienza della cella stessa.

La cella è realizzata partendo da un substrato di vetro soda-calcico su cui viene depositato uno strato conduttivo di 0,5 μm di Mo attraverso sputtering. Il contatto elettrico posteriore invece è molto simile a quanto visto per il CdTe con l'uso di ZnO realizzato attraverso tecniche di sputtering o CVD.

Le celle CIS e CIGS hanno buona stabilità nel lungo periodo e possono essere costruite su supporti leggeri e flessibili. Per quanto riguarda l'efficienza di conversione i valori tipici di celle commerciali è pari a 10-13%, mentre in laboratorio sono state costruite celle con efficienza leggermente inferiore al 20%.

Altri vantaggi sono il basso costo e la possibilità di impiego anche su tessuti e fogli di alluminio, mentre gli svantaggi sono la tossicità nella produzione (difatti esiste un rischio connesso all'uso di idrogeno di selenite), la scarsa disponibilità delle materie prime (l'Indio oltre essere raro viene utilizzato nei monitor LCD), gli alti costi di produzione ed infine lo scarso effetto dell'economia di scala.

3.3 Celle Multi-giunzione

Questi tipi di dispositivo sono celle solari di terza generazione ad alta efficienza. Il loro principio di funzionamento è semplice: si utilizzano diversi materiali semiconduttori con valori di gap energetico diversi per garantire un assorbimento della luce a tutte le frequenze.

Supponiamo di avere un prisma di vetro che separa i fotoni di un raggio solare in diverse zone a seconda della frequenza. Disponendo di diversi materiali semiconduttori, possiamo pensare di utilizzare delle celle solari con gap energetici adatti ad ogni tipo di fotone, come possiamo vedere in Fig. 3.3.1 (a).

In realtà una configurazione come quella appena descritta non viene ovviamente mai utilizzata, e si preferisce usare una struttura simile a quella rappresentata dalla Fig. 3.3.1 (b). Le celle solari infatti costituiscono una sorta di filtro di luce: la prima cella assorbe i fotoni con energie più elevate, $h\nu > E_{G3}$, lasciando invece passare quelli con energia minore. La seconda cella assorbe invece i fotoni con energia $E_{G2} < h\nu < E_{G3}$ mentre la terza quelli con energia $h\nu < E_{G2}$. Si utilizzando quindi celle i cui gap energetici devono progressivamente ridursi e le giunzioni stesse agiscono da elementi ottici per distribuire lo spettro.

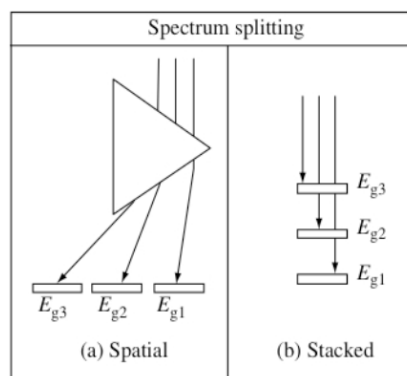


Figura 3.3.1: Due esempi di separazione dello spettro luminoso.

Le sotto-celle, anche se separate, possono essere unite meccanicamente in un unico dispositivo compatto, a pila. Requisito fondamentale è che tutte le giunzioni siano trasparenti alla luce sotto il rispettivo livello di gap energetico. Un approccio è quello di fabbricare le giunzioni una sopra l'altra su un singolo substrato. Questo tipo di celle vengono anche chiamate a tandem. Le celle multi-giunzione vengono generalmente costruite con materiali a gap diretto, semiconduttori costituiti da elementi del III, IV e V gruppo; come GaAs, GaInP, InP, GaInAs, Ge e altri.

Ci sono diversi modi di configurare i terminali di uscita per una cella: a due, tre e quattro terminali.

Nella configurazione a quattro terminali, le celle costituenti sono totalmente indipendenti le une dalle altre garantendo un isolamento elettronico. Non si hanno quindi limiti nella scelta delle polarità della cella (ad esempio p/n a ridosso di un dispositivo n/p), né nella corrente,



Figura 3.3.2: Esempio di sistema a concentrazione.

né nella tensione. Tuttavia la realizzazione di tale struttura risulta complicata, sia a livello di progettazione che di produzione.

La struttura a due terminali è la più semplice, però presenta il maggior numero di restrizioni: le polarità delle sotto-celle devono coincidere e le foto-correnti prodotte devono essere adattate l'una all'altra. Tuttavia, l'esistenza di una giunzione-tunnel monolitica garantisce un collegamento di alta qualità. La realizzazione di tale dispositivo risulta avere la stessa semplicità di quella di una cella solare a singola giunzione, con i contatti posti solamente nella faccia anteriore e posteriore.

La struttura a tre terminali è intermedia alle due e solitamente non viene utilizzata.

Per quanto riguarda l'efficienza di conversione si aggira attorno al 30-36%, i ricercatori mirano a raggiungere l'obiettivo del 50%. Il costo di queste celle risulta superiore rispetto alle altre e questo ne limita la diffusione. Il loro costo sarebbe più sostenibile aumentando il numero di soli: ciò è possibile con un sistema a concentrazione. Questo permette di sfruttare al massimo la maggior efficienza di conversione con un numero limitato di celle.

3.4 Celle Foto-Elettro-Chimiche o celle di Grätzel

Questo nuovo tipo di cella fotovoltaica senza silicio è costituita da un elettrodo di vetro conduttore (anodo) sul quale è disposto uno strato semiconduttore di nanoparticelle di TiO_2 . Questo è impregnato con un colorante organico fotosensibile, le cui molecole sono disposte sulla superficie dei grani del semiconduttore. Quando la luce colpisce il colorante, questo si eccita cedendo un elettrone allo strato di TiO_2 che a sua volta lo cede al vetro conduttore; questo infine lo trasferisce al circuito elettrico nel quale può produrre un lavoro utile.

Il percorso degli elettroni si conclude su un controlettrodo (catodo) formato da un altro vetro conduttore e da un catalizzatore poroso microcristallino (platino e carbonio); tra i due elettrodi è inserito un elettrolita (spesso si usa la coppia redox iodio-ioduro), che trasporta gli elettroni alla molecola di colorante che si era ossidata all'inizio del processo: e con quest'ultimo passaggio il circuito viene chiuso.

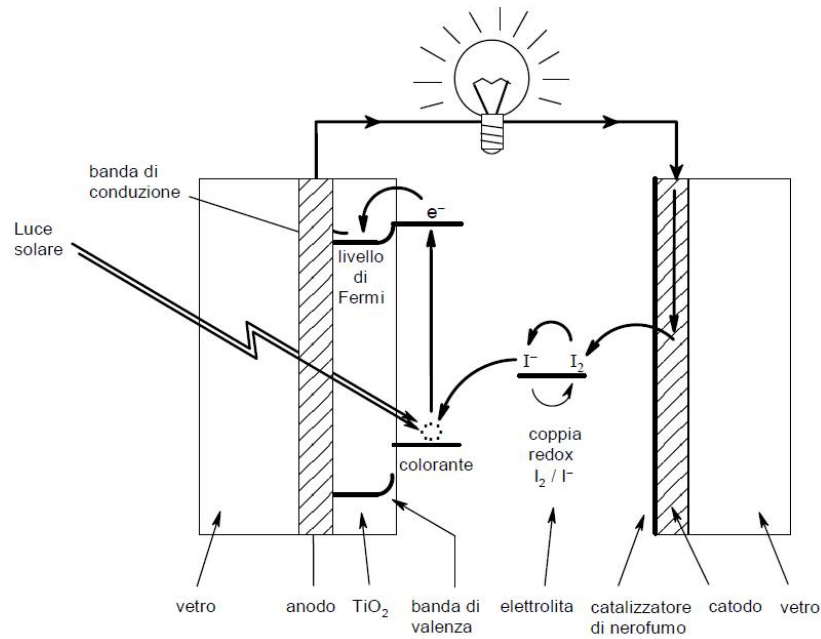


Figura 3.4.1: Visualizzazione schematica di una cella di Grätzel.

Il vantaggio principale di questa tecnologia consiste nel meccanismo di conduzione che è basato sul trasporto di cariche maggioritarie e non minoritarie, come avviene nei semiconduttori inorganici. Le celle foto-elettro-chimiche (*DSSC*, *dye sensitized solar cell*) rappresentano la soluzione più economica per la conversione foto-elettrica, il limite principale è l'instabilità nel tempo con variazioni elevate di temperatura. Questo si spiega con l'alterazione che subisce l'elettrolita a base acquosa, l'alternativa in fase di studio è rappresentata da elettroliti solidi.

I rendimenti sono di poco inferiori al 10%: tale fattore, abbinato al basso costo e alla facilità della loro realizzazione, le pone, una volta risolti i problemi correlati, tra le alternative più valide.

Riportiamo per semplicità di confronto i valori di rendimenti, costi di cella e durata nella seguente tabella:

	Silicio cristallino		Film sottile			Multigiun.	DSSC
	c-Si	mc-Si	a-Si	CdTe	CIS-CIGS		
$\eta_{Cella}[\%]$	18-25	13-17	6-13	10-11,6	10-13	30-36	10
costi di cella	++	++	+++	+++	++	+	+++
durata	+++	+++	++	+++	++	++	+

Tabella 3.4.1: Valori di efficienza tipici, classificazione dei costi e durata.

4.1 Il Modulo

I moduli fotovoltaici oggi più comuni sono costituiti da un array di 36-72 celle in serie. Per ottenere i pannelli fotovoltaici, le celle vengono collegate e saldate tra loro mediante terminali sui contatti anteriori e posteriori (in sequenza $n-p-n-p-n...$) in modo da formare le stringhe.

Si realizza quindi un sandwich (o laminato) con i seguenti materiali:

- Vetro
- Etilene vinil acetato - *EVA*
- Celle mono o poli-cristalline
- Backsheet

L'array di celle deve essere adeguatamente incapsulato per garantire l'affidabilità durante il funzionamento all'aperto per più di 20/30 anni, si presta dunque attenzione a fattori come la rigidità, la resistenza a sollecitazioni meccaniche, alla protezione dagli agenti atmosferici, all'umidità, resistenza ai possibili urti ed infine all'isolamento elettrico per la sicurezza delle persone.

I diversi strati che compongono il modulo e la disposizione di impilamento sono mostrati in Fig. 4.1.1.

Il vetro sodo-calcico è usato come strato superiore e conferisce l'adeguata rigidità meccanica e protezione al modulo, consentendo il passaggio della luce. Per favorire quest'ultimo aspetto il vetro deve essere a basso contenuto di ferro o altrimenti la trasmissione della luce sarà bassa (solitamente lascia passare circa il 91,5% dell'insolazione ricevuta). Inoltre, deve essere impiegato vetro temperato per aumentare sia la resistenza agli urti che la sicurezza.

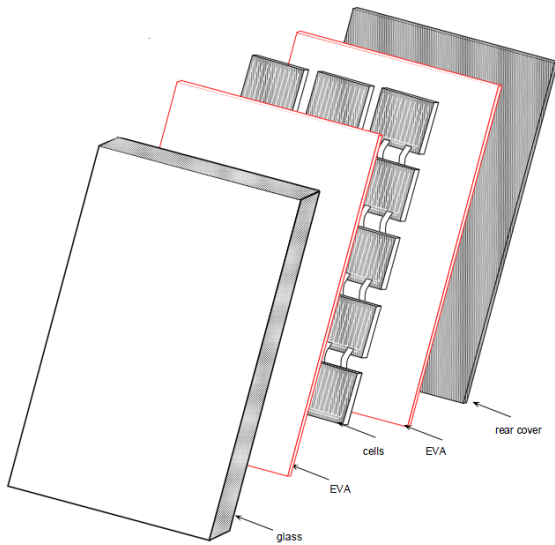


Figura 4.1.1: Strati che compongono il sandwich.

L'insieme delle celle è inserito tra due strati di incapsulante, il più utilizzato tra essi è il copolimero di etilene-vinilacetato (EVA). L'EVA è un materiale termoplastico, miscelato assieme ad agenti di polimerizzazione e stabilizzatori.

Il lato non illuminato o backsheet è costituito, a seconda del costruttore, da vetro o da un foglio di TEDLAR¹. Questo strato ha il compito di garantire: l'isolamento elettrico, la resistenza agli agenti atmosferici e all'umidità.

Il processo di costruzione del sandwich è svolto in un laminatore, consistente essenzialmente in un forno batch in cui è possibile creare un certo grado di vuoto e contemporaneamente esercitare una pressione meccanica, fattori entrambi importanti per estrarre l'aria ed evitare la formazione di bolle. L'EVA viene riscaldato fino a 120°C questo gli permette di fluire in modo adeguato e incorporare le celle. Dopo alcuni minuti, la temperatura viene aumentata a 150°C circa e ha inizio la fase di polimerizzazione, durante la quale gli agenti di polimerizzazione inducono il cross-linking delle catene. Nel suo complesso la fase di laminazione dura circa 25-30 minuti.

Dopo la laminazione il sandwich ha raggiunto le caratteristiche richieste per essere installato: se il processo è stato eseguito correttamente, anche senza aggiungere altre protezioni, il laminato si trova in condizione di resistere alle intemperie per almeno 25/30 anni. Tutte le lavorazioni che vengono fatte successivamente hanno lo scopo di rendere più comodo e pratico l'utilizzo del laminato, ma aggiungono poco per quanto riguarda la sua durata nel tempo.

Si fissa infine il sandwich così trattato in una cornice d'alluminio estruso anodizzato (per resistere alla corrosione) e si dispone la scatola contatti, che sarà l'alloggiamento dei collegamenti elettrici in fase di posa dell'impianto.

4.2 La cella in silicio cristallino

In seguito verranno descritti i processi di lavorazione che portano alla formazione delle celle in silicio pronte per la fase di laminazione, partendo dal lingotto formato. I processi di formazione di quest'ultimo verranno esposti nel capitolo successivo.

¹Nome commerciale di un film di polivinilfluoruro prodotto dalla DuPont.

4.2.1 Wafering

Il processo di wafering consiste nel taglio del lingotto nei cosiddetti wafer, ognuno dei quali è essenzialmente un prisma a base quadrata in silicio, il cui lato è pressoché standardizzato e può misurare: 100, 125, 150 mm. Lo spessore è variabile nell'ordine dei 150-350 μm , la varianza dipende essenzialmente da scelte di processo che il produttore ha fatto. Non c'è dubbio che uno spessore minore porti a ottenere un numero maggiore di fette da uno stesso lingotto, ma lo spessore ridotto crea un numero maggiore di rotture del wafer durante la stessa fase di taglio o in fasi di lavorazione successive.

È proprio la fragilità e durezza del silicio cristallino il fattore limitante, inoltre le tecniche di taglio ad alta precisione sono poche e operativamente complesse.

Sono stati e sono tuttora studiati numerosi processi di wafering, ma col tempo nella produzione a livello industriale si sono affermate due tecniche:

1. Internal Diameter Saw (*ID*);
2. Multi-Wire Slicing (*MWS*).

La tecnica ID fu la prima in ordine cronologico ad affermarsi, ma la sua scarsa produttività sia in termini di velocità di taglio e che di fattore di perdita (superiore ai 300 μm) ne causò la rapida estinzione a favore della tecnica MWS.

La tecnica ID consisteva nel taglio del lingotto attraverso una lama in acciaio inox circonferenziale forata al centro per lasciar passare il lingotto stesso. La lama eseguiva un movimento di rotazione attorno al centro che a sua volta traslava verticalmente.

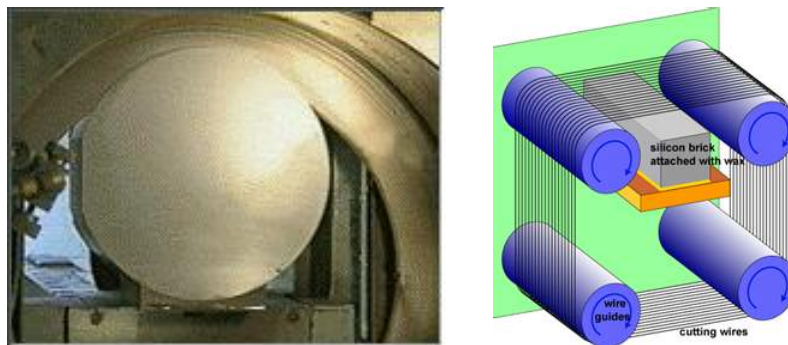


Figura 4.2.1: Taglio ID a sinistra. Taglio MWS a destra.

Per quanto riguarda la tecnica MWS rappresenta lo stato dell'arte in materia di wafering, consentendo la produzione di 700 wafer/giorno per unità di macchina. Il taglio è eseguito per effetto abrasivo di uno slurry contenente polvere di carburo di silicio movimentato con l'ausilio di un filo d'acciaio rivestito a sua volta da carburo di silicio del diametro pari a 180 μm e lunghezza di 350 km. Il movimento può essere sia bi che preferibilmente mono-direzionale e può raggiungere la velocità di 25 m/s.

4.2.2 Texturing

L'operazione di taglio lascia le superfici dei wafer estremamente danneggiate e presenta due problematiche: la regione superficiale è di pessima qualità e i difetti possono portare a fratture durante la lavorazione di wafer. Per questo motivo si procede alla lappatura: questo trattamento superficiale incrementa la simmetria della fetta e rimuove le rughe superficiali (si usa una sospensione di allumina in acqua).

Successivamente una decina di micron sono asportati attraverso bagni in soluzioni alcaline o acide in controllo di temperatura e composizione. Infine il wafer subisce la lucidatura che rende le due superfici perfettamente piane e parallele.

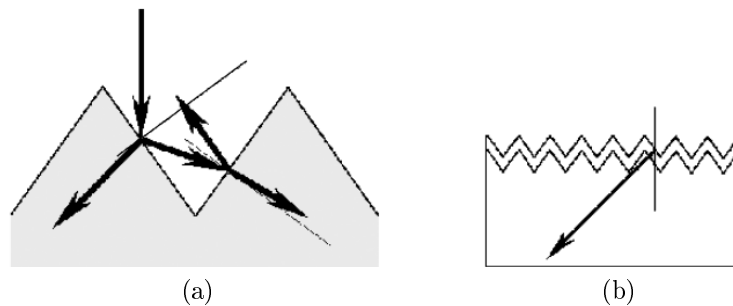


Figura 4.2.2: Effetto del texturing, (a) riduzione della riflessione, (b) aumento di efficienza della conversione.

Solo a questo punto può avvenire il processo texturing. Questa fase consiste in un attacco chimico selettivo in soluzione di idrossido di sodio (NaOH) e alcool e provoca la formazione di una superficie a piramidi. La loro dimensione deve essere ottimizzata, in quanto piramidi troppo piccole portano ad una alta riflessione, mentre quelle eccessivamente grandi possono ostacolare la formazione dei contatti elettrici. Per garantire la completa copertura e le dimensioni adeguate, devono essere controllati parametri quali la concentrazione, la temperatura, l'agitazione della soluzione e la durata del bagno. Esistono altre tecniche, ma questa è la più utilizzata: bisogna però fare attenzione a non confondere tale trattamento simile ma non identico per celle mono e policristalline (basti pensare alle proprietà differenti di un bordo grano in superficie).

Il texturing è un processo importante, infatti, se calibrato bene, assieme all'antireflection coating permette la riduzione delle perdite per riflessione ed un aumento dell'efficienza di conversione della cella.

4.2.3 Diffusione di tipo n

Il fosforo è utilizzato come drogante di tipo n per il silicio nelle celle solari. Dal momento che allo stato solido la diffusione richiede alte temperature, è molto importante che le superfici siano libere da contaminanti prima della lavorazione.

L'industria utilizza un certo numero di procedure per eseguire la diffusione di fosforo. La classificazione che segue si basa sulla tipologia di forno:

- *Forni Batch*. Le celle sono poste in un tubo di quarzo con riscaldamento a resistenza e portate alla temperatura di diffusione (900-950°C). Le celle entrano ed escono dal forno attraverso una estremità, mentre i gas fluiscono attraverso quella opposta. Il fosforo è solitamente immesso in fase gassosa ma anche fonti solide sono compatibili con il forno. Il processo ha una durata che varia dai cinque ai quindici minuti. Entrambe le superfici ed i bordi del wafer saranno oggetto di diffusione.
- *Belt Fornace*. In questo caso, si utilizzano delle paste contenenti fosforo che vengono applicate sulla superficie del wafer. Dopo l'essiccazione, la cella viene collocata su di un nastro trasportatore che passa attraverso un forno continuo. La temperatura al suo interno può essere regolata nelle varie zone. Il ciclo inizia con diversi minuti a circa 600°C, con l'aria pulita i materiali organici della pasta bruciano. Segue la fase di diffusione in atmosfera d'azoto a 950°C per 15 minuti. In questo caso la faccia trattata ma anche i bordi vengono drogati a causa della diffusione in fase gassosa.

Il principale vantaggio del forno a quarzo è la pulizia, in quanto l'aria non fluisce nel tubo. Anche se questo è un passo in batch, è possibile trattare un numero molto alto di wafer contemporaneamente. Nel forno a nastro, l'aria può entrare nel forno e il nastro trasportatore caldo è una fonte di impurità metalliche.

4.2.4 Isolamento giunzione

La fase precedente ha costruito un collegamento a bassa resistenza lungo il bordo del wafer tra l'area superiore e quella inferiore. Per rimuovere questa regione si utilizzano procedure a bassa temperatura, come taglio (anche al laser) o viene utilizzato un particolare trattamento al plasma.

4.2.5 Deposizione ARC

Il biossido di titanio (TiO_2) è spesso usato per creare il rivestimento antiriflesso (anti-reflecting coating, ARC) grazie al suo ottimale indice di rifrazione. Una tecnica diffusa è la deposizione chimica da fase vapore con pressione atmosferica (AP-CVD), tecnica che precede l'utilizzo di composti organici di titanio ed acqua. La miscela viene spruzzata da un ugello sul wafer ad una temperatura di circa 200°C, in queste condizioni il composto si idrolizza e rimane adeso alla superficie. Questo processo si è affermato in quanto facilmente automatizzabile.

4.2.6 Formatura dei contatti

A livello industriale il problema viene suddiviso in due parti:

- contatti frontali
- contatti posteriori

I requisiti per ottenere degli efficienti contatti frontali sono: bassa resistenza elettrica nel contatto con il silicio, bassa resistività elettrica, piccola larghezza della linea e elevata altezza (diminuisce l'effetto ombra e la resistenza del contatto), buona adesione meccanica e saldabilità. Considerazioni di resistività, prezzo e disponibilità rendono l'argento la scelta ideale. Il rame offre vantaggi simili, ma ai trattamenti termici successivi la sua diffusività elevata produrrà la contaminazione del wafer di silicio: nonostante ciò studi recenti rivalutano questa opzione mediante tecniche nuove in quanto il costo della pasta d'argento è in progressivo aumento.

Esistono tecniche di serigrafia automatizzate ad alta produzione facilmente implementabili in una linea industriale. Vengono utilizzate paste contenenti polveri d'argento e solventi, la pasta risulta essere quindi un liquido viscoso adatto a tale processo. Successivamente le celle vengono poste in un forno di essiccazione alla temperatura di 100-200°C, questo permette l'evaporazione dei solventi.

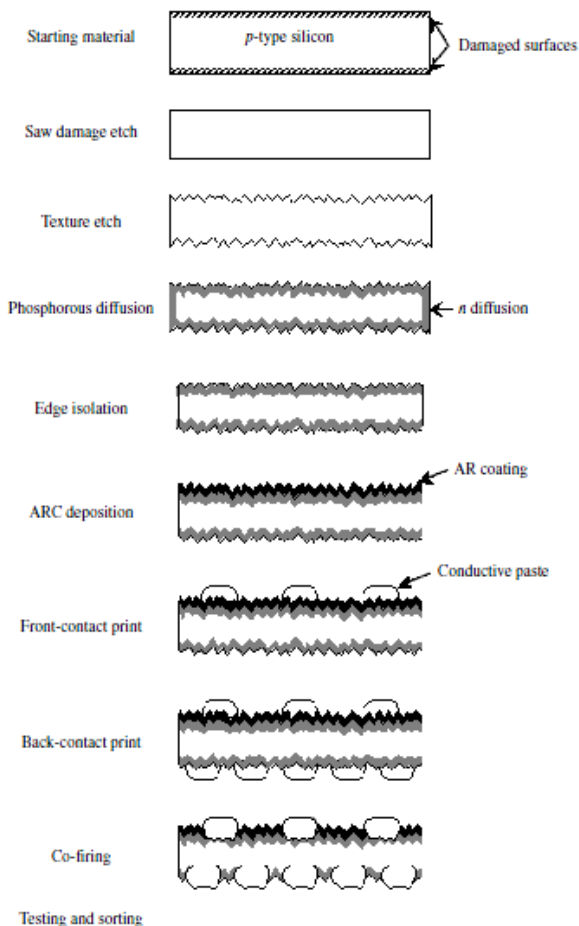


Figura 4.2.3: Sequenze di processo e illustrazione schematica del risultato.

Per quanto riguarda i contatti posteriori della cella si utilizzano le stesse operazioni, tranne l'utilizzo di una pasta contenente sia argento che alluminio ed il diverso motivo stampato. L'alluminio è necessario perché il contatto ohmico tra argento e p -Si non è ottimale, ma non può nemmeno essere utilizzato da solo perché risulta non saldabile. Anche se in linea di principio un contatto continuo dà migliori prestazioni elettriche (minore resistenza), i wafer commerciali dispongono di un contatto con una struttura a rete. Oltre al risparmio di materiale, questa è preferibile a uno strato continuo perché i coefficienti di espansione differenti potrebbero causare la rottura del contatto stesso durante i trattamenti termici successivi.

Infatti, un altro trattamento ad alta temperatura (il *co-firing*) è ancora necessario. I componenti organici della pasta devono essere bruciati, le polveri metalliche devono subire il processo di sinterizzazione per formare un buon conduttore e formare un intimo contatto elettrico con il silicio sottostante.

La pasta anteriore è depositata su uno strato isolante, il contatto per essere efficace deve penetrare il rivestimento AR. Un trattamento troppo mite porterà ad un contatto ad alta

resistenza, ma una temperatura di cottura troppo alta potrebbe formare, nei casi peggiori, un cortocircuito con la base.

4.2.7 Test e selezione

Per ogni cella finita si misura sotto una fonte luminosa artificiale in condizione standard la curva caratteristica I-V.

I dispositivi che risultano difettosi sono poi scartati, i restanti sono classificati secondo le loro proprietà. Il produttore prevede un certo numero di classi al variare delle coordinate del punto di massima potenza. I moduli verranno successivamente costruiti con le cellule della stessa classe, garantendo un miglior accoppiamento dell'array.

4.3 L'impianto Fotovoltaico

Possiamo dividere gli impianti fotovoltaici in due macro-categorie:

1. *Grid connected*
2. *Stand-alone*

4.3.1 Impianto *Grid connected*

Questi tipi di impianti si distinguono per essere collegati ad una rete elettrica pre-esistente. In questi casi la parte di immagazzinamento energetico del sistema non è necessaria. Nelle giornate di sole il sistema provvede alla potenza utilizzata nell'abitazione: quella prodotta in eccesso viene fornita alla rete (a), se non c'è una richiesta dall'utente tutta l'energia viene inviata alla rete (b). Durante la notte (momento in cui il sistema non è in funzione) o durante fasi di scarsa generazione di energia, la potenza mancante richiesta dall'utente viene fornita dalla rete.

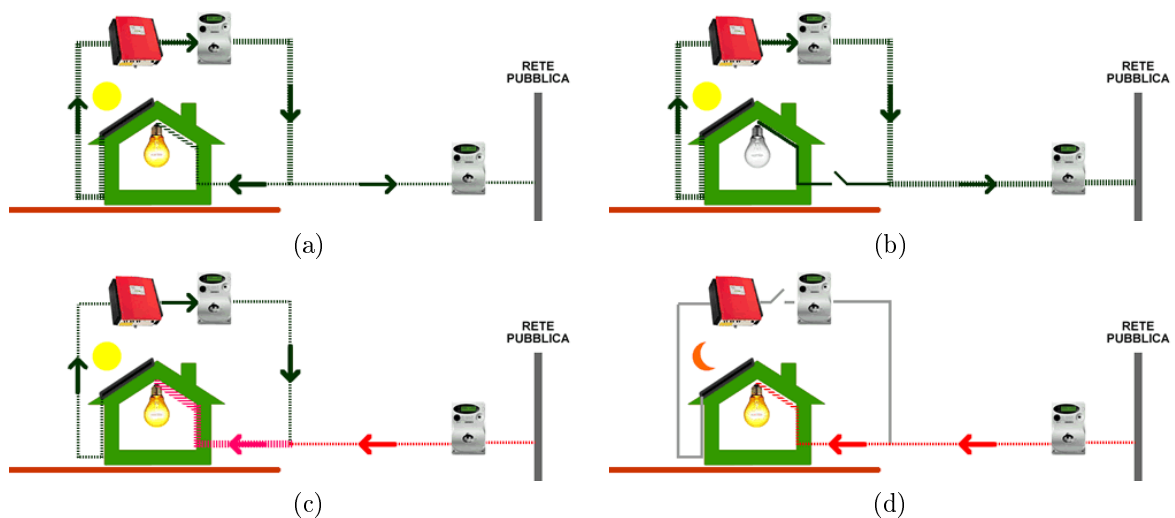


Figura 4.3.1: Flussi energetici.

Poiché la rete di distribuzione è in corrente alternata, l'energia elettrica prodotta dalla conversione fotovoltaica, che è in corrente continua, deve essere convertita. I principali componenti di un impianto fotovoltaico connesso alla rete pubblica in bassa tensione, sono:

1. il generatore fotovoltaico;
2. l'inverter;
3. il misuratore dell'energia prodotta / il misuratore dell'energia di scambio con la rete;
4. altri dispositivi.

4.3.1.1 Il generatore PV

Il modulo (vedi Sez. 4.1) è l'unità base del generatore. Più moduli collegati in serie costituiscono una stringa. Il numero di moduli di una stringa dipende dalla tensione che si desidera ottenere. Gruppi di stringhe possono essere collegati in parallelo. Il numero di stringhe in parallelo dipende dalla potenza, quindi dalla corrente, che si desidera produrre. L'insieme delle stringhe costituisce il campo fotovoltaico. Il campo può essere diviso in sotto-campi, sottoinsiemi di

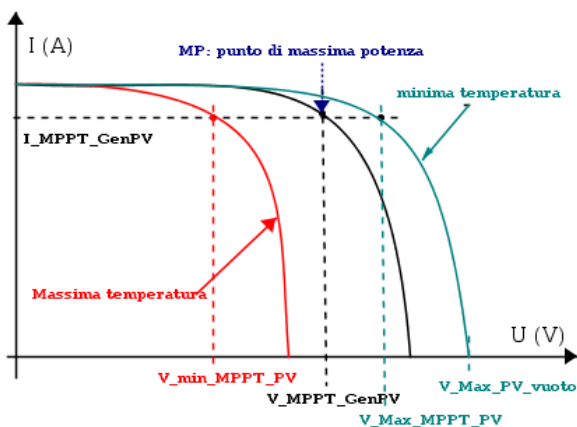


Figura 4.3.2: Caratteristica I-V, generatore PV.

stringhe. A parità di potenza, la scelta di una tensione elevata diminuisce le stringhe da porre in parallelo, riducendo il costo del cablaggio (meno quadretti e cavi) e le perdite in continua. Sono però più severe le sollecitazioni dielettriche e le condizioni operative dei dispositivi di manovra e protezione.

Il generatore fotovoltaico è assimilabile ad un generatore di corrente ed ha una caratteristica corrente-tensione, che ricalca quella della cella elementare, e che dipende dalla temperatura. Sulla caratteristica esiste un punto (*MP*) in cui la potenza, prodotto di tensione per corrente, è massima.

4.3.1.2 L'inverter

La funzione principale dell'inverter è quella di convertire la corrente continua generata dall'impianto fotovoltaico in una corrente alternata a 50 Hz conforme alla rete elettrica. Tuttavia questo dispositivo possiede altre utilità, ad esempio un inverter intelligente include un sistema di rilevamento del punto di massima potenza della caratteristica I-V, che può variare a seconda della luminosità e della temperatura, garantendo un trasferimento di potenza ottimale. Nel caso di variazioni di corrente nella rete, inoltre, l'inverter funziona anche da dispositivo

di protezione, disconnettendo il collegamento ai pannelli solari. I dispositivi più moderni raccolgono informazioni statistiche sul lavoro dell'impianto, come corrente, tensione e potenza erogata, che possono essere visualizzate da un computer.

4.3.1.3 Il contatore elettronico

Il contatore elettronico consente la telelettura dell'energia prodotta dall'impianto PV e di quella scambiata con la rete.

Per quanto riguarda l'Italia, quella prodotta è pagata con tariffa incentivante secondo normativa. L'energia può essere venduta o scambiata sul posto. Il contratto di vendita o di scambio sul posto (SSP) è stipulato con il GSE (Gestore Servizi Elettrici) che si occupa della distribuzione commerciale dell'energia, mentre il Distributore (Enel, ecc.) si occupa di quella fisica.

4.3.1.4 Altri

- *DG*; il *Dispositivo Generale* è l'interruttore automatico magnetotermico che separa l'impianto utilizzatore dalla rete.
- *DI*; il *Dispositivo di Interfaccia* è un interruttore automatico, oppure un contattore con fusibili che separa l'impianto PV dal resto dell'impianto utilizzatore. Il DI si aziona quando i valori di tensione e frequenza escono dall'intervallo di tolleranza.
- *DDG*; è un interruttore automatico od un contattore con fusibili che separa un sottocampo (o l'intero campo) dal resto dell'impianto. Utile nel caso di manutenzione ad esempio di un modulo in una singola stringa, permette di operare senza spegnere tutto l'impianto.

4.3.2 Impianti *Stand-alone*

In piccoli sistemi, come calcolatrici o orologi da polso, l'alimentazione può essere costituita solamente da poche celle solari.

Per dispositivi con un carico più pesante è necessario un sistema di immagazzinamento dell'energia, tipicamente costituito da una batteria elettrochimica. Nel caso di un sistema fotovoltaico domestico, in cui durante il giorno viene immagazzinata energia poi utilizzata durante la notte, è necessaria una batteria industriale a servizio pesante che riesca a sopportare i cicli giornalieri di carica e scarica. La scelta della batteria diventa una questione delicata visto che condiziona fortemente il costo e il tempo di vita del sistema fotovoltaico stand-alone. Un regolatore di carica è spesso indispensabile per garantire adeguati tempi di vita per le batterie: questo, grazie ad un interruttore, evita che la pila si carichi o si scarichi eccessivamente. Sono inoltre utilizzati convertitori di tensione cc/cc (corrente continua/corrente continua) che adattano la tensione al carico. Se il carico richiede una corrente alternata, devono essere utilizzati degli inverter cc/ca.

Come abbiamo già detto, per un sistema fotovoltaico stand-alone è necessario una batteria elettrochimica, la quale ha il vantaggio di poter essere ricaricata in corrente continua rendendo possibile un collegamento diretto con il generatore fotovoltaico.

La batteria rappresenta il punto debole del sistema: il suo costo costituisce circa il 30% della spesa complessiva per l'impianto, ed inoltre è un elemento piuttosto delicato. Essa ha un tempo di vita limitato e dev'essere sostituita dopo un determinato periodo di utilizzo e numero di cicli carica-scarica; per aumentarne la durata risulta necessario installare un regolatore di carica.

Un buon sistema, in condizioni atmosferiche sfavorevoli, deve avere una batteria che garantisca un sufficiente periodo di autonomia senza ricevere energia dal generatore PV. Bisogna, inoltre, tenere conto del dimensionamento dei pannelli solari che devono garantire la ricarica della batteria a seconda dell'energia media consumata.

La batteria si trova generalmente di fronte a due condizioni operative, l'una opposta rispetto all'altra. Nel primo caso, che rappresenta le condizioni ottimali di utilizzo, siamo di fronte a un clima favorevole (ad esempio d'estate) durante il quale la batteria raggiunge la massima tensione di soglia e si ricarica del 100%. Durante la notte questa si scarica raggiungendo circa il 70% della sua capacità e il giorno seguente verrà ricaricata nuovamente appieno.

Nel caso peggiore, cioè in caso di condizioni climatiche sfavorevoli (ad esempio in inverno), se il sistema non è sufficientemente sovradimensionato la batteria si troverà spesso in condizioni limite. La tensione in pochi giorni raggiungerà quella di soglia minima ed il sistema di protezione taglierà la corrente: ciò fino a quando la batteria non verrà ricaricata raggiungendo un livello di carica ragionevole. L'utilizzo della batteria in queste condizioni andrebbe a degradare fortemente il suo tempo di vita.

Per affrontare il dimensionamento del generatore fotovoltaico è dunque necessario calcolare il fabbisogno energetico in modo da garantire la capacità di generarla anche nelle condizioni più avverse: questo comporta la costruzione di un impianto che per la maggior parte dei casi sia sovradimensionato tanto a livello energetico quanto a livello di costi. Una scelta più intelligente sarebbe ridurre i consumi dell'utente durante questo periodo, ma significherebbe un adeguamento del proprio stile di vita alla particolarità di questo impianto, cosa non sempre beneaccetta.

Un'altra soluzione sarebbe l'installazione in parallelo di altri generatori, ad esempio un generatore eolico o uno a motore termico: anche così però i costi aumenterebbe.

Un'altra problematica che questo impianto pone è quello dell'efficienza energetica di tutti i componenti dell'impianto: un alto rendimento comporta un minor consumo e quindi la necessità di un generatore PV e di una batteria più contenuti, e dunque a minor costo.

Un semplice impianto fotovoltaico isolato è composto dai seguenti elementi:

1. *Modulo solare*: per ricavare più potenza vengono collegati tra loro diversi moduli.

2. *Regolatore di carica*: è un apparecchio elettronico che regola la ricarica e la scarica degli accumulatori. Uno dei suoi compiti è di interrompere la ricarica ad accumulatore pieno (possibilità di programmazione e controllo del sistema).
3. *Accumulatori*: sono solitamente al piombo. Costituiscono i magazzini di energia di un impianto fotovoltaico. Forniscono energia elettrica quando i moduli non sono in grado di produrne, per mancanza di irraggiamento solare.
4. *Inverter*: trasforma la corrente continua proveniente dai moduli e/o dagli accumulatori in corrente alternata a 230V monofase o 400 V trifase. Se l'apparecchio da alimentare necessita di corrente continua si può fare a meno di questo componente.
5. *UtENZE*: sono gli apparecchi alimentati dall'impianto fotovoltaico.

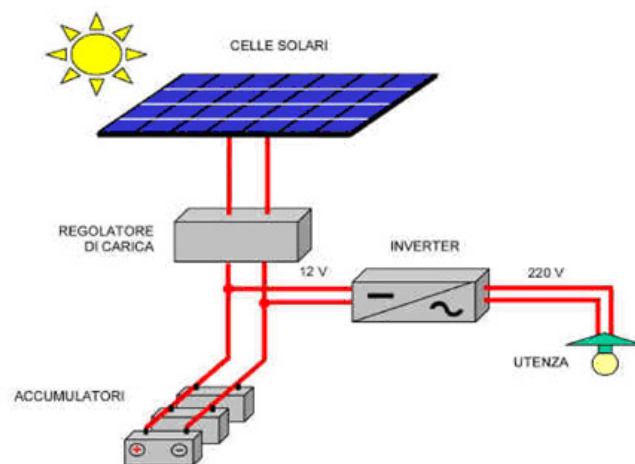


Figura 4.3.3: Impianto Stand alone.

Recentemente è sorto un notevole interesse attorno al settore del fotovoltaico, numerosissimi sono i gruppi di ricerca e sviluppo attivi in questo campo. Basti pensare al ruolo decisivo che avrà il fotovoltaico nella produzione energetica globale futura: la ricerca è, dunque, fondamentale. In questo momento è molto difficile predire quale tecnica avrà successo nel mercato futuro: semiconduttori organici contro inorganici, intrinseci contro estrinseci, struttura amorfa contro cristallina... Questi sono solo alcuni dei problemi a cui i ricercatori assieme all'industria dovranno dare una risposta.

Finora, il materiale più utilizzato per la realizzazione di celle solari è il Silicio e in particolare il Silicio cristallino. Andando più a fondo, il mercato inizialmente era dominato dal Silicio mono-cristallino per la sua maggior efficienza di conversione e disponibilità di macchinari mutuati dal campo della microelettronica; ma dall'anno 2000 la quota di mercato riservata alla tecnologia a silicio multi-cristallino ha superato quella destinata al mono anche se in questi ultimi tempi si sta assistendo a una tendenza opposta. Questo è avvenuto per due ragioni: da un lato il processo di produzione più economico; dall'altro, il miglioramento del processo stesso e la conseguente riduzione del gap di efficienza tra le due soluzioni.

Il Silicio, anche se penalizzato da elevati costi di lavorazione, allo stato attuale è l'unico materiale che raggiunge rendimenti del 20% con una buona costanza nel lungo periodo, abbonda in natura ed è il semiconduttore più conosciuto. Proprio per queste sue qualità, si prevede che nel medio-breve periodo potrà mantenere la sua posizione di leader nel mercato PV, anche se in percentuale cederà lievemente terreno in favore delle tecnologie a film-sottile, mostra un trend quantitativamente ancora crescente; tutte le altre tecniche - ancora troppo acerbe - continueranno a rappresentare un mercato di nicchia.

Nonostante la sua abbondanza la produzione di Silicio di *grado solare* è sempre stata inferiore alla domanda: questo comportava il suo alto valore commerciale determinando anche una certa instabilità del mercato. In realtà a partire dalla seconda metà del 2011 la capacità produttiva di polysilicon ha superato abbondantemente la domanda e si prevede sia così per

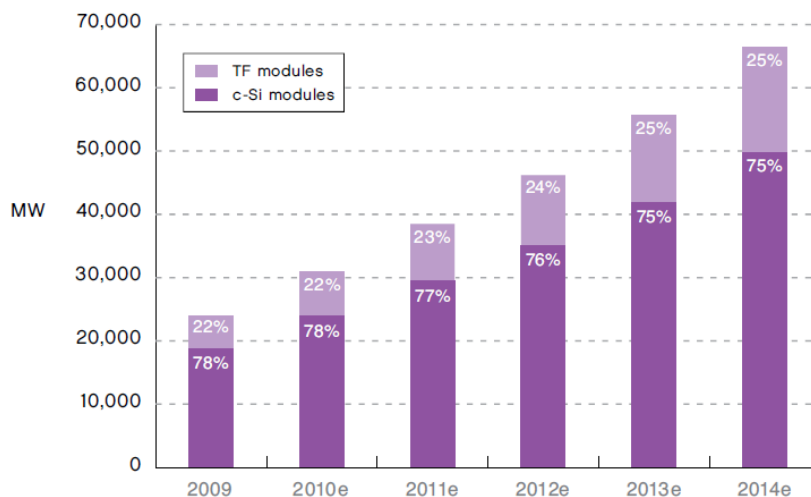


Figura 5.0.1: Suddivisione del mercato e previsioni future (e). Fonte *EPiA*.

i prossimi 5 anni, determinando così un overcapacity degli impianti produttivi.

La produzione di Silicio ha un impatto ambientale dovuto al consumo di energia: ad esso è possibile associare inquinanti (principalmente CO_2 , NO_x e SO_2) derivanti dalla produzione energetica nel suo insieme. Tuttavia, va notato che il consumo di energia nella fabbricazione ed installazione di impianti fotovoltaici è “ripagato” dal sistema stesso, sotto forma di energia elettrica “verde” dopo un tempo inferiore all’anno per quanto riguarda i moduli e ai due per l’intero sistema (*EPBT*¹) con un valor medio di funzionamento che si assesta attorno ai 25 anni.

Sicurezza e salute

La maggior parte dei rischi è presente nella fase di estrazione e nell’esposizione durante la perforazione, frantumazione, carico e movimentazione di massa.

Esplosioni dannose e letali sono state registrate nell’industria del Silicio, inoltre la materia prima, quarzo o quarzite, può essere causa di silicosi²: silani volatili come monosilano e clorosilani sono estremamente reattivi in presenza di ossigeno, acqua o umidità e sono inoltre classificati come sostanze chimiche pericolose la cui gestione richiede un protocollo speciale. Pertanto nelle cave e negli stabilimenti metallurgici devono essere applicati diversi metodi di protezione per evitare appunto l’esplosione di polveri di Silicio e la silicosi.

¹ *EPBT*, *Energy Pay Back Time* è una figura di merito indica il tempo di recupero energetico speso per la fabbricazione dell’intero sistema; si punta quindi a minimizzare questo indice.

² La silicosi è una pneumoconiosi causata dall’inalazione di polvere contenente biossido di silicio (SiO_2) che esita in una fibrosi polmonare progressiva dose-dipendente.

5.1 Approvvigionamento di Silicio

Il Silicio è il secondo elemento per abbondanza dopo l'ossigeno, esso costituisce circa il 28% in peso della crosta terrestre ed è presente in natura sotto forma di composti, data la forte tendenza ad ossidarsi principalmente in biossido di Silicio (in forma di silice e quarzo) o in composti con Al e Mg e altri elementi.

Il mercato della materia prima fino agli anni '90 aveva andamento altalenante, il silicio utilizzato per PV derivava principalmente da scarti dell'industria di microelettronica. Il vantaggio di utilizzare questa fonte era nella estrema qualità della stessa: infatti in microelettronica la purezza del silicio è fondamentale, con specifiche richieste di silicio ultra-puro 9N, cioè puro al 99,999999%.

Le altre principali fonti di approvvigionamento erano:

- scarti provenienti da altri processi di crescita dei cristalli (tagli della lavorazione come: testa e coda dei lingotti, pezzi non rispondenti ai requisiti di purezza, errori di produzione);
- *poli-silicio* di bassa qualità (non impiegabile nell'industria elettronica);
- *silicio metallico* purificato.

L'ottimizzazione e il perfezionamento dei processi di produzione dei microchip causò la progressiva diminuzione degli scarti, quindi si presentò il problema del dove procurarsi materialmente il Silicio: tale complicazione si è risolta solamente recentemente, grazie agli investimenti fatti per aumentare i volumi di produzione (questo denota, ancora una volta, l'interesse crescente per questo settore).

5.2 Produzione del *Silicio di Grado Solare*

Il Silicio è ottenuto attraverso due tipologie di raffinazione: *metallurgical route* e *chemical route*.

La sequenza di lavorazione prevede in primis il processo di riduzione carbo-termica del quarzo in un forno ad arco elettrico, dal quale si ottiene un semi-prodotto chiamato *silicio metallico*.

Il *silicio metallico*, per definizione commerciale, contiene un contenuto di impurità minore del 4%, ed è ottenuto attraverso un processo di riduzione ad alta temperatura.

Il semi-prodotto rappresenta il punto di partenza per le due tipologie di raffinazione, ad eccezione di un caso che vedremo nella Sez. 5.2.2.3 allo scopo di ottenere il Silicio di *grado solare*.

La produzione in grandi volumi di Silicio di *grado metallurgico* risale al secondo dopoguerra, sulla spinta data dallo sviluppo delle industrie dell'alluminio, dei siliceni e dell'elettronica. L'attuale produzione annua è stimata in circa un milione di tonnellate, ma solo il 5% di esso

è destinato al settore PV: il mercato è dominato, infatti, dall'industria dell'alluminio e quella chimica, ciascuna delle quali assorbe poco meno della metà di tutta la produzione complessiva. Vi sono, tuttavia, alcune differenze nelle caratteristiche richieste, dato che il Silicio per applicazioni PV anche se quantitativamente minore ha un elevato valore aggiunto anche per le alte specifiche richieste.



Figura 5.2.1: Sequenza delle fasi di lavorazione del silicio.

La filiera del silicio è caratterizzata da impianti di piccole-medie dimensioni, dove il singolo impianto ha una produttività non superiore ai 20'000-60'000 ton/anno; solo recentemente il trend di costituire impianti e società più grandi a partire dalla fusione di singoli impianti. Il mercato finora popolato da piccoli produttori si suppone possa evolvere in un mercato caratterizzato da pochi e grandi produttori capaci di sfruttare l'economia di scala abbassando i costi e di conseguenza anche il prezzo.

5.2.1 Silicio di *Grado Metallurgico*

Il Silicio di *grado metallurgico* o *Silicio metallico* (con una purezza tipica del 98,5%), è il risultato della riduzione della silice ad opera del carbonio; il processo di riduzione è favorito dalle elevate temperature operative del forno ad arco elettrico, come schematizzato in Fig. 5.2.2.

In linea di principio, questo processo è molto simile a come era all'inizio del XX° secolo quando fu sviluppato per le leghe di ferro-silicio e altre. Tuttavia, l'esecuzione pratica è notevolmente migliorata, con l'aumento dimensionale dei forni e un miglior controllo delle operazioni. Ciò ha portato ad una continua diminuzione del consumo specifico di energia e ad un aumento di produttività.

Contrariamente a quanto si potrebbe pensare la sabbia silicea non viene utilizzata per questo processo: le materie prime sono infatti quarzo Lumpy (10-100 mm) e carbonio, che vengono adeguatamente selezionati per rispondere sia alle caratteristiche di purezza richieste sia a parametri importanti come il corretto valore di porosità e mix di granulometria.

Gli elettrodi in grafite lavorano con correnti trifase e sopportano un carico compreso tra 10 e i 30 MW. Quando si fornisce potenza agli elettrodi si crea rapidamente un arco elettrico (scocca) stabile con il carico, trasferendo così la potenza ad esso sia per effetto Joule ma anche attraverso fenomeni di irraggiamento e convezione; così facendo, la temperatura raggiunge rapidamente valori superiori ai 2000°C in prossimità degli stessi elettrodi.

Le alte temperature obbligano, per ottenere una buona durata ed economicità del forno, a un'elevata continuità delle fasi di lavorazione. Senza interrompere il processo, ad intervalli

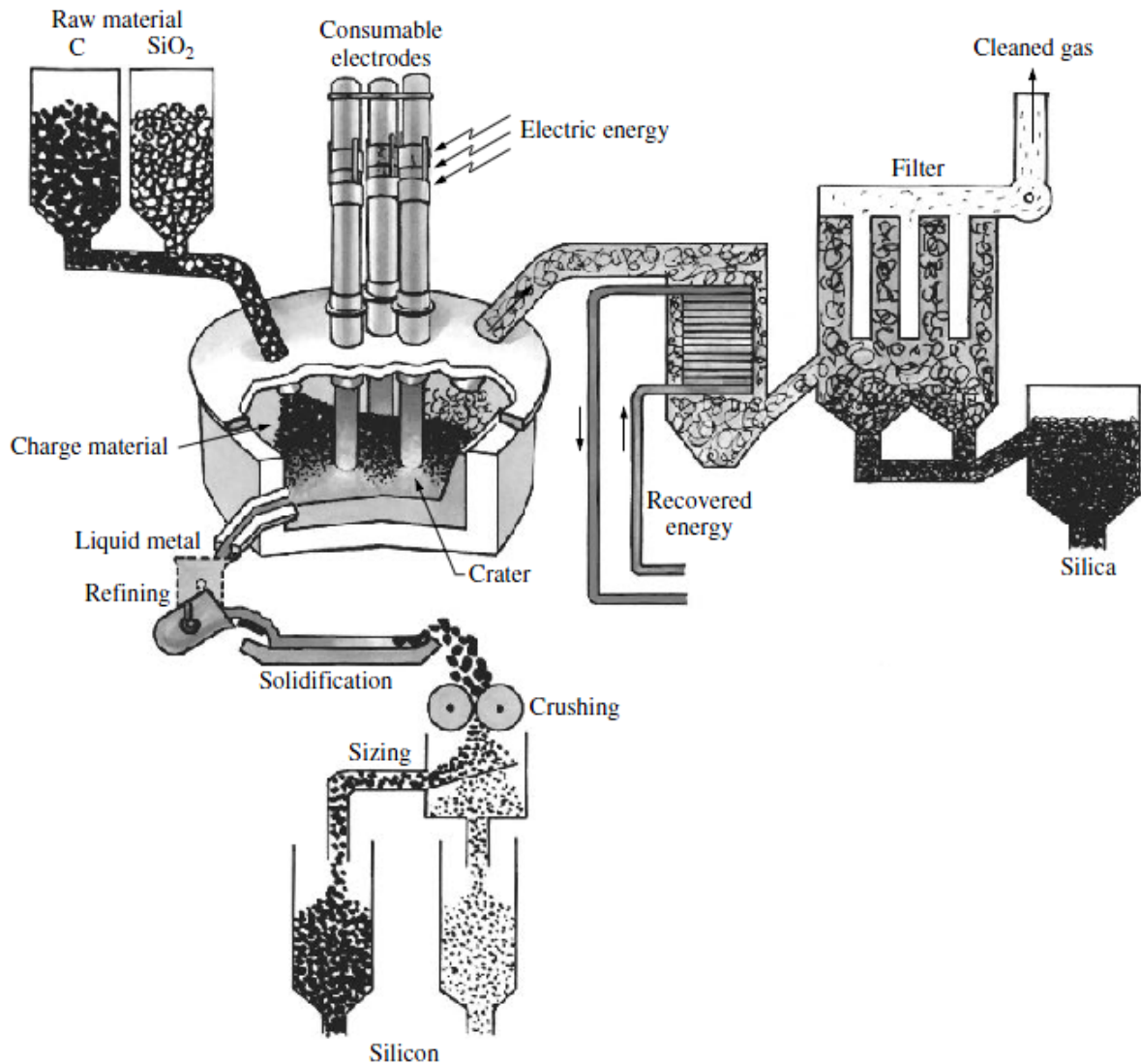
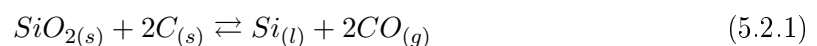


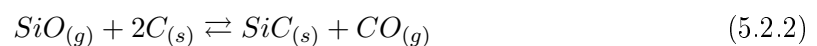
Figura 5.2.2: Rappresentazione schematica di un forno per la produzione di silicio metallico.

regolari di tempo la carica è introdotta dall'alto, e il silicio metallico è spillato dal fondo del crogiolo. I prodotti gassosi di reazione sono principalmente monossido di carbonio e fumi di silice, e questi ultimi sono costituiti da particelle finissime di silice amorfa inferiore a 1 μm . Questa miscela di gas viene asportata in modo continuo per essere successivamente filtrata e ritrasformata.

La reazione di riduzione complessiva è descritta dalla equazione di bilancio 5.2.1:

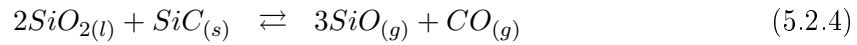


La reazione in realtà si sviluppa in più fasi, nella zona di pre-reazione il monossido di silicio reagisce parzialmente con il carbonio:



Produzione del Silicio

Il carburo di silicio si sposta nella zona più interna della fornace, dove le temperature raggiungono i 1900-2100°C e dove avviene la formazione di SiO attraverso le due reazioni seguenti:



I gas abbandonano la zona di reazione risalendo verso l'alto, cioè nella zona di pre-reazione. Lo stadio conclusivo, che porta alla formazione del Silicio metallico, è rappresentato dalla 5.2.5:

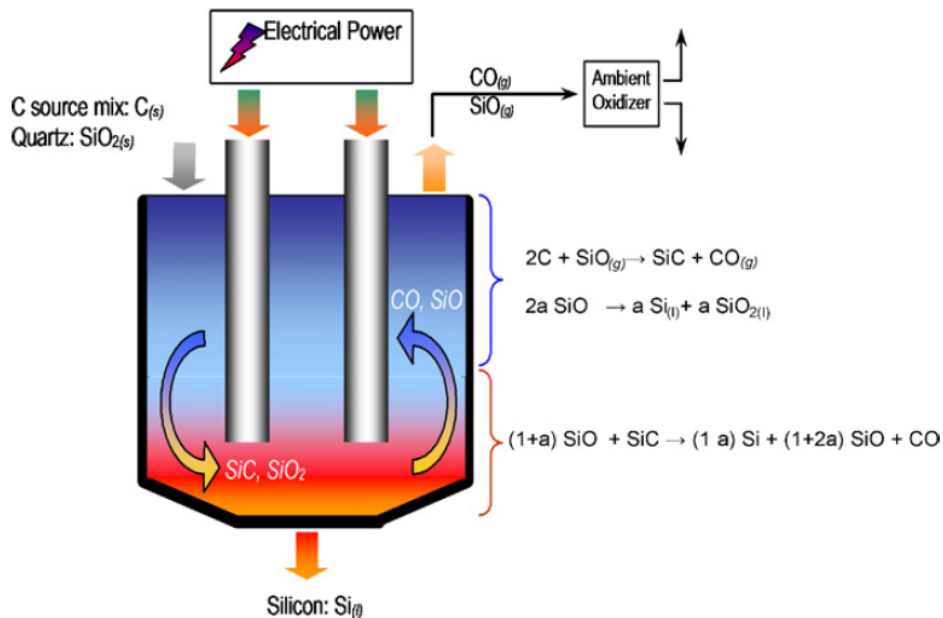
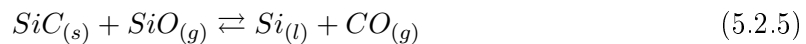


Figura 5.2.3: Schema delle reazioni in un forno ad arco.

La resa del processo è nell'ordine del 80-90% ed il Silicio prodotto ha un grado di purezza che risulta insufficiente per la maggior parte delle applicazioni (Tab. 5.2.1).

Si rende dunque necessario un stadio di raffinazione, che viene realizzato nel corso dello spillamento, mediante trattamento con gas ossidativi e additivi formatori di scoria come SiO₂ (sabbia silicea), calce e carbonato di calce, dolomia e fluoruro di calcio. Elementi come Al, Ca, Mg (più ossidabili del silicio) possono essere rimossi con facilità, ma lo svantaggio di questa operazione è che una parte del Silicio finirà in scoria sotto forma di ossido. La scoria, che contiene parte delle impurità, viene poi rimossa meccanicamente o per gravità.

Il Silicio allo stato liquido viene invece versato in una lingottiera dove è fatto solidificare, nelle condizioni standard industriali il materiale solidificato si presenta in forma multicristallina e le dimensioni dei grani sono comprese tra 1 e 100 mm. Le impurezze sono in genere

allocate a bordo grano, a meno che la solidificazione non sia stata fatta avvenire velocemente per favorire l'omogeneità chimica del materiale (limitando così diffusione e segregazione).

Per agevolare il trasporto e l'utilizzo, il *Silicio metallico* è infine suddiviso in frammenti inferiori ai 100 mm di diametro; in questa fase vengono eliminate le frazioni fini, difficili da manipolare e spesso caratterizzate da un elevato contenuto di impurezze.

	<i>Impurezze [ppm]</i>											
	O	Fe	Al	Ca	C	Ti	V	Cu	B	P	Cu	Cr
Min.	100	300	300	20	50	100	1	5	5	5	5	5
Max.	5000	25000	5000	2000	1500	1000	300	100	70	100	100	150

Tabella 5.2.1: Concentrazioni minima e massima delle principali impurezze nel silicio commerciale di *grado metallico*.

5.2.2 *Poli-Silicio*

Il *Silicio metallico* è condotto verso lo stadio finale di raffinazione per via chimica o per via metallurgica. Le due tecniche sono basate su principi tra loro radicalmente differenti, aventi entrambi i loro pro e contro: da una parte con i processi chimici si ottiene un elevato grado di purezza ma a costo elevato: dall'altra, l'economicità dei processi metallurgici si contrappone alla scarsa purezza del Silicio ottenuto.

Per quanto riguarda il percorso di raffinazione metallurgico, esso può essere più efficiente di un fattore 5 rispetto al processo chimico più utilizzato (cioè il processo Siemens convenzionale). Lo stadio di sviluppo dei processi di purificazione metallurgica è inoltre nettamente meno avanzato rispetto a quello chimico e può quindi essere soggetto a futuri miglioramenti.

I consumi energetici sono drasticamente inferiori (al massimo di 25-30 kWh/kg) e candidano al primo posto la raffinazione metallurgica dal punto di vista ecologico, rendendola compatibile ai principi guida del fotovoltaico.

Nonostante il possibile impiego diretto di questa tecnica negli impianti di produzione di silicio multi-cristallino (DS), è necessario però tenere in considerazione l'elevato grado di impurezze nei processi di nucleazione e accrescimento.

Per quanto riguarda i processi di raffinazione chimica, questi obbligano a consumi energetici molto elevati; sono necessari da un minimo di 120 kWh/kg, negli impianti più efficienti, fino ad un massimo di 300 kWh/kg, nel caso di bassi rendimenti. Devono inoltre essere considerati i rischi ambientali connessi alla manipolazione delle sostanze chimiche utilizzate e al loro possibile rilascio nell'atmosfera. I dati riportati si riferiscono al 2003, l'evoluzione tecnologica ha portato una forte riduzione del dispendio energetico specifico rispetto ai valori riportati.

A scapito degli alti costi di processo, l'innegabile vantaggio del trattamento attraverso cloro-silani è tuttavia rappresentato dalla possibilità di ottenere silicio di elevatissima purezza, direttamente utilizzabile sia nei forni DS che in quelli Czochralski.

Proprio le industrie di microelettronica e dei semiconduttori richiedono materie prime ad elevatissimo grado di purezza; questa tipologia di silicio è in genere indicata come *semiconductor grade silicon* o *poli-silicio*.

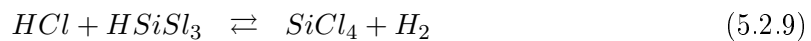
L'attuale produzione di *poli-silicio* è ottenuta attraverso tre principali metodologie, di seguito descritte.

5.2.2.1 Processo Siemens

Il più affermato processo produttivo, noto come processo Siemens, si basa sulla decomposizione termica del tri-cloro-silano (HSiCl_3), ottenuto per idro-clorurazione del silicio metallico in un reattore a letto fluido, secondo la 5.2.6:



La reazione è condotta a 350°C e, senza richiedere catalizzatori, presenta un rendimento del 90% circa, le altre reazioni competitive sono:



HSiCl_3 è quindi sottoposto ad una doppia fase di purificazione attraverso distillazione frazionata, in modo da eliminare efficacemente prima i componenti più pesanti e successivamente quelli più volatili.

La decomposizione del tri-cloro-silano è realizzata in presenza di idrogeno su bastoncini ad U rovesciata realizzati in Silicio e riscaldati a circa 1100°C , sulla cui superficie si deposita, attraverso *Chemical Vapour Deposition*, il materiale purificato.



La reazione 5.2.10 equivale alla reazione inversa della 5.2.6.

Nonostante il grado di purezza raggiunto, il processo è condizionato dall'elevata quantità di sottoprodotti tossici o corrosivi da smaltire e riconvertire, come H_2 , HCl , HSiCl_3 , SiCl_4 e H_2SiCl_2 . Gli ultimi tre rappresentano anche una perdita di materiale e quindi di efficienza di tutto il processo: è proprio questa bassa efficienza (essa infatti raggiunge solamente il 10%) a rappresentare uno svantaggio del processo Siemens.

5.2.2.2 Processo Union Carbide

Il processo Union Carbide è molto simile al precedente ma si discosta nella parte finale di decomposizione, per cui il reagente non è più il tri-cloro-silano ma bensì una miscela di monosilani (SiH_4); questa viene ottenuta per idrogenazione del precedente. La miscela di mono-

silani è introdotta nella camera di reazione dove, a contatto con le barre di silicio riscaldato, avviene la reazione:



I reagenti, idrogeno e cloro, sono facilmente riciclabili e re-inseribili nel ciclo, mentre deve necessariamente essere fornito nuovo silicio metallico. La pirolisi del mono-silano può essere condotta a temperature inferiori, consentendo di ridurre le perdite termiche e quindi anche i costi energetici; l'efficienza di decomposizione è maggiore rispetto al processo Siemens e non comporta la formazione di composti tossici o corrosivi. Il silicio così ottenuto è particolarmente adatto alla produzione di mono-cristalli attraverso la tecnica Floating Zone.

5.2.2.3 Processo Ethyl Corporation

Il processo sviluppato dalla statunitense Ethyl Corporation si differenzia notevolmente da quelli sopra presentati. Pur mantenendo come principio di funzionamento la pirolisi di composti volatili del Silicio, per ridurre i costi di approvvigionamento delle materie prime si parte da fluoruri di Silicio (al posto del *Silicio metallico*); questi composti sono prodotti di scarto dell'industria dei fertilizzanti e sono disponibili a basso prezzo in migliaia di tonnellate ogni anno.

I fluoruri vengono idrogenati attraverso una reazione con metallo-idruri (principalmente composti di Al, Li o Na) ottenendo mono-silani. La reazione di dissociazione e deposizione del Silicio è la stessa del processo Union Carbide 5.2.11. In questo caso, la camera di deposizione è un letto fluidizzato attraverso una miscela gassosa di silani ed idrogeno: tale miscela sostiene delle particelle di silicio che costituiscono il substrato di deposizione. Questa tipologia di reattore offre numerosi vantaggi; innanzitutto è un processo continuo, inoltre la grande superficie delle particelle e l'energia cinetica dei gas permettono di operare a temperature inferiori e quindi limitare le perdite energetiche.

Uno svantaggio del processo è l'assorbimento dell'idrogeno nello strato depositato di silicio policristallino.

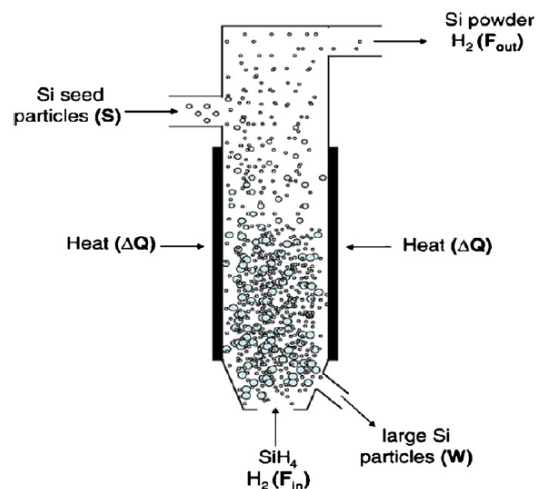


Figura 5.2.4: Schema processo Ethyl Corporation.

5.2.3 La crescita dei cristalli

Il principale impiego del Silicio nel fotovoltaico avviene sotto forma di cristallo o poli-cristallo, ragione per cui assume notevole importanza la fase di solidificazione del Silicio.

L'attuale sfida tecnologica è indirizzata verso l'incremento della produttività assieme all'abbassamento dei costi di processo, cercando allo stesso tempo di mantenere costante l'efficienza in termini di conversione energetica. L'obiettivo della comunità scientifica è quello di produrre celle solari ad un costo che consenta di raggiungere la barriera di 1 \$/Wp.

Proprio in termini di costo, i principali fattori su cui si concentrano gli sforzi dei ricercatori sono:

- riduzione del costo delle materie prime (utilizzando Silicio meno puro o miglioramento di efficienza dei processi di raffinazione)
- aumento dell'efficienza della fase di solidificazione mantenendo la qualità dei cristalli, e quindi l'efficienza di conversione, richiedendo specifiche di purezza inferiori delle materie prime;
- riduzione dello spessore di taglio dei lingotti (vedi Sez. 4.2.1);
- riduzione della quantità di materiale di scarto, ottenuta sia incrementando le dimensioni dei lingotti sia ottimizzando le variabili di processo nel corso della fase di solidificazione;
- incremento della produttività.

L'utilizzo più esteso del processo DS (che porta ad ottenere quindi un bulk multi-cristallino) è dovuto ad un suo maggiore avvicinamento a questi principi rispetto alle tecniche monocristalline in cui i parametri di processo sono più restrittivi.

<i>Metodo</i>	<i>Peso Lingotto</i>	<i>Velocità Crescita</i>	<i>Consumo Energetico</i>	<i>η_{Cella}</i>
CZ	50-100 kg	2-4 mm/min	30 kWh/kg	18-22 %
FZ	50 kg	0,6-1,2 mm/min	18-40 kWh/kg	22-25 %
DS	250-450 kg	0,1-0,4 mm/min	8-15 kWh/kg	14-17 %
Ribbon	Non previsto	12-20 mm/min	20-200 kWh/kg	13-16 %

Tabella 5.2.2: Confronto delle principali caratteristiche riferite alle più diffuse tecniche di accrescimento dei cristalli.

In Tabella 5.2.2, sono riportati valori di consumo energetico specifici e efficienza delle celle: da tali dati si evince che il processo DS comporta una riduzione nell'efficienza di conversione elettrica della cella (20% del c-Si, 14-17% del mc-Si), che viene però bilanciata dal possibile impiego di materie prime meno costose, e da una migliore produttività ed efficienza energetica.

Ad ogni modo, la scienza che studia la solidificazione dei cristalli è estremamente complessa per la grande varietà dei fenomeni fisico-chimici (ad esempio: trasformazioni di fase, nucleazione, accrescimento, diffusione, ecc.) sia dei parametri fisici connessi (come: fluidodinamica, meccanica, analisi delle tensioni, pressione, ecc.). L'influenza di ognuno di questi aspetti può inoltre variare in funzione della classe di materiale considerata (semiconduttori, metalli, composti organici ed inorganici).

5.2.3.1 Metodo Czochalski

Il metodo prende il suo nome dal chimico polacco Jan Czochralski che lo sviluppò nel 1916 mentre stava studiando la cristallizzazione dei metalli. La tecnica venne introdotta nei processi produttivi industriali agli inizi degli anni '50 e permette di ottenere la crescita di monocristalli di estrema purezza.

Il silicio monocristallino così ottenuto è ancora il materiale base per la realizzazione di transistor, circuiti integrati e microprocessori, e fino agli anni '90 rappresentava il principale processo di solidificazione utilizzato per applicazioni nel PV.

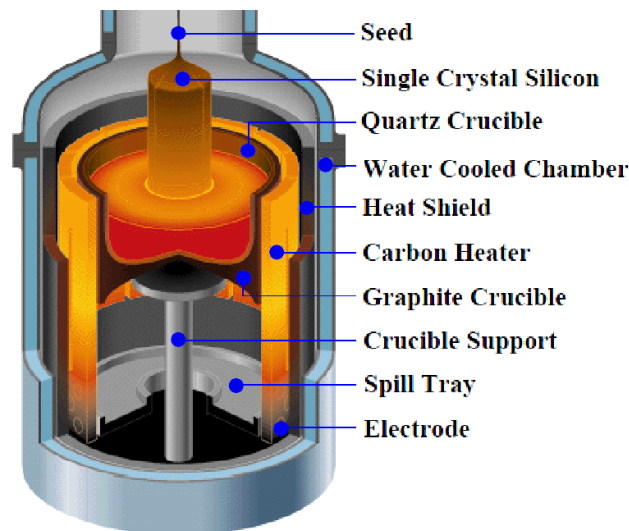


Figura 5.2.5: Rappresentazione interna di un forno per la produzione di silicio attraverso il metodo Czochralski.

Il processo Czochralski, forte di oltre 50 anni di sviluppo, si distingue per l'elevata conoscenza applicativa e l'alta automazione di tutto il processo di crescita. Le principali componenti di un puller Czochralski sono rappresentate in Fig. 5.2.5. La materia prima, il *poli-silicio*, viene caricata all'interno di un crogiolo in quarzo, a sua volta posizionato all'interno di una camera in cui viene fatto fluire il gas (Argon); per applicazioni PV le pressioni sono basse, circa 50-200 mbar per avere un'economia nella quantità di gas da immettere in camera, mentre nella microelettronica si adoperano anche pressioni lievemente superiori a quelle atmosferiche (ciò aumenta la pulizia all'interno della camera).

La temperatura all'interno della camera raggiunge rapidamente valori superiori a quella di fusione del silicio, la camera viene successivamente regolata proprio alla temperatura di fusione, in funzione anche delle condizioni di accrescimento del lingotto. Un movimento rotatorio viene posto ad un seme cristallino, il quale viene a contatto con il bagno e in parte disciolto in esso. Il seme viene tirato con una opportuna velocità, a seconda del valore di diametro desiderato ma anche dalla diversa fase di accrescimento stessa.

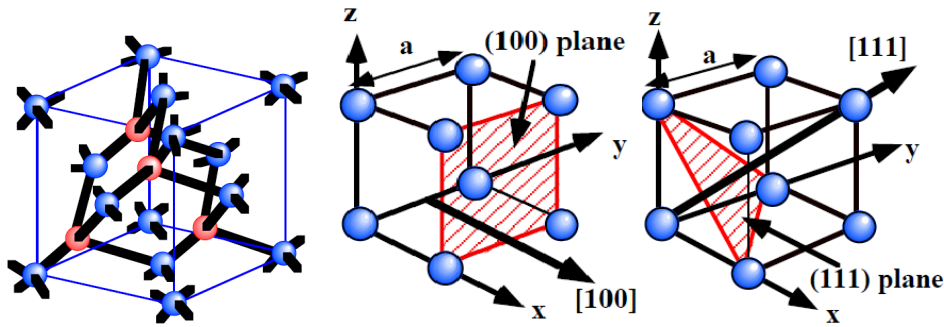


Figura 5.2.6: Struttura silicio, in un sistema cubico famiglia di direzione [100] e piano (111).

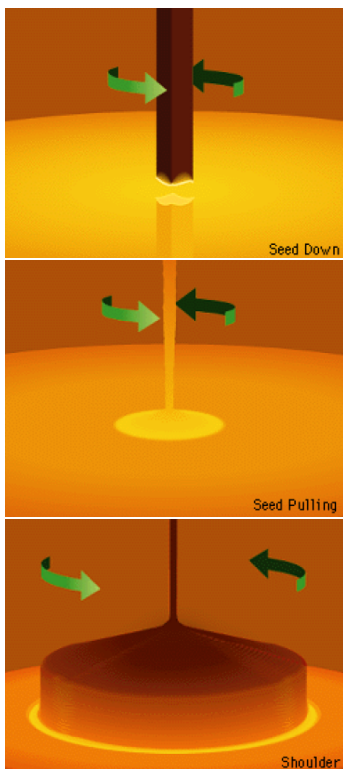


Figura 5.2.7: Lingotto in fase di accrescimento in un puller Czochralski.

Il seme monocristallino è orientato con direzione $\langle 100 \rangle$, esso viene tirato verso l'alto per far crescere un collo di cristallo, in questa fase la velocità è relativamente bassa. Dal momento che le dislocazioni si propagano sul piano (111), in un cristallo orientato $\langle 100 \rangle$, le dislocazioni si muovono lungo una direzione obliqua rispetto all'asse della biletta in accrescimento. Le dislocazioni si muovono fino ad arrivare in superficie, dopo un paio di centimetri il resto del cristallo cresce praticamente senza dislocazioni. Il cono può avere una forma più piatta o inclinata a seconda della velocità di sollevamento, comunque questa fase è più lenta di quella a tiraggio con velocità costante. La forma è da valutare anche in funzione della quantità ottimale di scarto in relazione alla velocità di tiraggio.

Nelle fasi finali del processo, a causa della difficoltà a smaltire efficacemente il calore per irraggiamento (le pareti del forno sono esposte ed irradiano energia), la velocità di accrescimento deve essere necessariamente diminuita. La lunghezza finale del cristallo è in genere compresa tra 40 e 150 cm.

provocando la degenerazione della fase di accrescimento stessa, obbligando ad interrompere l'intero processo.

Vibrazioni, shock termici, bolle di gas ed inclusioni solide ma anche impurezze di SiC e SiO₂ possono causare l'innesco e la propagazione di dislocazioni, la formazione di difetti di struttura ed anche una crescita concorrenziale di più cristalli Il controllo su tutta questa serie di parametri garantisce un buon livello qualitativo di output della macchina, difatti una bassa velocità del processo favorisce l'omogeneità fisica e chimica del materiale, riducendo la concentrazione delle principali impurezze metalliche nell'intervallo delle poche decine di ppm.

L'orientazione cristallografica $\langle 100 \rangle$ imposta permette, dopo il taglio, l'esposizione di un

piano cristallografico ben determinato e quindi termodinamicamente equipotenziale; attraverso attacco chimico, è possibile ottenere una texture piramidale omogenea molto efficace nel catturare la luce solare.

Silicio Tri-cristallino

L'accrescimento del cosiddetto silicio tri-cristallino si differenzia dal processo di crescita Czochralsky standard, grazie alla crescita contemporanea di tre cristalli orientati in modo differente. La loro mutua posizione, rispetto al comune silicio mono-cristallino, consente un aumento di dimensione del lingotto, velocità di crescita e proprietà meccaniche. Questo consente una riduzione dello spessore critico dei wafer, guadagnando un incremento di produttività (vedi Sez. 4.2.1).

L'efficienza di conversione del silicio tri-cristallino, se confrontata con wafer mono-cristallini prodotti in simili condizioni, risulta in alcuni casi superiore; ciò è dovuto principalmente al ridotto spessore del wafer (possono essere raggiunti i 140 μm), che si avvicina maggiormente al valore teorico ottimale, stimato in 80 μm . Dobbiamo ricordare però la forte presenza di dislocazioni, infatti non è permesso a quest'ultime di arrivare in superficie e annichilirsi come avviene nel processo Cz tradizionale.

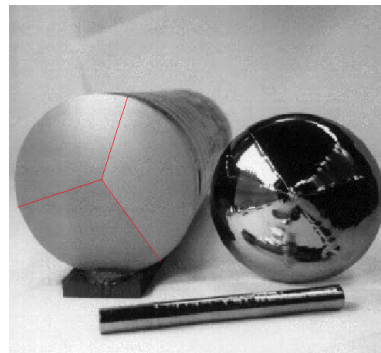


Figura 5.2.8: Lingotto formato da tre cristalli.

5.2.3.2 Accrescimento Floating Zone

Il Silicio Float-Zone è caratterizzato da un elevato grado di purezza e rappresenta un alternativa al silicio ottenuto con processo Czochralski.

La fase di fusione e solidificazione avviene in una determinata zona, attraverso un bilancio di potenza viene fatta flottare attraverso tutto il lingotto inizialmente costituito da *poli-silicio*. La fase di riscaldamento localizzato avviene utilizzando un coil alimentato a corrente alternata, un seme cristallino viene posto a contatto con il silicio allo stato liquido; la successiva fase di trascinamento rotatorio permette quindi l'accrescimento del mono-cristallo. La tecnica consente di ottenere cristalli dal diametro notevoli fino a raggiungere dimensioni pari a 200 mm in larghezza.

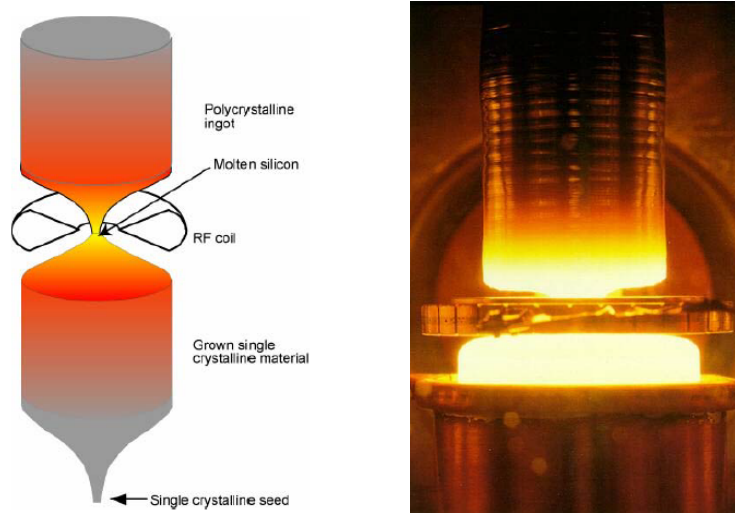


Figura 5.2.9: Schema e immagine relativa al processo Floating Zone.

L'assenza di un vero e proprio crogiolo a contatto con il silicio e la solidificazione in condizioni di non equilibrio limitano fortemente le impurezze presenti nella fase liquida, ed incrementano la purezza della fase solida sfruttando l'effetto di segregazione.

Grazie a queste caratteristiche, l'efficienza di conversione delle celle solari ottenute utilizzando silicio di tipo FZ ha registrato valori che sono tra i più alti di tutte le tecniche a base di silicio, rappresentando dunque lo stato dell'arte a livello qualitativo.

Il potenziale di questa tecnologia non si è ancora potuto esprimere a livello commerciale in quanto, seppur necessari di minori consumi energetici specifici e prometta velocità di accrescimento superiori rispetto al metodo Czochralski, essa è vincolata da limiti tecnici ed economici basti pensare alla difficoltà di mantenere il silicio fuso in rotazione adeso all'interfaccia del cristallo in accrescimento.

Il limite principale è inoltre l'alto valore della figura di merito $\$/W_p$, pertanto, nonostante una miglior efficienza energetica del processo Cz (21% contro 25%), esso richiede maggiori competenze tecniche, una ridotta estensione dei lingotti, cilindri di *poli-silicio* aventi un elevato costo (è richiesta elevata purezza) ed infine un rincaro dovuto all'ammortamento delle macchine di maggior costo e minor produttività rispetto ai puller Cz.

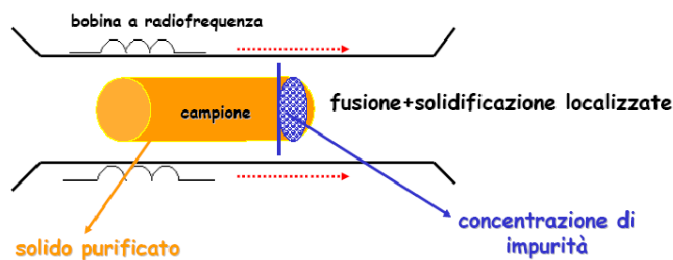


Figura 5.2.10: Concentrazione di impurità.

5.2.3.3 Solidificazione Direzionale (DS)

Il Silicio multi-cristallino, rispetto al silicio monocristallino, offre una serie di vantaggi in materia di costi di produzione e di tolleranza maggiore nelle specifiche della materia prima, tuttavia, l'efficienza di conversione è minore. Un altro vantaggio intrinseco del silicio multi-cristallino è la forma (prismatica a base quadrata) del bulk che consente un migliore utilizzo nella fase di wafering (Fig. 5.2.11) rispetto al silicio monocristallino per lo più cilindrico.

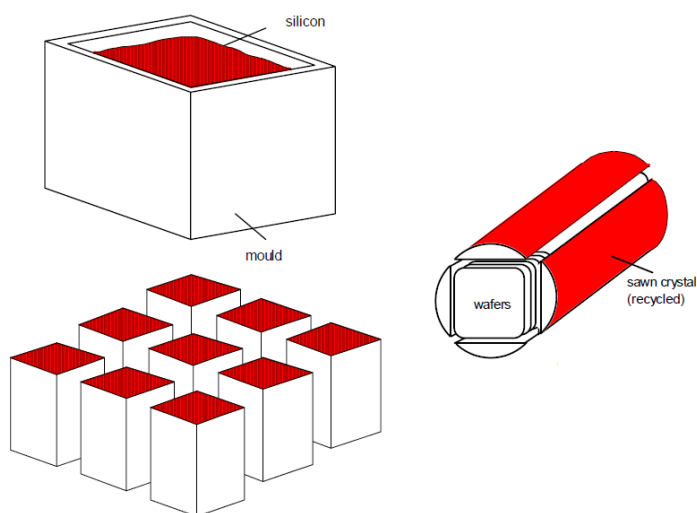


Figura 5.2.11: Efficienza di taglio.

L'efficienza delle celle solari di silicio policristallino è influenzata dalla ricombinazione dovuta alla presenza di atomi di impurità e di difetti estesi, come bordi di grano e dislocazioni. Una questione chiave per raggiungere l'efficienza delle celle solari è la progettazione di un adeguato profilo di temperatura e della sua varianza nel tempo, al fine di controllare il numero e l'attività dei difetti estesi.

Devono essere valutati i fenomeni di nucleazione/accrescimento e di segregazione delle impurezze, dal momento che entrambi i meccanismi incidono sensibilmente sulle caratteristiche elettriche del Silicio cristallino.

È stato dimostrato che sia i bordi grano sia le inclusioni metalliche interagiscono con i portatori di carica (elettroni e lacune) favorendo i fenomeni di ricombinazione e riducendo la lunghezza di diffusione (o equivalentemente i tempi di vita). Anche la fase di raffreddamento a temperatura ambiente deve essere valutata attentamente: è necessario, infatti, evitare l'insorgere di tensioni termiche, causa primaria dell'incremento della densità di dislocazioni nei lingotti.

La planarità del fronte di cristallizzazione assieme alla crescita colonnare dei grani cristallini e ad un opportuno controllo dei moti convettivi che si originano nel bagno favorisce una diminuzione dei difetti del materiale. In tal modo si riduce l'attività elettrica dei bordi grano nei confronti dei portatori di carica e si evita la degenerazione della microstruttura di solidificazione in quella tipica dei processi da fonderia in lingotto.

Un altro aspetto tecnologico indirizzato a limitare le tensioni dovute all'espansione del materiale nel corso della cristallizzazione è l'applicazione di un rivestimento di nitruro di silicio (Si_3N_4) al crogiolo, tale strato previene l'adesione del lingotto alle pareti del contenitore.

L'efficienza per questa tipologia di celle raggiunge valori di 14-17% anche se minore rispetto a un monocristallino, è ben compensata da una riduzione superiore al 50% del consumo energetico specifico, quindi porta ad una maggior economicità del processo. Si capisce ora perché il silicio multi-cristallino si è affermato nel mercato con una quota superiore al 50%, ormai da una decina d'anni.

Il Silicio, dopo essere stato portato a fusione, viene solidificato in un ambiente ad atmosfera controllata (si ricordi l'elevata reattività) all'interno di un crogiolo in quarzo. Durante la fase di raffreddamento, il sistema è progettato in modo tale che l'asportazione del calore avvenga prevalentemente dal basso, così facendo il fronte di cristallizzazione si muove in direzione verticale dal basso verso l'alto. Le velocità di solidificazione tipiche di questi processi sono nell'ordine di 1-2 cm/h.

Le condizioni ottimali di solidificazione possono essere raggiunte applicando un gradiente di temperatura verticale (*drive force* del flusso di calore) nel bagno di silicio; l'entità in genere è pari a 2-5 K/cm. Gradienti elevati favoriscono i flussi di calore ma mettono in sollecitazione componenti del forno a *fatica da stress termico*.

I sistemi di solidificazione direzionale sono molteplici e possono essere classificati sulla base di svariati criteri: in funzione della taglia dei lingotti, della tecnologia di riscaldamento adottata o in base alla metodologia di fabbricazione. Secondo quest'ultima è possibile distinguere due macro classi:

- (a) DS Bridgman;
- (b) DS Block-casting.

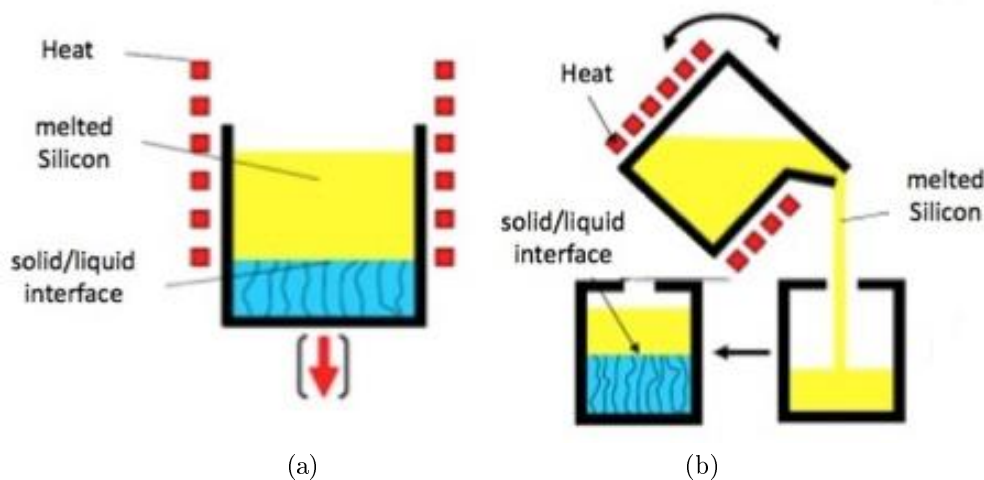


Figura 5.2.12: Solidificazione direzionale del silicio sotto forma di lingotti multi-cristallini.

Nella prima, la tecnica Bridgman, gli stadi di fusione e solidificazione avvengono nello stesso crogiolo, la fase di raffreddamento è realizzata attraverso uno spostamento del crogiolo o tramite l'apertura delle pareti isolanti inferiori del forno favorendo così lo scambio termico.

Nel block-casting viene invece utilizzato un secondo crogiolo, il principale vantaggio consiste nella possibilità di rendere indipendenti le due principali fasi di processo (fusione e solidificazione); inoltre, una progettazione intelligente dei sistemi di riscaldamento e raffreddamento permette produttività elevate.

5.2.3.4 Silicio cristallino in lastre e film sottili

Una soluzione agli elevati costi connessi alle fasi di taglio/wafering e di produzione dei lingotti Czochralski, Floating Zone e DS è rappresentata dall'accrescimento del silicio cristallino in lastre e film sottili.

Sono state sviluppate un gran numero di tecniche, le quali possono essere classificate in base alla direzione di accrescimento rispetto al bagno di silicio:

- sezione di accrescimento parallela all'interfaccia solido/liquido e caratterizzata dalla stessa forma della lastra (a, b e c);
- direzione di accrescimento longitudinale all'interfaccia solido liquido (d).

La principale caratteristica che distingue le due tipologie è costituita dalla velocità di accrescimento, considerando lastre di circa 250 μm di spessore, è possibile raggiungere velocità fino a 6 m/min. per la tecnica ad accrescimento su substrato, contro i 2 cm/min. per le altre.

L'efficienza di conversione elettrica è pari al 13-16%, i volumi di produzione sono piuttosto ridotti (pochi m^2/giorno). I consumi energetici sono compresi tra 20 e 300 kWh/m^2 .

Film Sottili di Silicio Cristallino

Il procedimento consiste nel favorire la crescita epitassiale; cioè nel far depositare strati di atomi di Silicio, misto con impurità droganti, proveniente da materiali in fase gassosa sulla superficie di un wafer monocristallino di Silicio che funge da seme.

La epitassia da fase vapore o CVD (*Chemical Vapor Deposition*) avviene in una camera di reazione riscaldata mediante coil a induzione, i wafer di Silicio vengono esposti a gas inerti che trascinano sostanze in fase gassosa contenenti Silicio come il tetracloruro di Silicio (SiCl_4) o silano (SiH_4). Alla temperatura del processo (compresa fra 1000 e 1200°C) le molecole di tali sostanze si scompongono e gli atomi di silicio si depositano sul substrato.

Per aggiungere impurità droganti si possono introdurre nella camera anche gas come l'idruro di fosforo (PH_3 , per fornire fosforo) o idruro di arsenico (AsH_3 , per fornire arsenico) e volgiamo drogaggi di tipo *n*, e diborano (B_2H_6 , per fornire boro) e quindi avere drogaggi di tipo *p*.

Esiste inoltre una tecnica MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), con questo procedimento si ha il vantaggio di poter procedere a temperature più basse (dai 400 agli 800°C) ed inoltre di

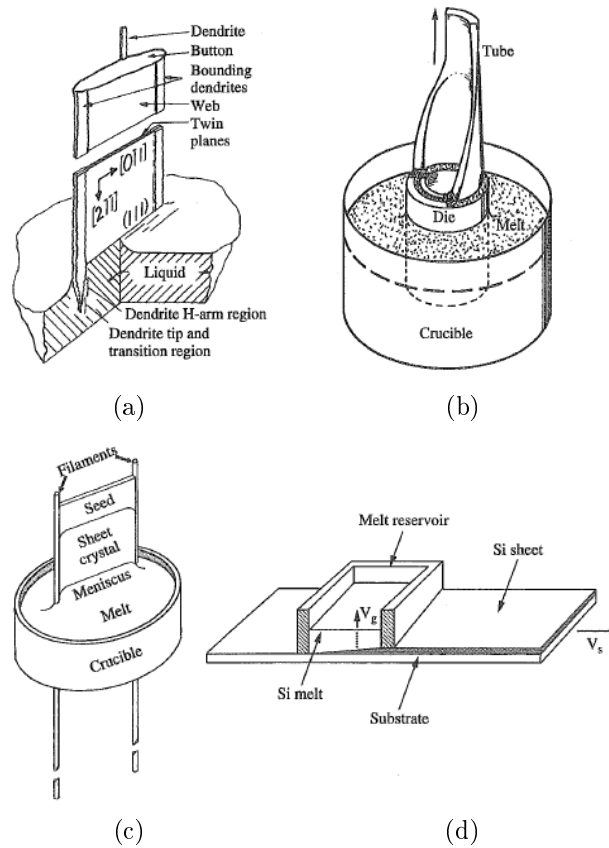


Figura 5.2.13: (a) accrescimento a rete dendritica, (b) accrescimento per capillarità, (c) accrescimento con stringe di supporto e (d) accrescimento su substrato.

poter controllare l'accrescimento dello strato epitassiale e il suo drogaggio: controllando la potenza del fascio è possibile regolare con precisione la quantità di silicio e materiali droganti in forma gassosa messe a disposizione del processo.

Lo svantaggio è che non si possono ottenere wafer di spessore troppo elevato (con spessore inferiore ai 50 μm) poiché altrimenti non si può garantire che gli strati epitassiali siano monocristallini.

I principali vantaggi di questa soluzione sono rappresentati dal ridotto utilizzo di materiale, dalla possibilità di raggiungere temperature di processo inferiori (e quindi consumi energetici ridotti) rispetto alla temperatura di fusione del silicio e da una maggiore tolleranza alle tensioni termiche residue. Considerando che i portatori di carica devono attraversare uno spessore sensibilmente inferiore rispetto a quanto avviene nei wafer, un aumento della densità di dislocazioni peggiora dunque in modo meno marcato il rendimento di cella rispetto alle soluzioni tradizionali.

I principali indirizzi di ricerca in questo campo riguardano l'utilizzo di substrati economici e l'incremento delle velocità di deposizione fino al 1 m/min..

Il successo commerciale è stato finora limitato a causa della ridotta capacità di assorbimento dello spettro luminoso e della bassa efficienza di conversione elettrica; quest'ultima è

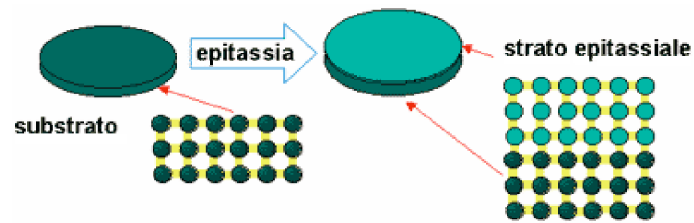


Figura 5.2.14: Crescita epitassiale.

determinata dall'elevata densità di dislocazioni di bordo grano, dovuta alle piccole dimensioni dei grani cristallini. La dimensione limitata dei cristalli è dovuta alla scarsa diffusione delle specie adsorbita dalla superficie.

Altro limite è rappresentato dalla difficoltà nell'applicare i necessari contatti elettrici al substrato nel caso in cui questo sia realizzato in materiale isolante.

CAPITOLO 6

MODELLI FISICO-MATEMATICI PER LA SIMULAZIONE DI UN FORNO IDSS

L'impianto *iDSS* (*induction Directional Solidification System*) si propone come tecnologia innovativa rispetto ai tradizionali forni DS. Nel seguito del capitolo vedremo i vantaggi di questa tecnologia attualmente applicata alla solidificazione direzionale, che, date le sue peculiari caratteristiche, si adatta bene alla tecnica di solidificazione del *Mono-Like-Casting*. Lo studio di fattibilità di questo processo abbinata all'aspetto tecnologico di un forno *iDSS* è proprio il lavoro di questa tesi.

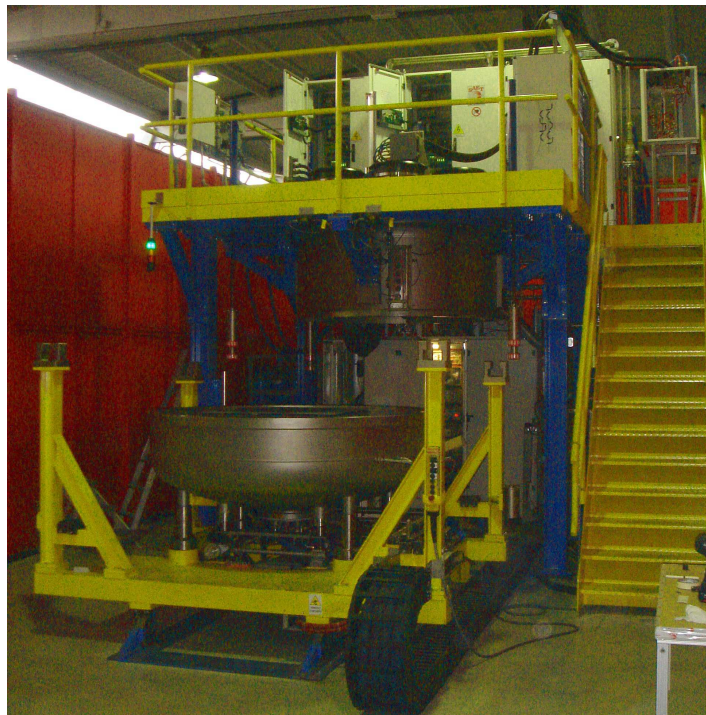


Figura 6.0.1: Veduta d'insieme dell'impianto *iDSS*

Attualmente la quasi totalità dei sistemi DS trova applicazione in forni a riscaldamento attraverso resistori, tale tecnologia ha trovato facile impiego per la sua semplicità realizzativa e maturità sia tecnica sia commerciale.

Negli ultimi anni, al fine di raggiungere una migliore efficienza energetica e quindi una riduzione dei costi operativi, si è verificato un aumento della capacità dei forni stessi con l'aumento della quantità di silicio trasformato durante un singolo ciclo di processo.

Attualmente la taglia dei forni è aumentata fino a 450 kg di silicio, ma ci sono impianti pilota capaci di processare anche quantità di materiale maggiori.



Figura 6.0.2: Aumento delle dimensioni dei lingotti trattati.

Oltre a questa direzione, nessuna innovazione tecnica significativa è stata introdotta negli ultimi anni. La tecnologia a induzione, nonostante il suo successo applicativo in numerosi campi dell'elettrotermia, è stata solo marginalmente utilizzata negli impianti di solidificazione direzionale.

La tecnologia a induzione necessita la realizzazione e progettazione di condensatori, trasformatori, convertitori e di un sistema di refrigerazione: tutte queste problematiche devono trovare un'opportuna soluzione ingegneristica. La complessità del problema può essere affrontata solo con una conoscenza profonda dei fenomeni fisici associati e degli alti livelli di know-how.

Per queste ragioni, solo un numero esiguo di produttori ha affrontato questo tipo di soluzione, con scarsi risultati commerciali. La competitività è limitata anche da fattori di investimento iniziale, infatti un sistema così fatto necessita di un numero di componenti maggiori e di una più complessa realizzazione.

Il know-how e l'elevato valore tecnico-conoscitivo di aziende come *SAET Solar* e *Inova LAB* in collaborazione con il Laboratorio di Elettrotermia dell'*Università di Padova* si proietta verso la soluzione dei problemi realizzativi ed economici del sistema a induzione, e questo attraverso la realizzazione di impianti *iDSS* prototipali, con la sicurezza che questa soluzione sarà vincente e rappresenterà una vera rivoluzione nel campo delle tecnologie produttive legate al fotovoltaico.

La crescita direzionale di lingotti in forni *iDSS* è già una realtà che tra l'altro ha raggiunto ottimi risultati: ovviamente come tutte le tecnologie giovani ha bisogno di un periodo di ottimizzazione del processo che fa ben sperare per un ulteriore miglioramento.

La grande propensione all'innovazione che ha sempre contraddistinto questa collaborazione si rivolge verso l'ultima frontiera in campo scientifico legata alla solidificazione del silicio destinato alla generazione fotovoltaica. La sfida è la realizzazione di un processo *Mono-Like-Casting*, cioè la realizzazione di un bulk quasi-monocristallino.

Un ipotetico processo viene studiato ed esposto nella Sez. 7.2: se la realizzazione andasse a buon fine porterebbe un notevole surplus al valore tecnico alla soluzione *iDSS*.

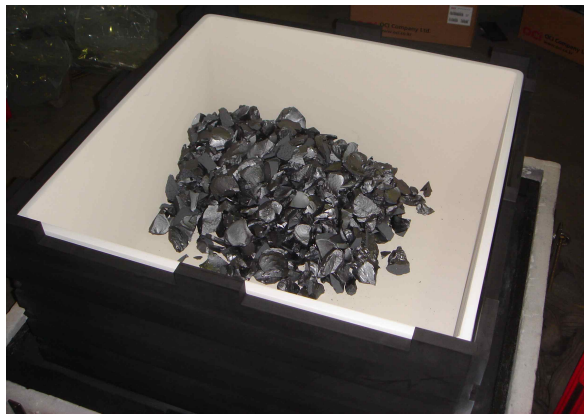


Figura 6.0.3: Box in grafite, crogiolo in quarzo e carica parziale di silicio.

I principali svantaggi di un tradizionale processo DS rispetto al concorrenziale *iDSS* sono:

1. l'elevato consumo energetico, determinato da:
 - (a) posizionamento non ottimale dei resistori, che causa una cospicua perdita termica per irraggiamento;
 - (b) trasferimento di calore al cuore del sistema, che affronta una maggiore "resistenza termica";
2. l'elevata temperatura (anche 2000 K) raggiunta dai resistori, che sottopone il componente a degrado termico e alla necessaria sostituzione periodica;
3. il layout dell'impianto, condizionato dalle caratteristiche di funzionamento dei resistori:
 - (a) sovradimensionamento dello spessore delle pareti isolanti, allo scopo di ridurre le perdite termiche;
 - (b) minore flessibilità operativa durante la fase di solidificazione;
 - (c) camera a vuoto di grandi dimensioni per smaltire l'elevato calore trasmesso per irraggiamento.

La 3b è riferita sia ai tempi di risposta, cioè il tempo trascorso tra la fornitura di potenza al resistore e il tempo in cui effettivamente c'è un aumento della temperatura nel bagno (legato anche alla 1b), sia in termini di riscaldamento localizzato, vedremo come sia possibile localizzare la potenza.

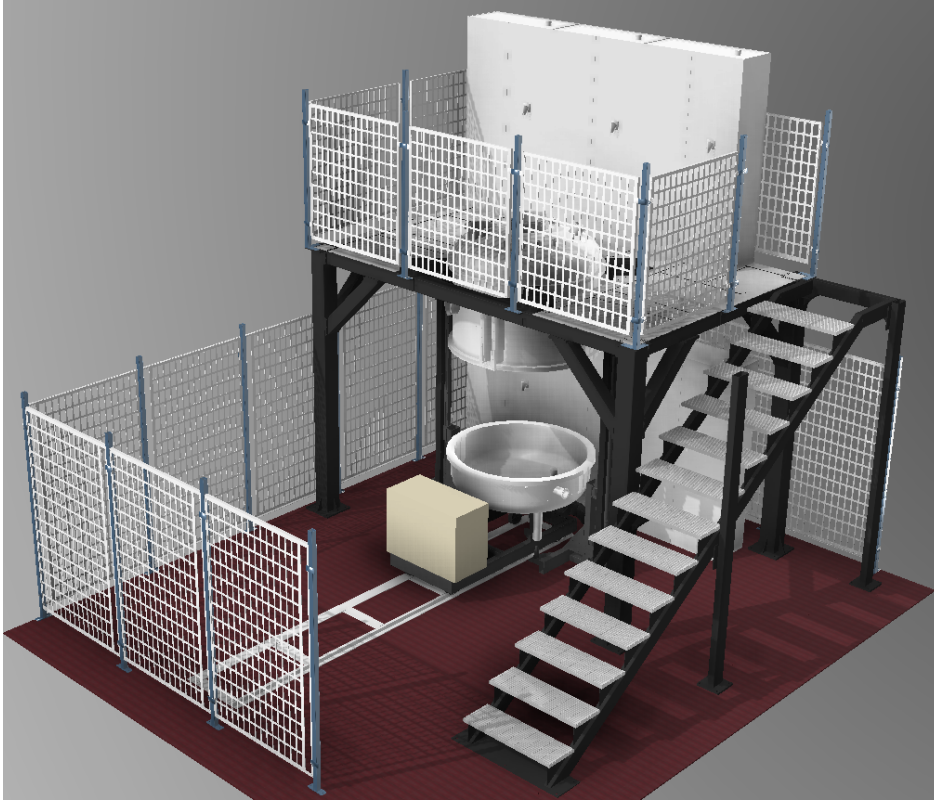


Figura 6.0.4: Modello CAD del sistema.

6.1 L'impianto pilota iDSS - LEP

Rispetto a un forno DS tradizionale, il forno introduce elementi innovativi. L'impianto di riscaldamento è composto da tre gruppi di induttori suddivisi per la loro posizione: gruppo induttore superiore, gruppo induttore laterale e gruppo induttore inferiore.

Ogni gruppo è alimentato da un convertitore di potenza nominale di 50 kW, per un totale di 150 kW di potenza nominale installata, potenza che ovviamente può essere regolata attraverso un sistema di controllo.

Il crogiolo in silice della capacità di 120 Kg di silicio feedstock è circondato e sostenuto da una struttura in grafite, tale struttura è composta da più suscettori collegati ad incastro. Il campo magnetico variabile, creato dalla corrente alternata sugli induttori, origina delle correnti parassite nei suscettori. La cui intensità e distribuzione sono aspetti regolabili esternamente attraverso il controllo dei parametri fisici opportuni.



Figura 6.1.1: Induttori laterali e isolanti.

La resistività elettrica della grafite utilizzata è pari a $1,3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$; le correnti indotte depositeranno la potenza riscaldante per effetto Joule.

La potenza termica è quindi trasmessa al carico non solo per irraggiamento e conduzione attraverso il contatto suscettore-crogiolo-carico, ma anche attraverso la generazione di potenza Joule nativa dalle correnti indotte. Questo è uno dei vantaggi primari dell'impianto, che consente tempi di risposta brevi, permette la deposizione localizzata della potenza riscaldante ed infine limita la quantità di calore dissipata per irraggiamento. Il risultato ultimo è quello di un sistema più efficiente e flessibile.

6.1.1 Sistema di Smaltimento del Calore

L'induttore inferiore in fase di solidificazione del bagno funge anche da sistema di asportazione del calore; dobbiamo ricordare che tutti gli induttori sono raffreddati con opportuno sistema a liquido, sia per evitare la fusione del componente realizzato in rame sia per limitare l'aumento di resistività elettrico dello stesso con l'aumento della temperatura.

La capacità di asportazione è favorita dall'elevata conducibilità termica del rame, inoltre può essere regolata intervenendo sulla portata del fluido refrigerante e anche - in fase di progetto del forno - sulla distanza dello stesso dal suscettore inferiore e sulla geometria (gli scambi termici sono favoriti aumentando l'area esposta).

Tra suscettore e induttore inferiori viene interposta una lamina in CFC allo scopo di proteggere l'induttore inferiore in caso di rotture; in tale eventualità si deve evitare, per motivi di sicurezza, il contatto silicio - H_2O

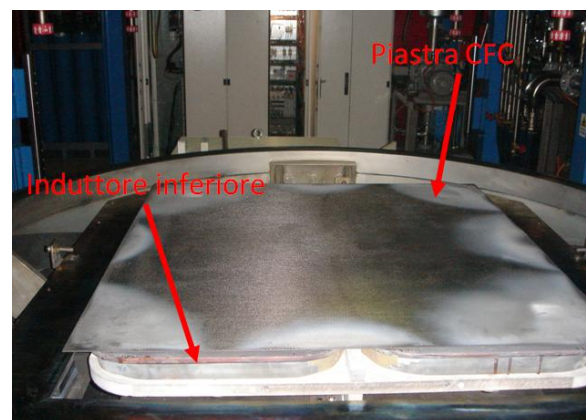


Figura 6.1.2: Induttore inferiore e piastra in CFC.

con formazione di ossido di silicio e idrogeno gassoso altamente esplosivo . Essa non interagisce in modo significativo con il campo magnetico mentre - grazie alla sua buona conducibilità termica - uniforma la distribuzione termica creata da flusso di liquido direzionato.

La distanza tra induttore e suscettore inferiori è di 50 mm.

6.1.2 Pareti a controllo adiabatico

Limitare il flusso di calore tra il bagno e le pareti laterali del crogiolo è alla base della solidificazione direzionale, e ciò allo scopo di mantenere un profilo di solidificazione piano e migliorare la qualità dei lingotti.

In un forno tradizionale questa condizione obbliga ad aumentare lo spessore delle pareti isolanti, tra l'altro senza mai giungere al flusso nullo e aumentando l'inerzia termica del forno.

Il sistema iDSS dispone di un gruppo di induttori laterali. Essi possono depositare la potenza riscaldante nei suscettori laterali: difatti attraverso un accurato controllo della potenza di alimentazione si può ottenere una sorgente di potenza che bilanci la perdita di calore, in modo tale da creare in modo artificioso una parete adiabatica.

6.1.3 Stirring elettromagnetico

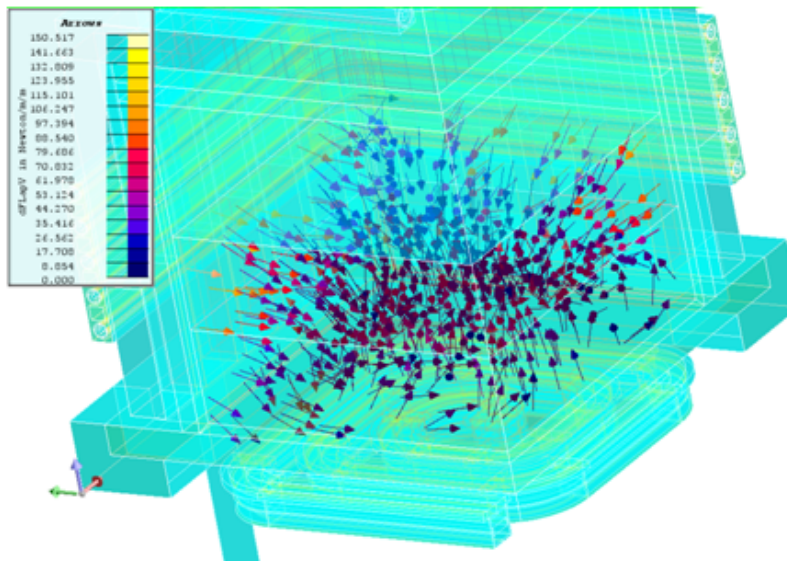


Figura 6.1.3: Forze volumetriche indotte nel bagno.

Il campo magnetico variabile crea delle correnti indotte nella grafite: ma dato lo spessore dei suscettori, la conducibilità della grafite e la frequenza di lavoro, le correnti indotte non riescono (ed è quello che si vuole) a limitare e spingere al di fuori il campo magnetico variabile. Quindi il valore di campo magnetico variabile sarà “non nullo” e creerà delle correnti indotte sia nel silicio fuso che in quello solido il cui valore è legato ai valori di conducibilità: le correnti indotte saranno maggiori nel silicio fuso, infatti nel passaggio di stato il guadagno di conducibilità è notevole e pari a circa tre ordini di grandezza.

Le correnti indotte, a loro volta, interagiscono con il campo elettromagnetico variabile dando origine ad un campo di forze indotte (*stirring elettromagnetico*). Le forze nascenti da questo aspetto della tecnologia a induzione assumono notevole importanza. Un opportuno valore del campo elettromagnetico e frequenza possono creare delle forze che vanno a modificare il naturale moto convettivo di rimescolamento del fuso. Questo dovrebbe permettere di ottenere una migliore omogeneizzazione del bagno e ridurre i fenomeni di segregazione al fine ultimo di incrementare la qualità dei lingotti prodotti.

6.2 Modello di Simulazione

L'aumento della potenza di calcolo, associato a un continuo miglioramento delle tecniche computazionali, fornisce un mezzo potente per affrontare problemi di natura ingegneristica.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro è CGSim, un programma di simulazione agli elementi finiti: il programma permette lo studio del processo di solidificazione di un fuso, ed inoltre è capace di risolvere - in geometrie assial-simmetriche - problemi elettro-magnetici e di scambio termico, considerando anche elementi sorgenti di potenza riscaldante e infine il calore latente di fusione.

Per quanto riguarda il problema elettromagnetico, si è fatto uso di un altro software, Flux 2D, il quale viene utilizzato da molti anni dal laboratorio di elettrotermia dell'Università di Padova. Esso ha rappresentato una fonte di controllo sui risultati della parte elettromagnetica di CGSim solo recentemente implementata dal produttore.

6.2.1 Descrizione del Modello

Il modello implementato del sistema iDSS è un modello semplificato: la geometria è infatti di tipo 2D assial-simmetrico, ma considera tutte le componenti che influenzano le condizioni termiche all'interno del forno.

Per adattare la simmetria assiale del modello 2D di simulazione alla reale geometria del forno iDSS, le dimensioni del crogiolo a base quadrata sono state opportunamente modificate. Per far ciò si è mantenuta costante sia la capacità del forno che l'altezza del bagno, conservando quindi il valore dell'area inferiore. Nel modello si è considerato dunque un cilindro avente raggio ricavato come segue:

$$r = \sqrt{\frac{A}{\pi}} = \frac{l}{\sqrt{\pi}} \quad (6.2.1)$$

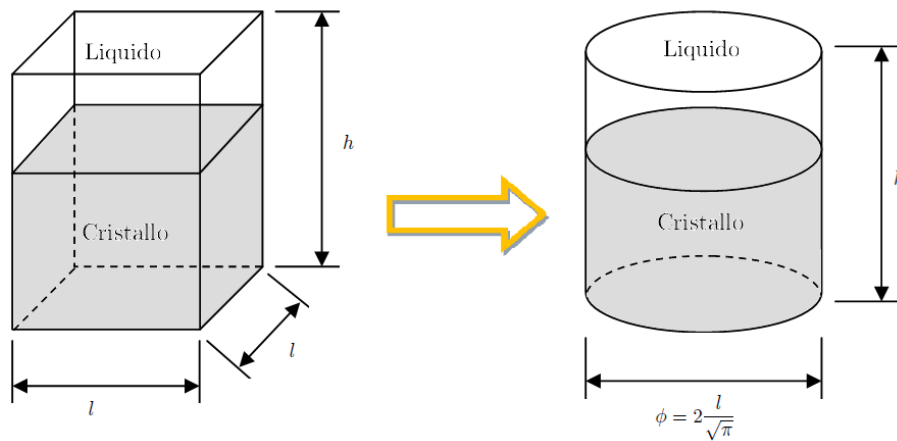


Figura 6.2.1: Conversione geometrica dalla realtà al modello simulato.

6.2.2 Parametri Geometrici del Modello di Simulazione

<i>Componente</i>	<i>Dimensione</i>	<i>Valore</i>	<i>Unità di misura</i>
Carica del Silicio (120 kg)			
	Larghezza	440	mm
	Altezza	231	mm
	Profondità	440	mm
Crogiolo			
	Larghezza	455	mm
	Spessore Laterale Medio	15	mm
	Altezza	350	mm
	Spessore Inferiore	15	mm
	Profondità	455	mm
Suscettore Superiore			
	Larghezza	505	mm
	Altezza	25	mm
	Profondità	505	mm
Suscettore Laterale			
	Larghezza	25	mm
	Altezza	480	mm
	Profondità	505	mm
Suscettore Inferiore			
	Larghezza	505	mm
	Altezza	30	mm
	Profondità	505	mm

<i>Componente</i>	<i>Dimensione</i>	<i>Valore</i>	<i>Unità di misura</i>
Blocco Isolante Superiore			
	Larghezza	590	mm
	Altezza	38	mm
	Profondità	590	mm
Blocco Isolante Laterale			
	Larghezza	77	mm
	Altezza	540	mm
	Profondità	590	mm
Intercapedine			
	Ampiezza Laterale	8	mm
	Ampiezza Superiore	8	mm
Camera Forno			
	Larghezza	1230	mm
	Altezza	1590	mm

Tabella 6.2.1: Parametri Geometrici del Modello di Simulazione.

6.2.3 Proprietà dei materiali

<i>Materiale</i>	<i>Proprietà</i>	<i>Valore</i>	<i>Unità di misura</i>
Rame			
	Densità	8920	kg/m^3
	Resistività	$2 \cdot 10^{-8}$	Ωm
	Conducibilità termica	380	W/mK
	Calore Specifico	350	J/kgK
	Emissività	0,4	
Acciaio			
	Densità	7800	kg/m^3
	Conducibilità termica	15	W/mK
	Calore Specifico	1000	J/kgK
	Emissività	0,45	
Argon			
	Densità	0,325	kg/m^3
	Calore Specifico	521	J/kgK
	Conducibilità Termica	0,2	W/mK
	Peso Molare	40	g/mol
	Pressione Considerata	600	$mbar$
	Emissività	0	

Modelli fisico-matematici per la simulazione di un forno iDSS

<i>Materiale</i>	<i>Proprietà</i>	<i>Valore</i>	<i>Unità di misura</i>
Quarzo			
	Densità	1925	kg/m^3
	Calore Specifico	1050	J/kgK
	Conducibilità Termica	2	W/mK
	Resistività	10	Ωm
	Emissività	0,6	
Grafite Isostatica			
	Densità	2262	kg/m^3
	Calore Specifico	2050	J/kgK
	Conducibilità Termica	40	W/mK
	Resistività	$1,3 \cdot 10^{-5}$	Ωm
	Emissività	0,8	
Grafite Porosa			
	Densità	1800	kg/m^3
	Calore Specifico	1800	J/kgK
	Conducibilità Termica	0,7	W/mK
	Resistività	1	Ωm
	Emissività	0,8	
Silicio Solido			
	Densità	2530	kg/m^3
	Calore Specifico	1000	J/kgK
	Calore Latente di Fusione	1800000	J/kg
	Conducibilità Termica	40-15	W/mK
	Resistività	$3 \cdot 10^{-4}$	Ωm
	Emissività	0,9016-0,00026208 T	
Silicio Liquido			
	Densità	2330	kg/m^3
	Calore Specifico	1000	J/kgK
	Calore Latente di Solidificazione	1800000	J/kg
	Conducibilità Termica	$75(T/300)^{-0,32}$ $\exp(-5,3 \cdot 10^{-4}(T-300))$	W/mK
	Viscosità Dinamica	$8 \cdot 10^{-4}$	kg/ms
	Tensione Superficiale	0,7835	N/m
	Angolo di Bagnabilità	11	deg
	Resistività	$8 \cdot 10^{-7}$	Ωm
	Emissività	0,3	
	Temperatura di Fusione	1685	K

Tabella 6.2.2: Proprietà dei materiali del Modello di Simulazione.

6.3 Modello Fisico-Matematico

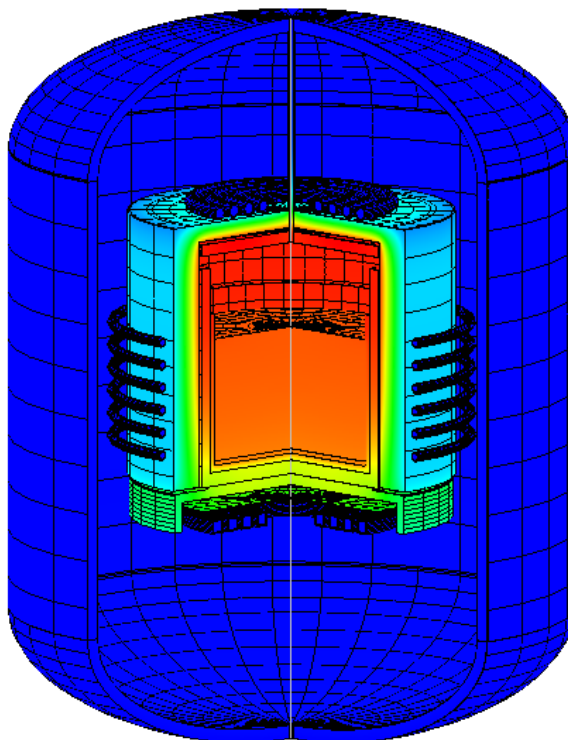


Figura 6.3.1: Anteprima 3D.

6.3.1 Induzione magnetica

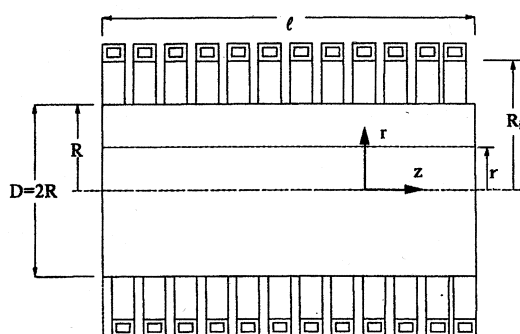


Figura 6.3.2: Sistema costituito dall'induttore e dal carico cilindrico.

Il modello considera la presenza di correnti indotte nascenti per effetto induttivo: di conseguenza il calore Joule è generato in tutte le parti della configurazione con conducibilità elettrica diversa da zero (ad esempio, elementi di grafite). Per un campo elettromagnetico dato, la potenza specifica locale q si può calcolare attraverso la seguente equazione:

$$q = \sigma \left| \vec{E} \right|^2 \tag{6.3.1}$$

dove E è l'intensità di campo elettrico ed σ è la conducibilità elettrica.

Partendo dal presupposto che la dipendenza dell'intensità di corrente dal tempo è una funzione strettamente armonica, tutte le grandezze possono essere scritte in termini di ampiezze complesse come:

$$\Phi(t) = \Phi_0 e^{(i\omega t + \varphi)} \quad (6.3.2)$$

dove: $\Phi(t)$ è la funzione armonica, Φ_0 è l'ampiezza complessa, ω è la frequenza ciclica del campo elettromagnetico ed infine la fase φ .

Nel quadro di queste ipotesi, le prime due equazioni di Maxwell possono essere scritte come:

$$\begin{cases} \nabla \times \bar{H} = \bar{J} + \frac{\partial \bar{D}}{\partial t} & (a) \\ \nabla \times \bar{E} = -\frac{\partial \bar{B}}{\partial t} & (b) \end{cases} \quad (6.3.3)$$

dove H è l'intensità del campo magnetico, J è la densità di corrente elettrica, B è il magnetico induzione, e D è l'induzione elettrica.

Considerando nulle le correnti di spostamento ($\frac{\partial \bar{D}}{\partial t} = 0$) e le relazioni: $\bar{J} = \sigma \bar{E}$, $\bar{B} = \mu_r \mu_0 \bar{H}$; sostituendole nell'equazione 6.3.3 otteniamo in notazione fasoriale le seguenti espressioni:

$$\begin{cases} \nabla \times \dot{\bar{H}} = \sigma \dot{\bar{E}} & (a) \\ \nabla \times \dot{\bar{E}} = -j\omega \mu_r \mu_0 \dot{\bar{H}} & (b) \end{cases} \quad (6.3.4)$$

In un problema 2D assial-simmetrico, come quello considerato nel nostro modello, e adeguatamente lontani dagli estremi in modo tale da non risentire gli effetti di bordo, il campo magnetico e il campo elettrico sono scrivibili nella seguente forma:

$$\bar{H} = (0, 0, H_z)_{r,\varphi,z} \quad ; \quad \bar{E} = (0, E_\varphi, 0)_{r,\varphi,z}$$

Questo permette di scrivere:

$$\begin{cases} \left[\nabla \times \dot{\bar{H}} \right]_\varphi = -\frac{\partial \dot{H}_z}{\partial r} = \sigma \dot{E}_\varphi & (a) \\ \left[\nabla \times \dot{\bar{E}} \right]_z = \frac{\partial \dot{E}_\varphi}{\partial r} + \frac{\dot{E}_\varphi}{r} = -j\omega \mu_r \mu_0 \dot{H}_z & (b) \end{cases} \quad (6.3.5)$$

Unendo le due relazioni si ottiene:

$$\frac{\partial^2 \dot{H}_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \dot{H}_z}{\partial r} - j\omega \sigma \mu_r \mu_0 \dot{H}_z = 0 \quad (6.3.6)$$

L'equazione è risolvibile nella forma di Bessel di ordine prima e seconda specie, imponendo le opportuna condizioni al contorno:

$$\begin{cases} \dot{H}_0 = -\frac{N \cdot I}{l} & \text{per } r = R & (a) \\ H \neq \infty & \text{per } r = 0 & (b) \end{cases} \quad (6.3.7)$$

con: I valore efficace della corrente che circola nella bobina, N numero di spire della bobina induttrice ed l lunghezza assiale della bobina e del cilindro.

Per una più corretta valutazione degli effetti di bordo, dell'effetto pelle, dell'effetto anulare e dei cambiamenti del valore di permittività magnetica e di conducibilità elettrica - sia per discontinuità di materiale sia per variazioni in funzione della temperatura - è opportuno ricorrere a soluzioni di tipo numerico.

6.3.2 Confronto parte elettro-magnetica

Da anni il laboratorio di elettrotermia dell'Università di Padova utilizza per la risoluzione numerica di problemi elettromagnetici il programma Flux di Cedrat ormai giunto alla versione 10.4.2. Tale software è stato utilizzato per il confronto con la soluzione fornita dal software CGSim a cui è stato implementato il modulo di risoluzione di problemi elettromagnetici soltanto di recente.

Il confronto è stato fatto raffrontando il valore della soluzione lungo path visibili dal modello CAD in Fig. 6.3.3: si è poi valutata la distribuzione della densità di potenza supponendo di trovarci a una temperatura uniforme di 1685 K.

È importante specificare ora cosa si intenderà per carico: esso è l'insieme di tutti gli elementi con conducibilità elettrica significativa cioè l'insieme dei suscettori, crogiolo e silicio sia fuso che solido.

Il software CGSim accetta come input la potenza attiva complessiva riscaldante da depositare nel carico per ogni singolo induttore: per il confronto si è imposto un valore di 1 kW per ciascun induttore, per un totale di 3 kW di potenza attiva.

Per depositare la stessa potenza riscaldante in Flux, è stato creato un sistema di tre induttori alimentati ciascuno attraverso un alimentatore di corrente alternata ideale, mentre come output si è considerata la tensione ai capi del generatore, potendo così calcolare la potenza attiva generata dall'alimentatore. Sottraendo a questo valore la potenza dissipata per effetto Joule nelle spire dell'induttore, si è giunti, per tentativi successivi, al valore di 1 kW di potenza attiva complessiva nel carico per coil.

I risultati delle due simulazioni per una frequenza di 2000 Hz sono visualizzate nella seguente Fig. 6.3.9.

In generale, vediamo che la soluzione calcolata da Flux riporta valori minori all'altezza delle mezzerie degli induttori, mentre sono più alti nei pressi delle discontinuità geometriche: questo indica che CGSim considera le discontinuità con un peso minore rispetto a Flux.

Se pensiamo al modello tridimensionale questi effetti determineranno una concentrazione della potenza sulle discontinuità geometriche come spigoli ed angoli che in una configurazione assial-simmetrica non è presente.

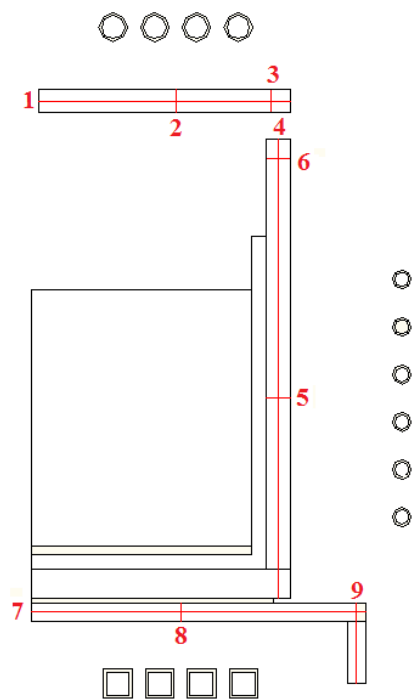


Figura 6.3.3: Modello CAD 2D, in rosso i path seguiti.

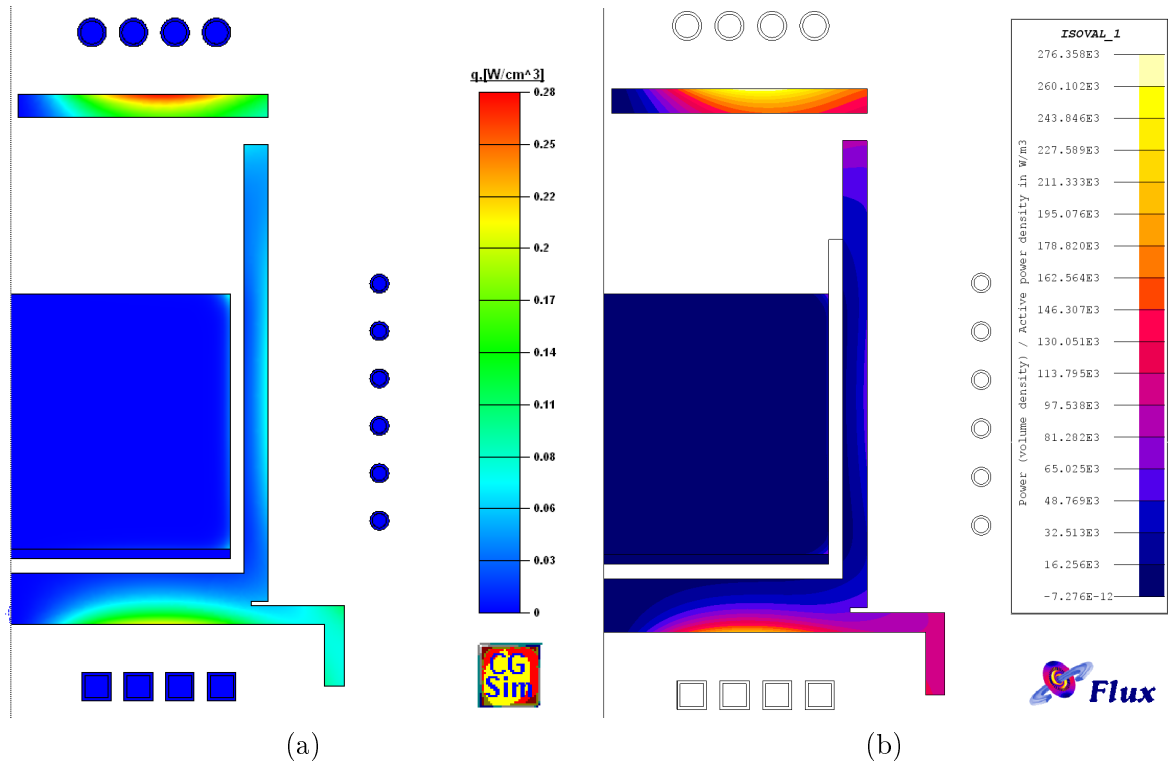


Figura 6.3.4: Distribuzione della densità di potenza da calcolo: (a) CGSim e (b) Flux.

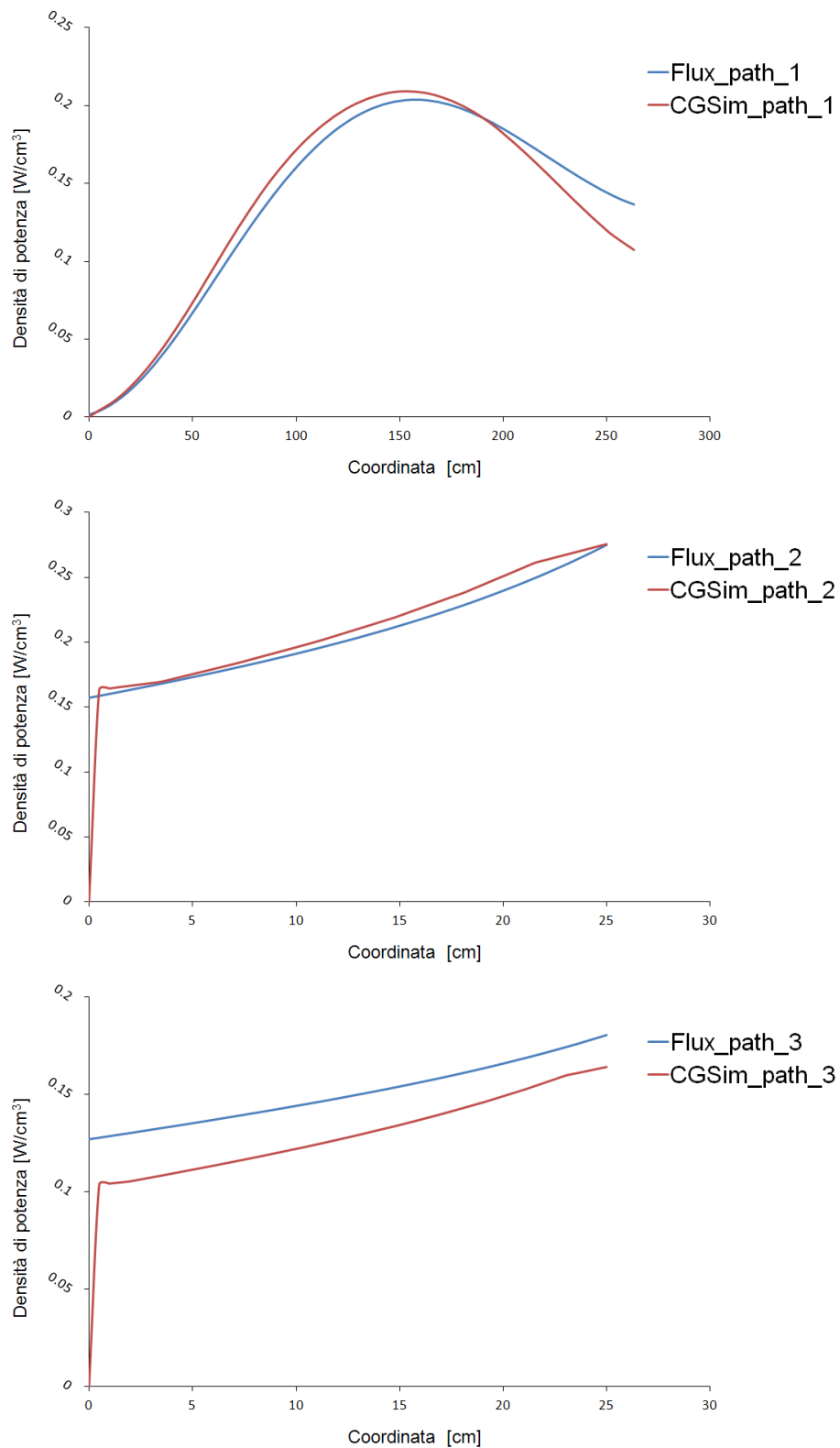


Figura 6.3.5: La linea rossa rappresenta la soluzione di CGSim, la linea blu quella di Flux; i path lungo il suscettore superiore.

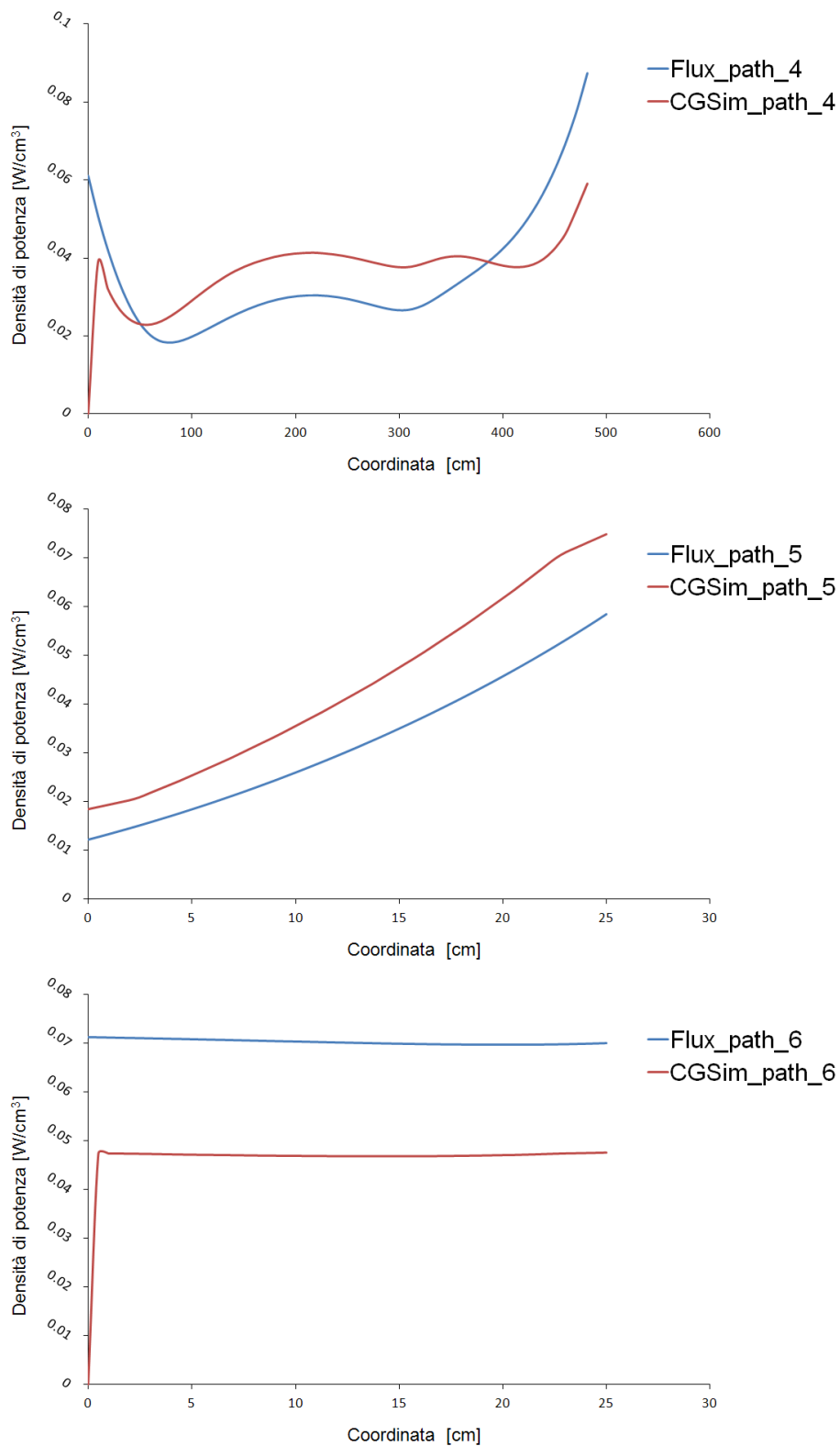


Figura 6.3.6: La linea rossa rappresenta la soluzione di CGSim, la linea blu quella di Flux; i path lungo il suscettore laterale.

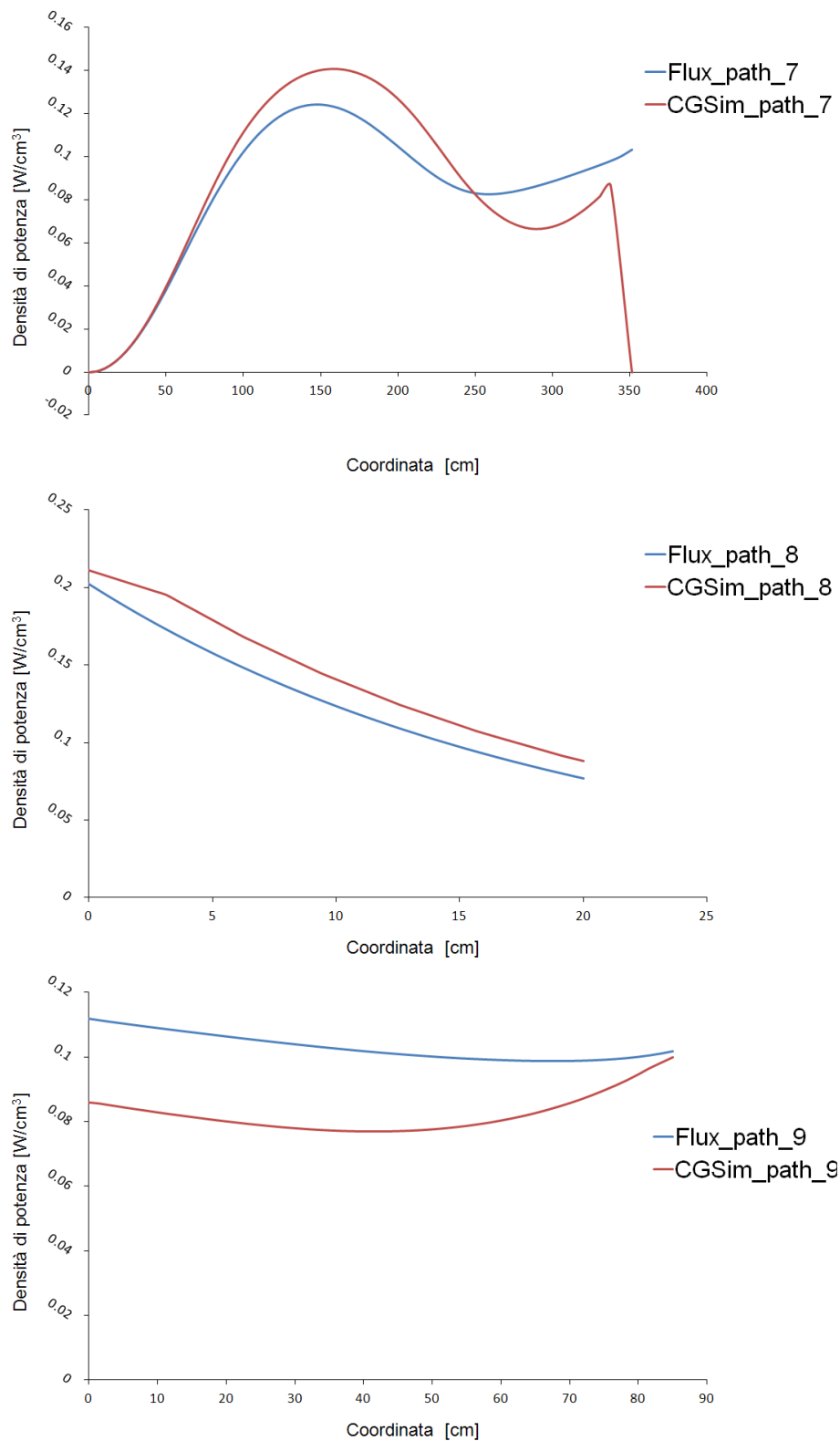


Figura 6.3.7: La linea rossa rappresenta la soluzione di CGSim, la linea blu quella di Flux; i path lungo il suscettore inferiore.

Si è valutata, inoltre, la distribuzione di potenza risultante dall'imposizione delle condizioni al contorno (come Temperatura in un punto, velocità di cristallizzazione, ecc.).

Per semplicità si è fatto riferimento a un sistema formato da tre coil, ciascuno capace di trasferire al carico 50 kW di potenza attiva. Per far questo sono stati costruiti tre blocchi "sonda" utilizzati come appoggio.

La potenza attiva depositata nel blocco i -esimo sarà data da:

$$P^{blocco,i} = \sum_{j=1}^3 \int_{Volume} f_{p,j} drdzd\vartheta = \sum_{j=1}^3 P_j^{blocco,i} \quad (6.3.8)$$

Dove: $f_{p,j}$ è la funzione di distribuzione della potenza riscaldante del j -esimo induttore per unità di volume.

La soluzione del problema elettromagnetico è rappresentata dai valori calcolati riportati in Fig. 6.3.8.

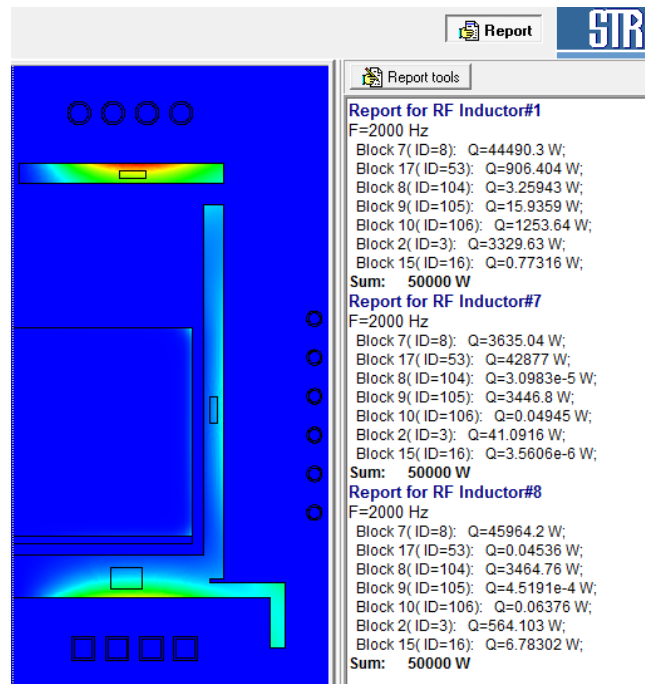


Figura 6.3.8: Risoluzione problema elettromagnetico; blocco 8, 9 e 10 sono i blocchi "sonda".

Successivamente è stato risolto il problema termico allo stato stazionario - ma simili conclusioni sono valide anche per il problema non stazionario - ritrovando i seguenti risultati in cui non si possono però distinguere i contributi di ogni singolo coil sulla potenza riscaldante sul blocco, ma solamente i contributi complessivi.

$$\begin{aligned}
 P^{blocco,8} & 945,294 \text{ W} \\
 P^{blocco,9} & 943,855 \text{ W} \\
 P^{blocco,10} & 341,743 \text{ W}
 \end{aligned}$$

Supponendo la linearità della distribuzione di potenza sui blocchi, allora possiamo scrivere:

$$\begin{cases} A \cdot P_1^{blocco,8} + B \cdot P_2^{blocco,8} + C \cdot P_3^{blocco,8} = P^{blocco,8} \\ A \cdot P_1^{blocco,9} + B \cdot P_2^{blocco,9} + C \cdot P_3^{blocco,9} = P^{blocco,9} \\ A \cdot P_1^{blocco,10} + B \cdot P_2^{blocco,10} + C \cdot P_3^{blocco,10} = P^{blocco,10} \end{cases} \quad (6.3.9)$$

Abbiamo scritto un sistema lineare in cui le costanti: A , B e C sono le incognite; si è risolto il sistema lineare con calcolo matriciale trovando:

$$A = 0,272149872; \quad B = 0,272334616; \quad C = 0,272146848$$

Tali costanti, moltiplicate per i 50 kW preimpostati, portano ad ottenere una potenza complessiva nel carico pari a circa 40,83 kW, molto simile alla potenza complessiva fornita da CGSim di 40,88 kW; l'errore è da attribuire ad approssimazioni di calcolo.

Inoltre, CGSim non prevede un loop di calcolo tra problema termico e quello magnetico: in tal modo si perde la variazione delle proprietà elettriche e magnetiche in funzione della temperatura, e di conseguenza si perde la corretta distribuzione di potenza al variare della stessa e della sua distribuzione.

Nonostante ciò, lo strumento CGSim è stato utilizzato non per trovare una soluzione "esatta" ma per ottenere alcuni indirizzi operativi di processo; limitano l'errore sia la buona conducibilità della grafite, la quale favorisce una distribuzione omogenea di temperatura, sia il fatto che il campo di temperatura ispezionato è prossimo alla temperatura di fusione del silicio, limitando le variazioni di proprietà in funzione della temperatura, senza ripercussioni sulla bontà della soluzione.

Valutiamo ora la variazione di un parametro elettrico, cioè la frequenza. Il pilotaggio di questo parametro ci permette di determinare la distribuzione della densità di potenza sul carico.

Aumentando i valori di frequenza otteniamo effetti induttivi che saranno sempre più pellicolari. In Fig. 6.3.9 si è valutata la distribuzione di potenza a 2 kHz e 6 kHz: ciascuno dei tre induttori trasferisce la potenza di 1 kW sul carico.

Nel secondo caso, si vede come la distribuzione sia concentrata nelle zone prossime alla superficie: questo significa, a parità di potenza trasmessa, un maggiore valore di picco della densità di potenza.

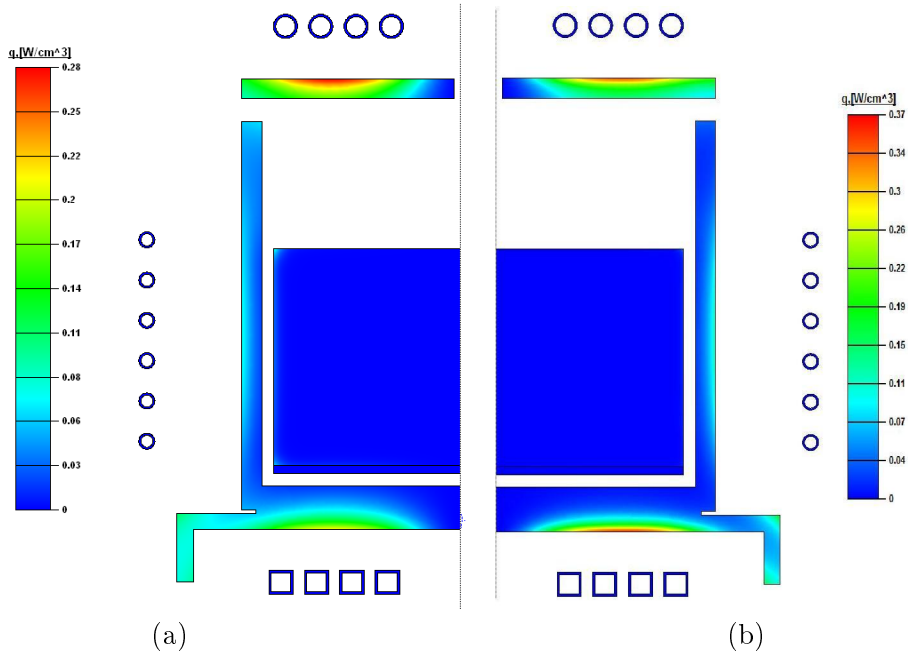


Figura 6.3.9: Distribuzione della densità di potenza da calcolo: (a) 2 kHz e (b) 6 kHz.

6.3.3 Equazioni principali

L'equazione Couchy descrive la conservazione di massa e l'equazione di bilancio in termini locali sono date dalle:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho dV \quad (6.3.10)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla (\rho \vec{u}) = 0 \quad (6.3.11)$$

ρ è la densità del corpo infinitesimo mentre \vec{u} è il vettore velocità.

La variazione di massa contenuta in un volume fisso eguaglia la differenza tra i flussi di massa entranti ed i flussi di massa uscenti (opposto del flusso netto). Nel caso studiato non è applicabile la semplificazione di moto stazionario per cui: $\frac{\partial \rho}{\partial t} \neq 0$.

La conservazione della quantità di moto si esprime affermando che: la variazione temporale della quantità di moto di un sistema coincide con la risultante delle forze esterne al sistema. Il tutto, in termini matematici:

$$\frac{dQ}{dt} = F_{ext} \quad (6.3.12)$$

$$\frac{\partial (\rho \vec{u})}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \rho \vec{u} = -\nabla p + \nabla \boldsymbol{\tau} + (\rho - \rho_0) \cdot \vec{g} + \vec{J} \times \vec{B} + \vec{S}_u \quad (6.3.13)$$

Dove l'eq. 6.3.13 esprime in forma locale la 6.3.12. Le grandezze p , $\boldsymbol{\tau}$ e \vec{g} indicano rispettivamente: la pressione esterna, il tensore delle tensioni e l'accelerazione di gravità terrestre. I

termini $\vec{J} \times \vec{B}$ ed \vec{S}_u sono termini nascenti dai fenomeni di Stirling elettromagnetico e sorgenti di tensioni esterne.

Per quanto riguarda il bilancio di calore possiamo scrivere:

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} + \nabla(\rho C_p \vec{u} T) = \nabla(\lambda \nabla T) - \nabla \vec{q}_{rad} + S_T \quad (6.3.14)$$

Dove: λ è la conducibilità termica, \vec{q}_{rad} è il vettore del flusso radiativo e S_T è il termine che tiene conto di generiche sorgenti di calore volumetriche.

Condizioni al contorno

La componente normale della velocità del fluido all'interfaccia liquido-solido è nulla, mentre la componente tangenziale equivale alla velocità della parte stessa.

La condizione di annullamento della componente normale della velocità alla superficie vale anche per l'interfaccia liquido-gas.

Per quanto riguarda la componente tangenziale: un liquido con una tensione superficiale più elevata esercita una maggiore forza sul liquido circostante con una bassa tensione superficiale, e la presenza di un gradiente di tensione superficiale fa sì che il liquido scorra via dalle regioni a bassa tensione superficiale. Il gradiente di tensione superficiale, a sua volta, può essere causato da un gradiente di concentrazione o, come nel nostro caso, da un gradiente di temperatura (la tensione superficiale è funzione della temperatura). Matematicamente il concetto si esplica imponendo la condizione di Marangoni:

$$\mu_l \frac{\partial u_{\tau_i, l}}{\partial n} = \mu_g \frac{\partial u_{\tau_i, g}}{\partial n} + \frac{\partial \sigma_{l-g}}{\partial T} \nabla_{\tau_i} T \quad (6.3.15)$$

Dove: n è il versore alla superficie, μ è la viscosità dinamica, τ_i è la generica direzione ortogonale alla superficie e σ_{l-g} è la tensione superficiale.

Le condizioni al contorno termiche tra due corpi interfacciati si suddividono a seconda che i due corpi siano opachi o uno opaco e l'altro semi-trasparente.

Nel caso di due corpi opachi abbiamo:

$$T_1 = T_2 \quad (6.3.16)$$

$$\lambda_1 \left. \frac{dT}{dn} \right|_1 = \lambda_2 \left. \frac{dT}{dn} \right|_2 \quad (6.3.17)$$

Mentre per il corpo opaco (1) interfacciato con un corpo semi-trasparente (2) vale:

$$\lambda_1 \left. \frac{dT}{dn} \right|_1 = \lambda_2 \left. \frac{dT}{dn} \right|_2 + (Q_{rad}^{in} - Q_{rad}^{out})_1 - (Q_{rad}^{in} - Q_{rad}^{out})_2 \quad (6.3.18)$$

con:

$$(Q_{rad}^{in})_{1,2} = \int_{k_\lambda \neq \infty} q_{\lambda_{1,2}}^{inc}(r, z) d\lambda \quad ; \quad (Q_{rad}^{out})_{1,2} = \int_{k_\lambda \neq \infty} q_{\lambda_{1,2}}^{out}(r, z) d\lambda \quad (6.3.19)$$

Dove: $q_{\lambda_{1,2}}^{inc}$, $q_{\lambda_{1,2}}^{out}$ è il flusso di calore legata alla radiazione monocromatica rispettivamente entrante ed uscente.

6.3.4 Solidificazione

Durante il processo di solidificazione l'interfaccia tra solido e liquido si sposta a spese della fase liquida. Il fronte di solidificazione, dal punto di vista fisico-matematico, è caratterizzato da una serie di equazioni.

La prima è uguale a quella già vista per l'interfaccia tra due corpi opachi, ma la temperatura dell'interfaccia corrisponde al valore della temperatura di trasformazione. Quest'ultima cambia a seconda della cinetica del processo, che ricordiamo è un processo fuori dall'equilibrio termodinamico (vedi anche Sez. 7.1).

$$T|_{m/s} = T|_{S_{cin}} \quad (6.3.20)$$

L'interfaccia inoltre deve rispettare la *condizione di Stefan*: tale condizione lega i flussi termici nella fase solida e liquida con il calore latente di solidificazione (ΔH) e la velocità di spostamento dell'interfaccia (ν_s); cioè:

$$\lambda_m \left. \frac{dT}{dn} \right|_m - \lambda_s \left. \frac{dT}{dn} \right|_s = \rho_s \Delta H \nu_s \quad (6.3.21)$$

L'equazione di trasporto del calore sia per la fase solida sia per quella liquida è data da:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial n} = \lambda \nabla^2 T \quad (6.3.22)$$

Il software CGSim, in fase di calcolo, corregge la mesh (rigorosamente rettangolare) del blocco melt e del blocco solid durante lo spostamento del fronte di solidificazione.

È possibile calcolare la componente verticale della velocità di solidificazione attraverso la relazione:

$$\nu_s = \frac{1}{|n_x| \rho_s \Delta H} \left(\lambda_s \left. \frac{dT}{dn} \right|_s - \lambda_m \left. \frac{dT}{dn} \right|_m + (Q_{rad}^{in} - Q_{rad}^{out})_s - (Q_{rad}^{in} - Q_{rad}^{out})_m \right) \quad (6.3.23)$$

dove: $|n_x|$ è il coseno dell'angolo formato tra l'asse verticale e la normale al fronte di solidificazione; da notare che la reale velocità di solidificazione sarà sempre maggiore o uguale alla sua componente verticale, che sarà la velocità di confronto "tecnica" tra le varie tecnologie.

Il software calcola puntualmente la velocità di solidificazione: ovviamente, per ogni punto appartenente all'interfaccia solido-liquido, è quindi possibile calcolare una velocità media (ν_s^*),

e una velocità relativa definita come:

$$\nu_s^{rel} = \nu_s^* - \nu_s \quad (6.3.24)$$

Lo spostamento dei nodi della mesh è dato quindi:

$$\Delta x = \nu_s^{rel} \cdot \Delta t \quad (6.3.25)$$

La mesh è quindi corretta in funzione del Δx calcolato dopo ogni passo del calcolo.

6.3.5 Fluidodinamica

I flussi turbolenti sono caratterizzati da variazioni pulsanti di velocità, quantità trasportata ed energia. Dal momento che queste fluttuazioni possono essere anche molto piccole e ad elevata frequenza, la simulazione numerica diretta (DNS, con il calcolo diretto delle equazione di Navier-Stokes) di un flusso turbolento esige alte risorse computazionali.

CGSim utilizza due approcci alternativi: l'approccio Reynolds Averaged Navier-Stokes (RANS) e l'approccio di "filtering". Entrambi i metodi introducono termini incogniti aggiuntivi, mantenendo però lo stesso numero di equazioni causando quello che viene denominato il problema della chiusura della turbolenza.

L'approccio RANS viene generalmente adottato per i calcoli di ingegneria pratici, riducendo notevolmente lo sforzo computazionale richiesto. Utilizza modelli come: il modello algebrico, il modello ad una equazione, Spalart-Almaras, k- ϵ e le sue varianti, e altri. La soluzione approssimata è ottenuta introducendo dei modelli per descrivere le fluttuazioni turbolente, in modo da ridurre tutti i termini delle equazioni alle grandezze relative al moto medio.

Large-Eddy Simulation (LES) offre un altro approccio mediante il filtraggio, un'operazione di rimozione dei vortici che sono più piccoli rispetto alle dimensioni del filtro. Quest'ultimo è solitamente preso uguale alla dimensioni della griglia.

Il modello di simulazione costruito utilizza l'approccio a una equazione, che analizzeremo nel seguito; importante notare, ai fini di ottenere una soluzione ben approssimata, la necessità di costruire una mesh con almeno dieci elementi lungo lo spessore.

Il modello ad una equazione

Il modello a singola equazione è il modello utilizzato per la risoluzione del problema fluidodinamico del processo simulato. Esso introduce, per la risoluzione del problema, la relazione locale sulla conservazione dell'energia cinetica turbolenta è data:

$$\frac{dk}{dt} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + P_k + G_k - \bar{\epsilon} \quad (6.3.26)$$

Dove:

- ν_t è la viscosità turbolenta, calcolabile:

$$\nu_t = C_\mu f_\mu \frac{k^2}{\bar{\varepsilon}} \quad ; \quad \text{con: } C_\mu = 0,07 - 0,09 \quad (6.3.27)$$

il termine f_μ è legato al numero di Reynolds attraverso:

$$f_\mu = 1 - \exp\left(-\frac{Re_y}{A_\mu}\right) \quad ; \quad \text{con: } A_\mu = 70,0 \quad (6.3.28)$$

- P_k è un termine di generazione;
- G_k è il termine corrispondente alla produzione di turbolenza per effetti di galleggiamento, calcolabile:

$$G_k = \beta \bar{g} \frac{\rho \nu_t}{Pr_t} \nabla T \quad (6.3.29)$$

in cui Pr_t è il numero di turbolenza di Prandtl;

- $\bar{\varepsilon}$ è un termine di dissipazione dato da:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{C_\mu k^{3/2}}{l} \quad (6.3.30)$$

6.3.6 Meccanismi di Trasporto Diffusivo

L'equazione matematica che descrive il trasporto diffusivo è la seguente:

$$\frac{\partial (\rho \varphi_i)}{\partial t} + \nabla (\rho \vec{u} \varphi_i) = \nabla (D_{\varphi_i \text{eff}} \nabla \varphi_i) + S_{\varphi_i} \quad (6.3.31)$$

Dove: φ_i la concentrazione della specie i-esima, D_{φ_i} il coefficiente di diffusione efficace della specie i-esima e S_{φ_i} rappresenta una eventuale sorgente sempre della specie i-esima.

Durante il processo di solidificazione si deve considerare il fenomeno della segregazione nell'interfaccia solido-liquido, descritto dalla seguente relazione:

$$D_{\varphi_l} \frac{\partial \varphi_l}{\partial n} + u_n \varphi_l (1 - k_0) = D_{\varphi_s} \frac{\partial \varphi_s}{\partial n} \quad (6.3.32)$$

Dove: k_0 è il coefficiente di segregazione relativo alla specie considerata, descritto all'equilibrio, dalla:

$$k_0 \varphi_l = \varphi_s \quad (6.3.33)$$

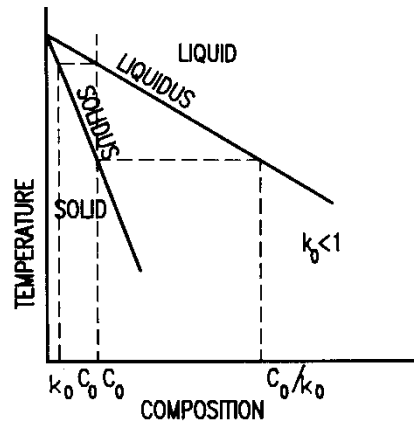


Figura 6.3.10: Relazione di diluizione solido-liquido di una lega binaria. Per una fase liquida con concentrazione C_0 , la concentrazione di equilibrio nella fase solida è di $k_0 C_0$.

In questo capitolo daremo dei cenni sulla teoria di nucleazione e accrescimento, trattando sinteticamente sia l'aspetto termodinamico che l'aspetto cinetico; successivamente invece faremo un confronto della tecnica DS con l'approccio del *Mono-Like-Casting*.

7.1 Teorie di Nucleazione e Accrescimento

Un sistema composto da una singola fase, in equilibrio ad una certa Temperatura e pressione al variare delle condizioni esterne, può generare una nuova fase.

In ogni trasformazione di fase possiamo sempre distinguere l'aspetto termodinamico e quello cinetico. Come criterio generale possiamo dire che quando una trasformazione avviene in condizioni di quasi-equilibrio (processi lenti e reversibili) la trasformazione stessa è limitata dalla sua termodinamica. Viceversa, se la trasformazione avviene lontano dalle condizioni di equilibrio (ad esempio un raffreddamento rapido di un fuso), la trasformazione è controllata dall'aspetto cinetico e si possono formare fasi metastabili non presenti nel diagramma di fase di equilibrio.

L'*energia libera di Gibbs* (ΔG) è il criterio termodinamico per valutare la stabilità di una certa fase α rispetto ad un'altra β . Se $G_\beta < G_\alpha$ la fase β è più stabile rispetto alla α . Può succedere che variando le condizioni (ad esempio la Temperatura) diventi che $G_\beta > G_\alpha$ per cui la fase β tende a trasformarsi nella α .

Riassumendo:

- $T = T_c$ $G_\beta = G_\alpha$ equilibrio tra le due fasi;
- $T < T_c$ $G_\beta > G_\alpha$ la fase α è stabile;
- $T > T_c$ $G_\beta < G_\alpha$ la fase β è stabile.

Questo è rappresentato in termini grafici nella Fig. 7.1.1, si vede che le due curve di energia libera si incrociano nel punto $T = T_c$ in cui T_c è la temperatura di trasformazione di equilibrio.

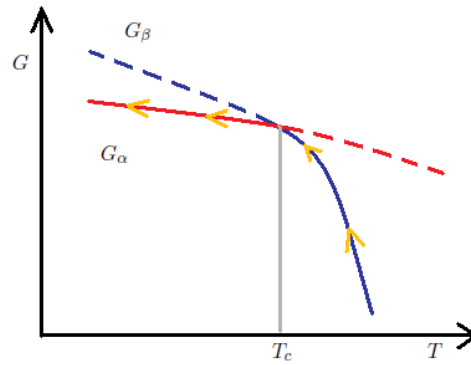


Figura 7.1.1: Diagramma energia libera di Gibbs vs Temperatura.

Il percorso di raffreddamento segnato con le frecce nel diagramma riportato per la trasformazione da $\beta \rightarrow \alpha$ è quello seguito in una trasformazione reversibile condotta in maniera lenta in modo che si possa considerare come una sequenza di stati di equilibrio. Nella realtà alla $T = T_c$ la trasformazione non ha luogo perché manca la “*driving-force*” da permettere che essa avvenga ($G_\beta = G_\alpha$). Dovremo produrre un *sottoraffreddamento* (detto anche *undercooling* o *supercooling*, $\Delta T = T_c - T$) per far sì che la transizione avvenga.

Il percorso realmente seguito è quindi quello rappresentato nelle curve in Fig. 7.1.2 (per il processo di raffreddamento o riscaldamento attorno al punto critico). La estensione del ΔT necessario ad innescare il processo di trasformazione dipende dai fattori cinetici, dipendenti a loro volta dal meccanismo della trasformazione e dalla barriera di attivazione da superare.

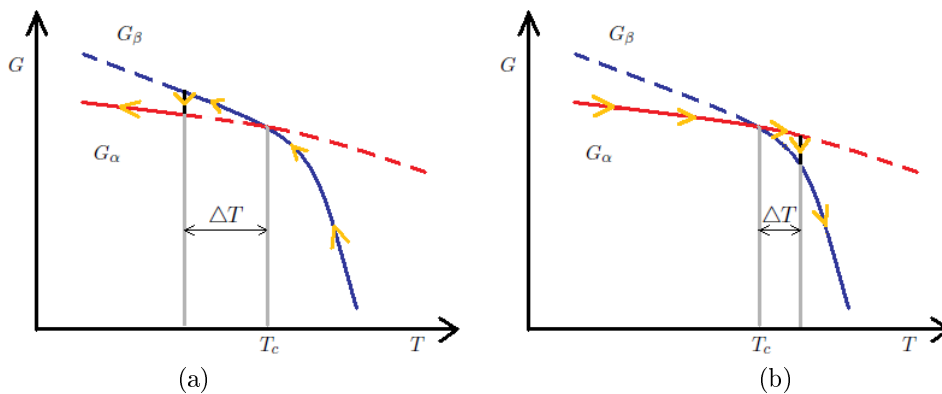


Figura 7.1.2: Diagramma energia libera di Gibbs vs Temperatura, raffreddamento (a) e riscaldamento (b).

La “*driving-force*” termodinamica (cioè la variazione di energia libera), nella ipotesi semplificativa che il valore di ΔT sia piccolo, è calcolabile attraverso la relazione di validità generale:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (7.1.1)$$

dove:

- $\Delta H(T)$ è la variazione di entalpia,

- $\Delta S(T)$ è la variazione di entropia.

Al variare della temperatura varieranno anche i singoli termini di questa equazione, se assumiamo di esplorare valori di T sufficientemente vicini a T_c , possiamo supporre che sia H sia S delle due fasi non varino con T in modo significativo; per cui otteniamo:

$$\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S \quad (7.1.2)$$

si assume, quindi, che l'unica dipendenza dalla temperatura sia quella esplicita. Se ci poniamo adeguatamente vicini a $T = T_c$ allora il ΔH sarà pari al calore latente di trasformazione $\Delta H = L$ (valore negativo, cioè esotermico) ed inoltre $\Delta S = \frac{L}{T_c}$. Allora sarà:

$$\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S = L - T\frac{L}{T_c} = \frac{L}{T_c}(T_c - T) = \frac{L}{T_c}\Delta T \quad (7.1.3)$$

La variazione di energia libera, che rappresenta la “*driving-force*” termodinamica, sarà proporzionale al sottoraffreddamento ΔT . Se seguiamo il processo inverso di trasformazione da $\alpha \rightarrow \beta$ che avviene per riscaldamento, anche in questo caso la temperatura critica dovrà essere superata perché la trasformazione si realizzi. In questo caso si parla di un *sovrariscaldamento*, $\Delta T = T - T_c$, ed in generale sarà $\Delta T(\alpha \rightarrow \beta) < \Delta T(\beta \rightarrow \alpha)$ perché a temperature più elevate la cinetica di trasformazione risulta più rapida.

Per quanto riguarda il silicio il calore latente di trasformazione è pari a 1800 kJ/kg, mentre il calore latente molare è di 50,55 kJ/mol.

7.1.1 Nucleazione omogenea

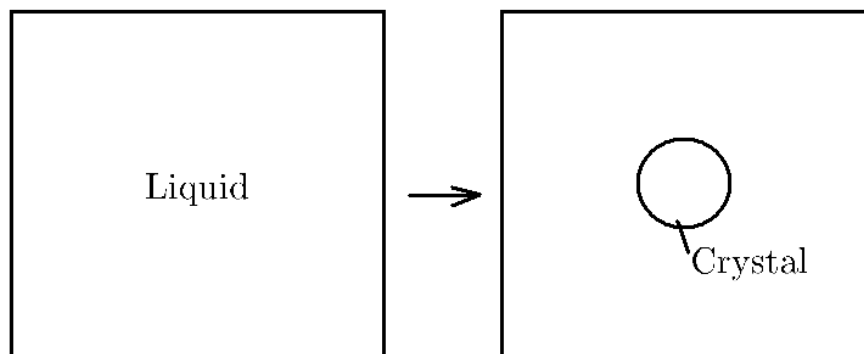


Figura 7.1.3: Nucleazione di una particella solida immersa nella fase liquida.

Supponiamo ora di avere una fase omogenea β , all'interno della quale a seguito di un sottoraffreddamento ΔT vengano a formarsi dei nuclei di piccole particelle di una nuova fase α .

É il caso di nostro interesse, di una sostanza pura fusa che per raffreddamento generi i primi nuclei del solido. Vogliamo ora calcolare la variazione di energia libera che accompagna la formazione di una particella che, per ipotesi, assumiamo sferica di raggio r della fase α .

Come abbiamo appena visto la “*driving-force*” per la formazione della nuova fase è data da:

$$\Delta G(T) = \frac{L}{T_c} \Delta T \quad (7.1.4)$$

tale valore è riferito ad una mole della fase α , ma se vogliamo ottenere un valore riferito all’unità di volume (ΔG_v), dobbiamo dividere tale espressione per il volume molare della fase α ; cioè:

$$\Delta G_v(T) = \frac{1}{V_m} \frac{L}{T_c} \Delta T \quad (7.1.5)$$

Pertanto, se si forma una particella sferica di raggio r , la variazione di energia libera riferita a tutta la particella (ΔG_{Vol}) sarà data da:

$$\Delta G_{Vol} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{1}{V_m} \frac{L}{T_c} \Delta T \quad (7.1.6)$$

(si noti se $\Delta T > 0$, $\Delta G_{Vol} < 0$ perché L è, per assunzione, negativo).

Se riportiamo in un grafico il valore di ΔG_{Vol} in funzione del raggio della particella, vediamo in Fig. 7.1.4 che l’andamento è monotono decrescente.

Il termine energetico che abbiamo finora valutato non tiene conto del fatto che la formazione della particella porta alla nascita di una interfaccia tra le due fasi. Per il fatto di creare una superficie di separazione dobbiamo aggiungere un termine che tiene conto dell’energia libera interfacciale γ . Per cui avremo un ΔG_{Surf} pari al prodotto della superficie generata per γ (che è valutata per unità di superficie):

$$\Delta G_{Surf} = 4\pi r^2 \gamma \quad (7.1.7)$$

Tale termine, positivo in quanto dobbiamo fare un lavoro per creare l’interfaccia, è riportato in Fig. 7.1.4.

Un ulteriore contributo all’energia libera proviene dal fatto che in generale le due fasi non hanno la stessa densità, per cui il nucleo non occupa (a parità di moli) lo stesso volume della fase originaria. Ciò procurerà una compressione o dilatazione dei parametri strutturali del nucleo, che cresce per andare ad adattarsi allo spazio disponibile. Per la difficoltà di trovare dati in questa trattazione trascureremo quest’ultimo termine di cui riportiamo comunque la formulazione:

$$\Delta G_{strain} = \frac{4}{3} \pi r^3 \varepsilon \quad (7.1.8)$$

In totale, quindi, per formare il nucleo di raggio r avremo un variazione di energia libera totale ΔG_r che sarà pari a:

$$\Delta G_r = \Delta G_{Vol} + \Delta G_{Surf} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (7.1.9)$$

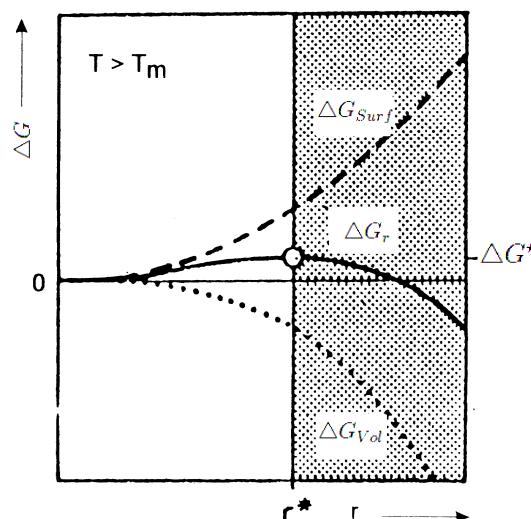


Figura 7.1.4: Diagramma dell'energia libera in funzione del raggio della particella.

La somma dei due contributi porta ad una curva di ΔG_r in funzione del raggio che presenta un massimo ad un valore di $r = r_c$ chiamato raggio critico. Se le particelle hanno $r < r_c$ esse sono dette *embrioni*, e la loro esistenza è transitoria, mentre se hanno $r > r_c$ allora la loro crescita ulteriore è possibile in quanto il ΔG_r per il processo di accrescimento è negativo.

Si definisce anche un valore di ΔG^* in corrispondenza del raggio critico che rappresenta una sorta di barriera di attivazione che deve essere superata affinché la nuova fase possa essere nucleata. Possiamo ricavare le espressioni di questi due parametri (r_c e ΔG^*) usando il calcolo differenziale. Se deriviamo l'espressione di ΔG_r rispetto al raggio si ottiene:

$$\frac{d[\Delta G_r]}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma \quad (7.1.10)$$

e considerando che nel punto $r = r_c$ si ha un massimo per cui la derivata si annulla, avremo la trasformazioni di fase:

$$4\pi r_c^2 \Delta G_v + 8\pi r_c \gamma = 0 \quad (7.1.11)$$

cioè:

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} ; \quad \Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{\Delta G_v^2} \quad (7.1.12)$$

È importante esplicitare la dipendenza di questi parametri dalla temperatura, e dal momento che l'energia superficiale è pressoché indipendente dalla temperatura, tutto dipende da come varia ΔG_v con la temperatura, cosa che abbiamo già visto sopra nella eq. 7.1.5, per cui:

$$r_c \propto \frac{c_1}{\Delta T} ; \quad \Delta G^* \propto \frac{c_2}{\Delta T^2} \quad (7.1.13)$$

Per un sottoraffreddamento nullo, la barriera da superare ed il raggio critico diventano infiniti, per cui non può avvenire nucleazione. Si vede chiaramente che aumentando il sot-

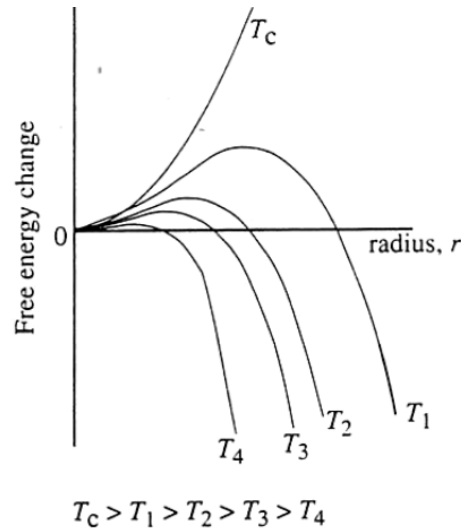


Figura 7.1.5: Si evidenzia il cambiamento dell'energia libera di nucleazione in funzione della temperatura.

toraffreddamento diminuisce sia il raggio critico sia la barriera di potenziale da superare per l'avvio della nucleazione. Si noti, inoltre, che per un aumento della energia interfacciale si avrà un accrescimento di ambedue i parametri critici.

Un aspetto da mettere in risalto è la relazione strutturale-morfologica esistente tra la fase precipitata e la matrice, che influenza l'energia superficiale. La forma dei precipitati all'interno della matrice non necessariamente sarà di tipo sferico, ma a seconda della natura dell'interfaccia, si potrà avere una minimizzazione dell'energia di attivazione di nucleazione avendo come risultato la crescita di precipitati aventi forma anisotropa (non sferica, ad es. lamelle, aghi, ecc.). In altre parole la morfologia del precipitato può essere sotto controllo interfacciale.

L'equilibrio termodinamico non è un evento statico, ma dinamico, in cui una molteplicità di eventi microscopici fluttuanti generano una situazione media descritta dalle variabili termodinamiche macroscopiche (termodinamica statistica rispetto alla termodinamica).

Anche nel caso di una singola fase omogenea (descritta ad esempio con una valore di densità costante in tutta la fase) esistono fluttuazioni localizzate. Se siamo nelle condizioni macroscopiche di p e T per cui $G_\alpha > G_\beta$ ($T > T_c$) tali fluttuazioni dei nuclei di α saranno evanescenti e non porteranno a niente di nuovo. La concentrazione di tali fluttuazioni aumenterà man mano che ci avvicineremo alla temperatura critica e quando $T < T_c$ ($G_\alpha < G_\beta$) tali fluttuazioni genereranno embrioni con raggio maggiore di quello critico che evolveranno verso la crescita del nuovo nucleo di α . Detto in altri termini, la probabilità che una particella di raggio r esista ad un certa temperatura è sempre diversa da zero, e tale distribuzione di probabilità potrà essere calcolata con i metodi della termodinamica statistica per cui la velocità

con cui si formano i nuclei critici sarà data dalla relazione:

$$v = C \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (7.1.14)$$

Dove: C è una costante legata anche alla statistica del problema, k_B è la costante di Boltzmann.

7.1.2 Nucleazione eterogenea

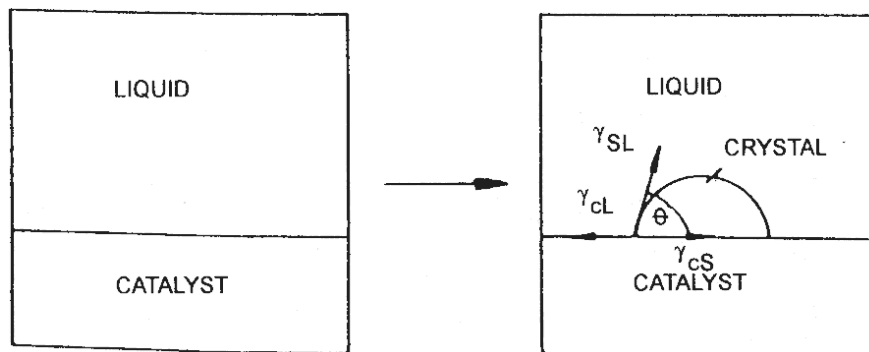


Figura 7.1.6: Nucleazione di una particella solida all'interfaccia solido-liquido.

Si può dimostrare che è possibile raggiungere sottoraffreddamenti dell'ordine di decine di gradi prima che la concentrazione di nuclei di dimensione critica raggiunga valori significativi. In pratica questa previsione teorica è difficilmente raggiungibile perché prima che si realizzi effettivamente un evento di nucleazione omogenea vengono attivati altri processi per i quali l'energia di attivazione è favorita. In questo caso si parla di nucleazione eterogenea ed essa avviene presso siti difettali quali vacanze, dislocazioni, stacking-faults, bordi di grano, impurezze o superfici del contenitore.

Il motivo di ciò è che la creazione del nucleo distrugge parte del difetto, rilasciando così la sua energia ed abbassando quindi la barriera di attivazione. In termini chimici il processo trova una equivalenza nella catalisi eterogenea, nella quale la presenza del catalizzatore agisce nel senso di abbassare l'energia di attivazione. La nucleazione eterogenea è anche alla base della crescita epitassiale (crescita su superfici di monocristalli, vedi Sez. 5.2.3.4).

Esaminiamo le caratteristiche della nucleazione eterogenea studiando il caso della nucleazione di una fase β su una superficie di un bordo di grano, che consideriamo per semplicità planare (grano grosso).

In questo caso il nucleo avrà una forma lenticolare caratterizzata da un angolo di contatto ϑ che dipende dal bilanciamento delle tensioni interfaciali (si ricordi che le tensioni interfaciali sono descritte da vettori paralleli all'interfaccia). La condizione di equilibrio fornisce:

$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2\gamma_{\alpha\beta} \cos \vartheta \quad (7.1.15)$$

Per valutare la variazione di energia libera conseguente alla formazione del nucleo avente raggio di curvatura r , dovremo prendere in considerazione i seguenti termini (trascurando sempre il termine di strain):

$$\Delta G_r^{etero} = \Delta G_{Vol} + \Delta G_{Surf} = V \Delta G_v + A_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} + A_{\alpha\alpha} \gamma_{\alpha\alpha} \quad (7.1.16)$$

dove: V è il volume della lente, $A_{\alpha\beta}$ è l'area della nuova interfaccia $\alpha | \beta$ ed $A_{\alpha\alpha}$ è l'area della interfaccia $\alpha | \alpha$ che è stata rimpiazzata.

Rispetto al caso della nucleazione omogenea abbiamo un termine negativo in più dovuto alla distruzione di una parte dell'interfaccia $\alpha | \alpha$ quindi la nucleazione eterogenea risulta favorita.

Per paragonare quantitativamente il ΔG_r^{etero} con il corrispondente ΔG_r^{omo} dobbiamo valutare V , $A_{\alpha\alpha}$ e $A_{\alpha\beta}$. Essi dipenderanno dal valore dell'angolo di contatto e, dopo alcune considerazioni di carattere geometrico che tralasciamo, si giunge alla seguente relazione fondamentale:

$$\Delta G_r^{etero} = \Delta G_r^{omo} \cdot S(\vartheta) \quad \text{con: } S(\vartheta) = \frac{(2 + \cos \vartheta)(1 - \cos \vartheta)^2}{2} \quad (7.1.17)$$

La cosa importante è che per un valore dell'angolo di contatto ϑ (cioè delle proprietà interfaciali tra le due fasi) lo *shape factor*, $S(\vartheta)$, è costante, per cui facendo la derivata di ΔG_r^{etero} rispetto al raggio di curvatura r si trova che il valore del raggio critico non cambia rispetto alla nucleazione omogenea.

$$r_c = \frac{-2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_v} \quad (7.1.18)$$

mentre il valore dell'energia libera al raggio critico (cioè la barriera di attivazione alla nucleazione) viene scalata per lo *shape factor*:

$$\Delta G_{etero}^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{\Delta G_v^2} \cdot S(\vartheta) = \Delta G_{omo}^* \cdot S(\vartheta) \quad (7.1.19)$$

cioè si ottiene il risultato schematizzato nella seguente figura.

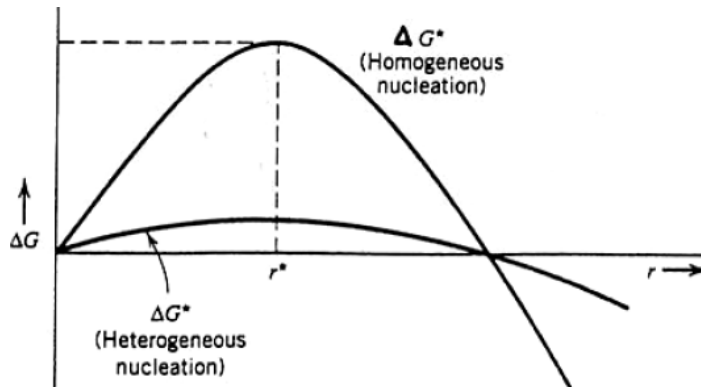


Figura 7.1.7: Confronto tra l'energia libera di Gibbs nel caso di nucleazione omogenea e eterogenea.

È interessante quindi vedere che valori assuma questo *shape factor* per i diversi valori di angolo di contatto. Si può dimostrare che: $S(\vartheta)$ è pari al rapporto tra il volume della lente

ϑ	$S(\vartheta)$	
90°	1	
60°	0,32	
30°	$2,6 \cdot 10^{-2}$	
11°	$5,03 \cdot 10^{-4}$	← Silicio
10°	$1,4 \cdot 10^{-5}$	

Tabella 7.1.1: *Shape factor* al variare dell'angolo di bagnabilità.

e quello della sfera avente uguale raggio di curvatura. Si vede allora che minore è l'angolo di contatto (cioè maggiore è la bagnabilità di β su α), maggiore è il guadagno in energia di attivazione che si ottiene per la nucleazione eterogenea.

Questo discorso può essere generalizzato: il valore del raggio critico non cambia a seconda della localizzazione del sito di nucleazione (dislocazione, bordo di grano, superficie...), ma quello che cambia è la barriera di potenziale che viene riscalata in maniera inversamente proporzionale al volume del nucleo generato. Per cui su una superficie esterna, in cui si forma una metà della lente formata su un bordo di grano, si avrà un valore di *shape factor* che (a parità di ϑ) è la metà.

Similmente su una giunzione tripla tra bordi di grano, il volume è inferiore di quello presente alla superficie del bordo, per cui questo sarà il sito preferenziale di nucleazione.

7.1.3 Cinetica di nucleazione e crescita

Abbiamo visto che per trasformare una fase in un'altra è necessario passare attraverso la formazione di nuclei della nuova fase, superando una barriera di attivazione, di cui abbiamo dato una formulazione sia nel caso della nucleazione omogenea (rara) che in quella eterogenea (più comune). Se guardiamo ora agli aspetti cinetici della trasformazione possiamo individuare due stadi consecutivi:

1. stadio: formazione dei nuclei critici;
2. stadio: accrescimento e coalescenza dei medesimi per fornire la nuova fase finale.

Per ognuno di questi due stadi possiamo definire la corrispondente velocità. Nel primo stadio risulterà che la velocità con cui si formano i nuclei critici sarà proporzionale alla probabilità della loro esistenza, che abbiamo visto essere legata alla relazione:

$$v_1 = C \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad \text{abbiamo visto che vale anche: } \Delta G^* \propto \frac{c_2}{\Delta T^2} \quad (7.1.20)$$

per cui per grandi valori di sottoraffreddamento la velocità con cui si formano i nuclei critici aumenta rapidamente, cioè si formano numerosi nuclei critici nell'unità di tempo. La

funzione:

$$\exp\left(-\frac{C'}{(T_c - T)k_B T}\right) \quad (7.1.21)$$

crebbe al diminuire di T fino a $T = 0,33 T_c$ per poi decrescere di nuovo (vedi Fig. 7.1.8).

Una volta creati, tali nuclei critici possono evolvere ingrandendosi. In questo stadio la velocità di accrescimento è limitata dal meccanismo con cui arrivano atomi alla superficie del nucleo per farlo accrescere. A seconda dei casi (nuclei in un gas, in un liquido o in un solido) cambierà il meccanismo del processo diffusivo, ma in ogni caso esso sarà un processo attivato termicamente, cioè favorito alle alte temperature. Ad esempio, se il fatto limitante è la crescita e la diffusione nella matrice, allora l'andamento del coefficiente di diffusione D con la temperatura seguirà la solita legge di Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \quad (7.1.22)$$

per cui la velocità del 2° stadio sarà proporzionale a:

$$v_2 = C'' \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \quad (7.1.23)$$

Dal momento che la barriera di attivazione alla diffusione E_D è indipendente dalla temperatura, allora v_2 fornisce un grafico esponenzialmente decrescente con il diminuire della temperatura.

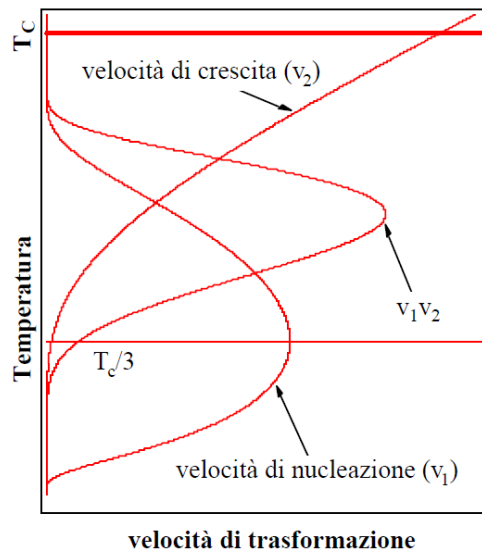


Figura 7.1.8: Andamento delle velocità in funzione della temperatura.

Si può definire allora la velocità del processo globale di trasformazione (nucleazione e crescita) che sarà dato dal prodotto delle velocità dei due stadi per cui:

$$V = v_1 v_2 = C''' \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (7.1.24)$$

Il grafico della velocità di trasformazione globale avrà un massimo per una temperatura T di compromesso tra due opposte tendenze: a bassi sottoraffreddamenti (alta T) il processo sarà limitato dalla formazione dei nuclei critici, mentre ad alti sottoraffreddamenti (basse T) il processo sarà limitato dalla diffusione.

Avendo la curva della velocità di trasformazione globale un massimo, potremo avere la stessa velocità di trasformazione a due differenti temperature T_1 e T_2 , però la microstruttura delle due crescite sarà molto diversa. Infatti ad alta temperatura avremo una nuova fase con grana molto grossa (bassa velocità di formazione di nuclei critici ma alta velocità di accrescimento), mentre a bassa temperatura avremo una grana molto sottile (alta velocità di formazione di nuclei critici ma bassa velocità di accrescimento).

Per ottenere da un fuso la formazione di cristalli macroscopici (cristalli singoli) si opera a bassi valori di sottoraffreddamento con un processo di raffreddamento lento, in modo che sia dato ai nuclei il tempo necessario di accrescersi (controllo termodinamico).

È possibile la solidificazione di un fuso senza nucleazione, per la formazione di sistemi amorfi, raffreddando il fuso con una velocità superiore a quella necessaria alla formazione dei nuclei e del loro accrescimento (cioè la velocità critica di raffreddamento): queste ultime sono fasi necessarie per solidificare un liquido mantenendo la sua struttura disordinata. Un altro metodo per ottenere sistemi amorfi è quello di aumentare la viscosità del fuso: così facendo verrà ridotto il coefficiente di diffusione che è inversamente proporzionale alla viscosità.

7.2 *Processi Bulk*

Descriveremo brevemente i processi che hanno portato alla definizione del *Mono-Like-Casting* col quale si può ottenere un bulk quasi-monocristallino.

I forni utilizzati per i processi descritti in seguito sono quelli tipici dei processi DS con alcune differenziazioni sia strutturali che di processo che andremo a vedere in seguito.

7.2.1 *DS, Direction Solidification:*

Analizziamo in primis le modalità operative di un processo tradizionale DS, composto dalle seguenti fasi:

1. riscaldamento;
2. fusione del materiale di carica;
3. imposizione di un gradiente termico nel bagno;
4. solidificazione direzionale;
5. raffreddamento controllato;
6. raffreddamento libero.

Riportate in Fig. 7.2.1.

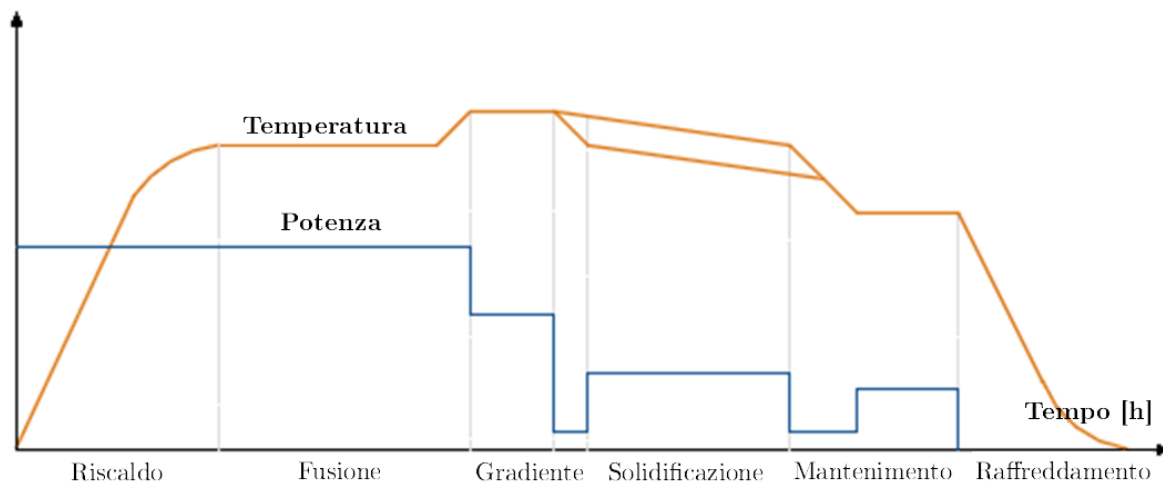


Figura 7.2.1: Ciclo di un tradizionale processo DS.

La fase di riscaldamento avviene immettendo la massima potenza possibile congruamente a fattori come: gradienti elevati di temperatura ed elevate temperature raggiunte sui componenti più sensibili, parametri questi che influenzano la vita del forno stesso. In contrasto con quanto appena detto una più ripida rampa di riscaldamento, cioè una più breve fase di riscaldamento, assicura minori perdite termiche associate.

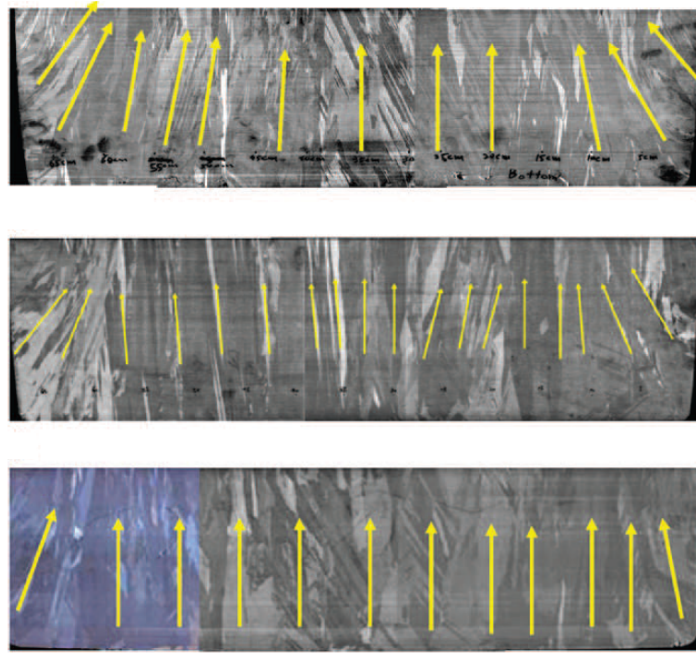


Figura 7.2.2: Struttura colonnare ottenuta per differenti profili del gradiente di temperatura[11].

Per quanto visto nel Cap. 6 il forno *i*DSS rappresenta dunque un notevole vantaggio: infatti la capacità di depositare la potenza riscaldante all'interno delle grafiti attraverso lo sviluppo di correnti indotte permette un più rapido riscaldamento, senza sviluppare rotture da shock termico.

La seconda fase consiste nella fusione vera e propria, durante la quale la velocità di riscaldamento diminuisce fino a giungere in un plateau determinato dall'inizio della fusione: in questa fase la temperatura della carica resterà pressoché costante, corrispondente alla temperatura di fusione del silicio, e l'energia fornita dal sistema riscaldante verrà assorbita dalla carica sotto forma di calore latente di fusione.

Completato il processo di fusione, la temperatura viene ulteriormente innalzata per favorire, diminuendo la viscosità del fluido, i fenomeni convettivi, ottenendo così una migliore omogeneizzazione del fuso, quest'ultima viene mantenuta per un tempo pre-determinato.

Subito dopo inizia la fase più critica dell'intero processo, quella del raffreddamento; esso avviene in modo direzionale cioè si inizia a sottrarre calore attraverso una parete "fredda", la quale viene formata attraverso un opportuno sistema di dissipazione del calore; solitamente questa parete corrisponde al fondo del crogiolo. Questo modo di procedere ci permette di ottenere un gradiente di temperatura nel fuso, preambolo necessario per la solidificazione direzionale.

Inizialmente si avrà una nucleazione eterogenea sul fondo e a seguito un accrescimento competitivo dei grani stessi, la crescita sarà influenzata da fattori come la direzione e modulo del gradiente di temperatura e l'orientazione della direzione di massima crescita del cristallo. Questi aspetti favoriscono la crescita dei cristalli la cui direzione di massima crescita è orientata

con il gradiente di temperatura, a scapito di quelli orientati sfavorevolmente; ricordiamo che l'orientazione da fenomeni nucleativi come quelli presi in esame risulta essere casuale. Il sottoraffreddamento del fuso, che determina la velocità di solidificazione, è tale da permettere fenomeni di nucleazione ottenendo così un bulk multi-cristallino formato da grani colonnari lungo la direzione di accrescimento. Le velocità tipiche di solidificazione sono nell'ordine di $0,6 \div 2,5$ cm/h.

In un processo DS si favorisce il movimento dell'interfaccia solido-liquido, per quanto possibile, parallela al fondo del crogiolo. È necessario dunque creare un gradiente termico con componente orizzontale nullo: più precisamente un piccolo gradiente locale orizzontale, con la zona più calda nei pressi delle parti laterali del box di quarzo, è l'ideale in quanto si evita l'accrescimento verso il centro del lingotto dei grani nucleati in modo eterogeneo all'interfaccia quarzo-silicio liquido. Questo migliora la qualità complessiva del lingotto, in quanto si ottengono cristalli di dimensioni notevoli anche in una zona in cui, senza un adeguato controllo, i fenomeni nucleativi sono favoriti.

Terminata la fase di solidificazione la carica viene raffreddata fino a giungere alla temperatura di mantenimento, o *annealing*: si favoriscono così i processi termicamente attivati di diffusione intergranulare e i fenomeni di stress release.

Segue una fase di raffreddamento fino a temperatura ambiente che inizialmente può avvenire in modo controllato, sempre per evitare eccessivi gradienti termici, e in una seconda fase in modo naturale.

7.2.2 *Tecnica -tiles-*

L'evoluzione successiva al processo DS è quella di costruire quello che viene chiamato "tiled" cioè un piastrellato: le "piastrelle" non sono altro che celle monocristalline derivanti dalla produzione standard, quindi con le dimensioni tipiche nel piano ($12,5 \times 12,5$) cm^2 ed altezza, richiesta per specifica, che può variare dai 5 ai 0,5 cm.

Le celle monocristalline prodotte con tecniche Cz o FZ, vengono affiancate le une alle altre con la medesima orientazione cristallografica (cioè con direzione [100] perpendicolarmente al piano). In seguito le celle vengono unite assieme da un legame fisico ottenuto attraverso tecniche come: saldatura laser, saldatura con elettrodi o anche con il collegamento attraverso uno strato di silicio amorfo ottenuto per deposizione epitassiale (lucidato per riportare la struttura cristallina in superficie). Il piastrellato assume così la adeguata capacità di manipolabilità meccanica: ma prima di essere posto sul fondo del crogiolo, il piastrellato passa attraverso un bagno di idrossido di sodio e alcool per eliminare lo strato di ossido superficiale.

Una volta posto nel crogiolo si procede alla carica del silicio feedstock: la conduzione del processo viene eseguita con una fusione che deve essere direzionata, cioè la fusione deve iniziare dall'alto mentre il fondo del crogiolo deve essere raffreddato per mantenere il seme allo stato solido. Nelle ultime fasi di fusione, le condizioni devono avvenire in uno stato molto prossimo alla condizione di equilibrio termico con velocità di riscaldamento dell'ordine dello $0,5^\circ C$ /minuto o anche meno.

È opportuno controllare l'altezza dell'interfaccia solido-liquido ad intervalli regolari di tempo, difatti questo parametro risulta fondamentale per la riuscita del processo.

Una parte del -tiles- deve essere portata a fusione garantendo l'attivazione della superficie per l'accrescimento cristallino in fase di solidificazione, ma preservandone l'esistenza.

La solidificazione avviene subito dopo il raggiungimento dell'altezza dell'interfaccia prefissata; il processo è analogo a quanto visto per il DS, la velocità di solidificazione deve essere opportunamente pianificata ed è, come già visto, legata al valore di sottoraffreddamento. Nelle migliori delle ipotesi, con sottoraffreddamenti quasi nulli (e quindi velocità basse) otterremo al più una crescita concorrenziale tra cristalli che avranno le stesse dimensioni di partenza. Se teniamo conto che la nucleazione eterogenea è favorita nelle zone di giunzione tra le celle e non è mai nulla per motivi statistici e fattori locali, capiamo perché ottenere cristalli di dimensione pari alle celle di partenza è una visione ottimistica del problema.

7.2.3 *Mono-Like-Casting*

Il *Mono-Like-Casting* è un processo in bulk con cui si ottiene un lingotto quasi-monocristallino, cioè un lingotto composto prevalentemente da un monocristallo e una frazione multi-cristallina.

Il processo prevede l'utilizzo di un monocristallo utilizzato come seme in sostituzione del -tiles- visto precedentemente. Per ottenere un buon valore della frazione monocristallina è indispensabile avere a disposizione un seme monocristallino dalle dimensioni sul piano paragonabili a quelle del fondo del crogiolo.

Si pone, dunque, il problema di approvvigionamento di un seme monocristallino avente dimensioni adatte ai crogioli di produzione industriale. Se consideriamo le dimensioni del fondo del crogiolo preso in esame, cioè un piano quadrato con lato pari a 440 mm, e le dimensioni massime di un monocristallo ottenuto per Cz che si aggirano attorno al valore di 400 mm di diametro, risulta evidente che il seme, soprattutto negli angoli, non coprirà la superficie del crogiolo, ed è perciò necessario creare un seme delle adeguate dimensioni.

Questo può essere fatto: implementando un processo ad hoc, è possibile infatti far accrescere le dimensioni sul piano di un monocristallo in un processo bulk progettando un opportuno profilo termico che devia da quello classico di un processo DS.

In questo stage un seme Cz (preferibilmente non drogato) viene posto nel fondo: il processo di riscaldamento e fusione deve essere eseguito, anche qui, in modo da preservare il seme, sciogliendo comunque uno strato superficiale per l'attivazione. Nella fase di solidificazione il vettore gradiente termico non deve più essere rigorosamente verticale, ma deve avere anche una componente orizzontale, quest'ultima crescente man mano che ci avviciniamo alle pareti del crogiolo. Questo permette al seme di avere una componente di crescita nel piano ed espandere le proprie dimensioni avvicinandosi progressivamente alle pareti del crogiolo.

È importante notare che la velocità di solidificazione di paragone tecnico cioè quella verticale, deve essere opportunamente ridotta anche rispetto allo stage successivo, ossia quello relativo al vero e proprio processo di *Mono-Like-Casting*. Difatti la velocità verticale ai bordi

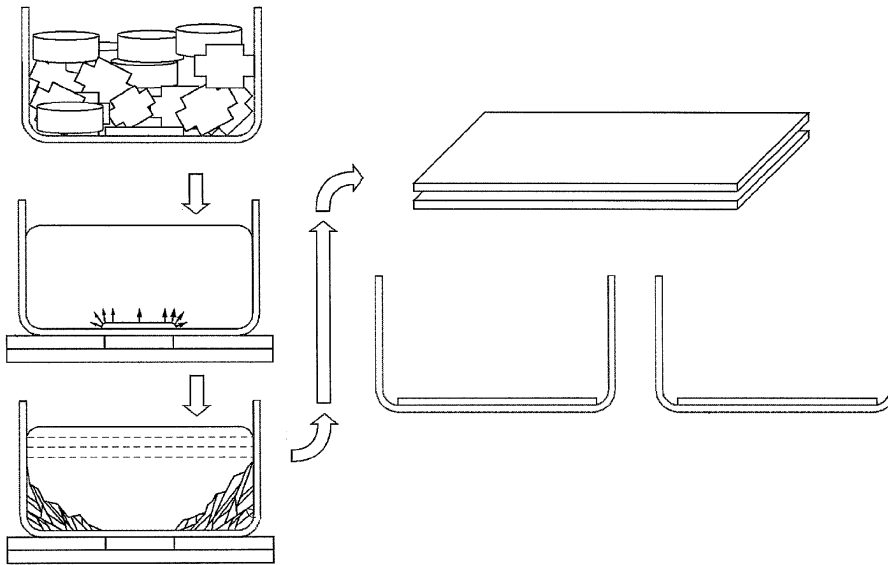


Figura 7.2.3: Stage 1: Creazione del seme monocristallino delle dimensioni opportune [22].

del crogiolo sarà una componente della velocità di cristallizzazione, la quale a sua volta dovrà essere inferiore perché non più parallela alla direzione di massima crescita, cioè quella [100].

Procedendo in questo modo, ad una certa altezza (che diminuirà all'aumentare della componente orizzontale di cristallizzazione) otterremo un seme che avrà dimensioni paragonabili a quelle del fondo del crogiolo. Tagliando un opportuna sezione a questa altezza, lungo piani paralleli a quello del fondo del crogiolo, otterremo un seme monocristallino utilizzabile per il processo *Mono-Like-Casting* con direzione di massima crescita alineata con la verticale.

Per quanto riguarda il processo di *Mono-Like-Casting*, la rampa di riscaldamento rimane sostanzialmente identica, ma un'accortezza viene posta per evitare le condizioni di fusione anche solo locale del seme. Inoltre, la rampa si interrompe anticipatamente in favore di una nuova fase che chiameremo fusione direzionata. Abbiamo, difatti, la necessità di creare già in questa fase il gradiente termico, il riscaldamento infatti deve avvenire "dall'alto", mentre un opportuno raffreddamento deve essere esercitato dal basso per evitare la fusione del seme monocristallino precedentemente posto nel fondo. La fase di fusione sarà dunque incompleta e temporalmente più lunga rispetto a un processo DS, poiché verso la fine di questa fase le condizioni devono essere molto vicine alla condizione di equilibrio termico con velocità di riscaldamento dell'ordine dello $0,5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ o anche meno.

Giunti a questo punto, la fase successiva che spetterebbe alla omogeneizzazione diventa particolarmente insidiosa: essa dovrebbe essere eseguita mantenendo un equilibrio termico-dinamico per un certo periodo di tempo (si opera con precisioni dell'ordine dello $0,1^{\circ}\text{C}$). Dando per assodato che il controllo sia possibile, in questo periodo di tempo il sistema assorbirà calore dall'alto cedendolo dal basso quindi rappresentando una perdita di efficienza energetica del processo. I moti di rimescolamento sono dipendenti dalla differenza di temperatura (e quindi di densità) e dalla viscosità del liquido. A parità di gradiente termico tra la fase di

omogeneizzazione con ciclo DS e ciclo *Mono-Like-Casting*, la viscosità del fluido sarà maggiore per quest'ultimo perché verrà condotta a temperatura inferiore, rendendo più difficile raggiungere una buona omogeneizzazione chimica. Per limitare il tempo di omogeneizzazione (e quindi anche le perdite di energia e quindi di efficienza), una buona soluzione si potrebbe individuare (permessa dal sistema *iDSS*) l'utilizzo delle forze nascenti da fenomeni di stirring magnetico. Si ricordi però che l'aumento dei moti convettivi facilita l'omogeneizzazione chimica ma anche quella termica per cui bisognerà prestare attenzione a non fondere il seme cristallino. Per questa serie di motivi, a livello industriale, la fase di omogeneizzazione del fuso viene soppressa.

Durante la fase di accrescimento le velocità di solidificazione sono stimabili in un intorno di 14÷21 mm/h: per questo studio di fattibilità si procede con velocità conservative di 14 mm/h. La velocità minore dovrebbe permettere un livello di frazione monocristallina superiore, pertanto diviene doveroso valutare in futuro l'economicità del processo legato alla sua velocità e la qualità del lingotto ottenuto in termini di efficienza ma, soprattutto, di valore aggiunto.

Anche qui il fronte di solidificazione deve essere mantenuto piano, inoltre è importante impedire fenomeni nucleativi nei pressi del crogiolo; quest'ultimo è difficilmente raggiungibile, quindi si opera in modo da evitare che i cristalli nucleati accrescano verso l'interno del lingotto, in quanto la qualità del lingotto sarà legata anche alla frazione monocristallina ottenuta. Questo è possibile creando, nei pressi del box di quarzo, un gradiente di temperatura con una piccola componente orizzontale con la zona più calda all'interfaccia.

È sempre presente la fase di *annealing*, che favorisce i fenomeni di rilascio delle tensioni della massa solida, aumentando la qualità del lingotto finale.

Infine, un raffreddamento controllato è ancora necessario per poi evolvere nella fase di raffreddamento naturale fino a raggiungere la temperatura ambiente. Queste fasi sono riportate in Fig. 7.2.5.

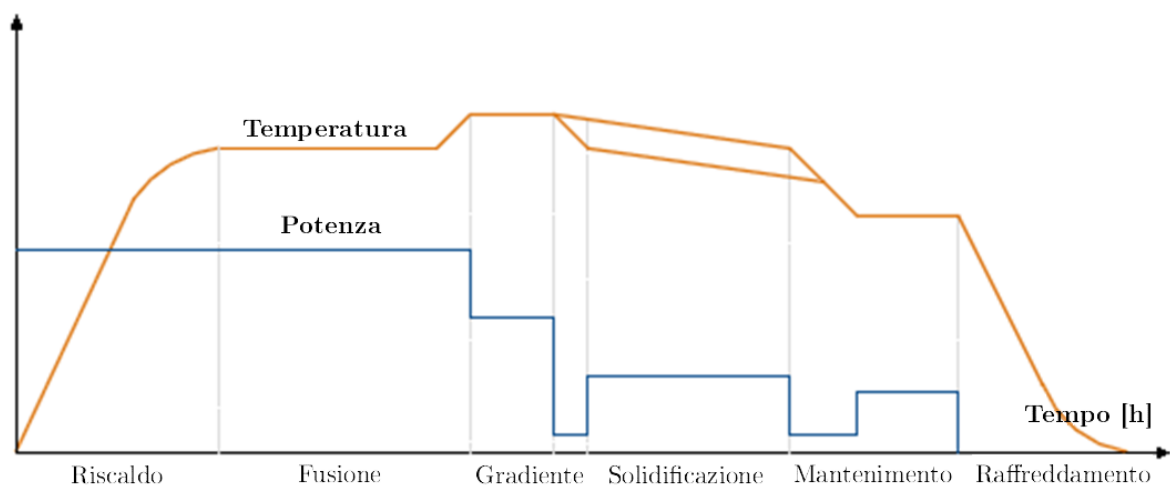


Figura 7.2.4: Ciclo di un tradizionale processo DS.

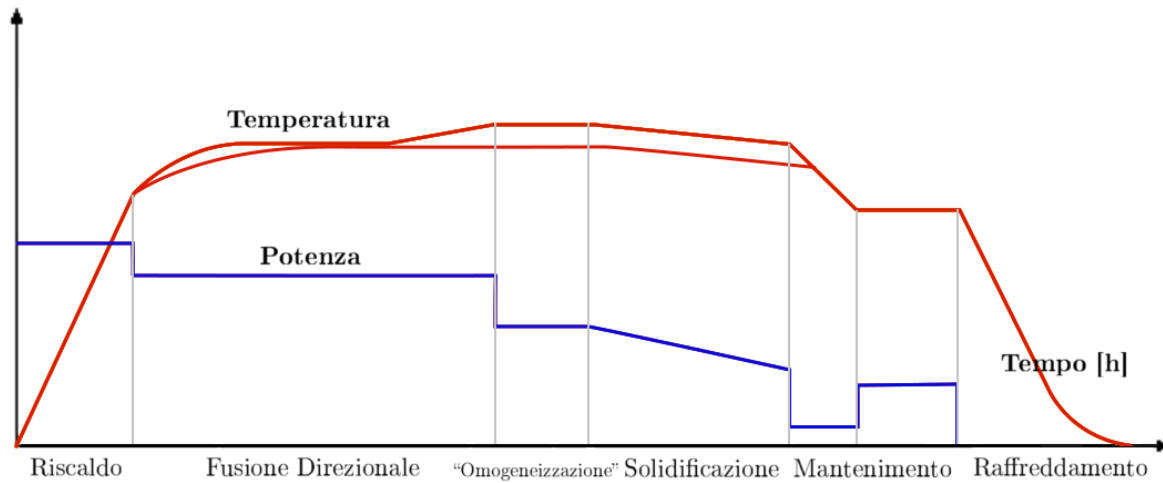


Figura 7.2.5: Ciclo di processo *Mono-Like-Casting*.

A livello industriale, per motivi di economicità del processo, si sta valutando la possibilità di riutilizzo del seme, i primi dati dimostrano che a causa dello stress termico a cui è sottoposto il seme perde di efficacia: difatti l'aumento del numero di dislocazioni favorisce la nucleazione eterogenea.

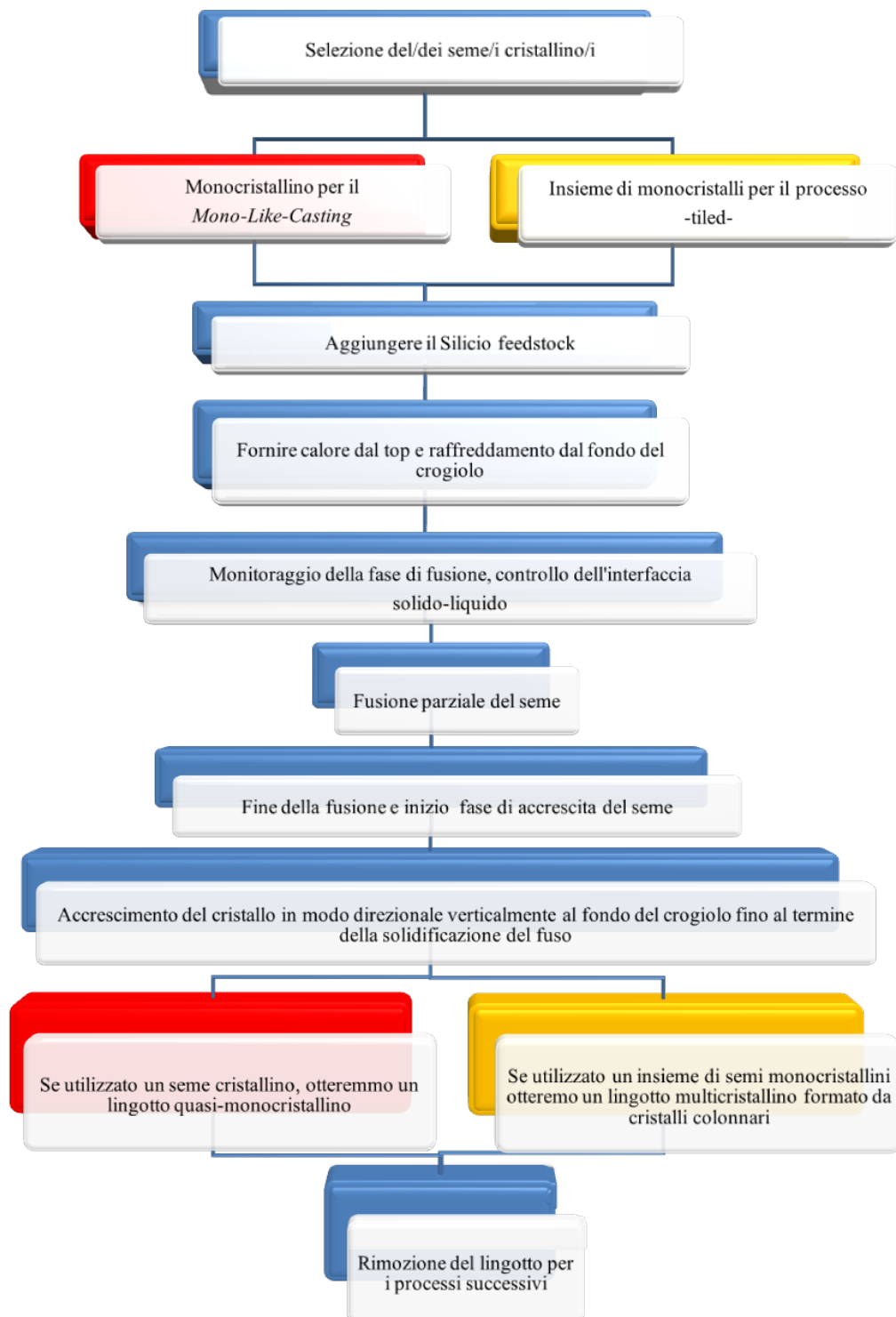


Figura 7.2.6: Sequenza operativa.

7.3 Stato dell'arte: *Mono-Like-Casting*

Questo tipo di processo dovrebbe unire i vantaggi dei bassi costi e l'elevato quantitativo di materiale processato tipici della produzione di silicio multicristallino e l'efficienza di conversione energetica di una cella monocristalla. È evidente come sia necessario, per i produttori di wafer di silicio per il settore fotovoltaico che vogliono rimanere competitivi sul mercato, investire in ricerca.

Difatti, i produttori di silicio cristallino come JA Solar, Renesola, LDK e Suntech sono solo alcuni tra i principali produttori attivi in questo campo. Sicuramente tra tutti si distingue BP Solar, la prima azienda a sviluppare e a brevettare un processo *Mono-Like-Casting*. La tecnologia sviluppata è stata in seguito acquisita dalla AMG e le celle ottenute attraverso questa tecnica sono denominate Mono2™.

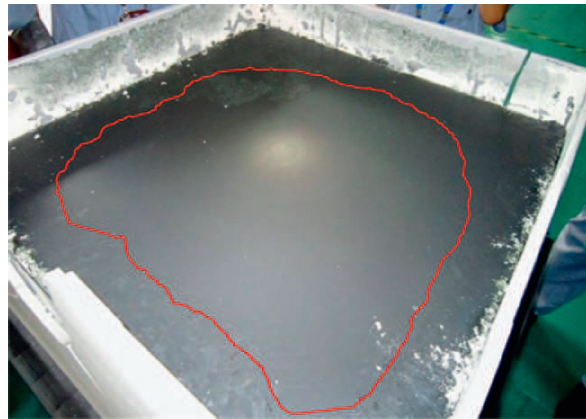


Figura 7.3.1: Lingotto *Mono-Like* prodotto da BP Solar, si evidenzia in rosso la parte monocristallina sulla superficie superiore [12].

Le celle costituite da wafer multi-cristallino raggiungono efficienze medie nell'intervallo di 15,8-16,7%; le celle prodotte da wafer quasi-monocristallino da BP Solar hanno fatto registrare valori di efficienza fino al 19% con valori medi superiori di 1,2-2% rispetto alle celle multicristalline. Alcune aziende in Cina hanno prodotto attraverso tecniche *Mono-Like* ottimi risultati riportando valori di efficienza delle celle solari anche oltre il 18%.

La pratica industriale utilizza, per il contenimento dei costi, una tecnica ibrida tra la tecnica -tiles- e la *Mono-Like*: si utilizza difatti un "piastrellato" composto da 5 semi rettangolari semplicemente accostati tra loro con il lato più lungo. I semi utilizzati provengono dallo stesso lingotto di Cz e vengono riutilizzati per circa 3-5 volte. I forni utilizzati a resistori hanno capacità di 450 kg, in cui la fase di omogeneizzazione non viene eseguita. Per quanto riguarda i risultati di un processo così condotto, questi non sono pervenuti per motivi di segretezza industriale.

CAPITOLO 8

SIMULAZIONE NUMERICA E OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO

Dopo aver costruito il modello, la geometria e gli induttori con i parametri visti nei paragrafi 6.2.2 e 6.2.3, la fase di calcolo prevede due stage: il primo, che consiste nel calcolo in regime stazionario, rappresenta lo stato iniziale per quello successivo, cioè il calcolo in regime transitorio.

Il software, per il calcolo di un processo DS, richiede di definire un blocco cristallino il quale deve avere una mesh mappata rigorosamente rettangolare: è richiesta dunque la presenza di 4 lati di cui uno interfacciale con la fase liquida. È stato costruito tale blocco con dimensioni radiali pari a quelle del crogiolo e di altezza pari a 3,5 cm; come abbiamo visto non esiste un monocristallo di dimensioni planari pari a quelle del crogiolo preso in esame. Anche se prendessimo in considerazione un crogiolo dalle dimensioni più ridotte, il cristallo sarà necessariamente di dimensioni minori per permettere l'alloggiamento meccanico del seme.

La configurazione è comunque da considerarsi valida, infatti, durante il processo di fusione direzionata avremmo che la fase liquida formatasi all'inizio della fusione andrà per effetto gravitazionale nelle zone più basse dove le condizioni termiche locali ne causeranno la ri-solidificazione. Ricordiamo che il silicio solido multi-cristallino ha proprietà termiche simili a quelle del cristallo e quindi confondibili per questo aspetto.

I meccanismi di trasferimento del calore considerati sono:

1. irraggiamento;
2. conduzione;
3. convezione del bagno;
4. convezione del gas nella camera.

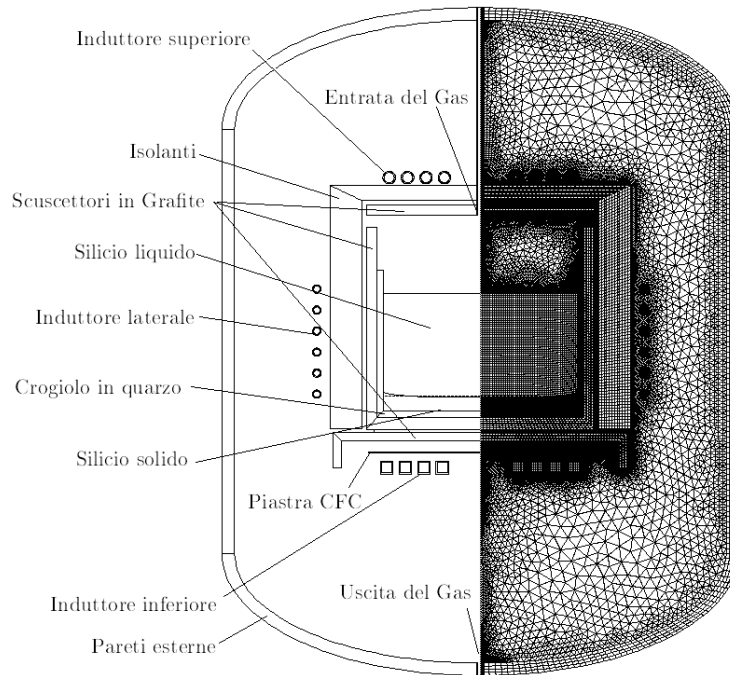


Figura 8.0.1: Modello implementato e mesh.

Originariamente il modello implementava 8 coil (di cui sei laterali) definiti come leading heater: questa identificazione permette di associare queste fonti di calore a delle funzioni obiettivo, come: velocità di crescita, temperatura di un punto e altre.

Per lo stato stazionario è stata definita la funzione obiettivo di crescita 0 mm/h, cioè uno stato di equilibrio termo-dinamico: in questo modo è stato possibile calcolare la potenza necessaria al sistema per mantenere tale stato; l'interfaccia è stata ricalcolata secondo le condizioni locali del campo termico. Non è possibile però risalire alla potenza espressa dal singolo coil, solo definendo 8 blocchi elettricamente conduttivi in modo da poter risolvere il sistema lineare (questa volta di 8 incognite) come nella Sez. 6.3.2.

L'atmosfera del sistema è mantenuta a una pressione costante di 600 mbar; un flusso di Argon pari a 20 l/h viene immesso a una temperatura ambiente (300 K) per poi essere asportato in modo forzato da un apposito sistema di pompaggio. Le pareti del forno hanno un'intercapedine interna per permettere lo scorrere del liquido refrigerante e tale condizione è stata modellizzata ponendo le pareti esterne a una temperatura di 310 K. Allo stesso modo per gli induttori imponiamo per le pareti interne del condotto di rame la condizione di 305 K prevedendo per essi un sistema di asportazione del calore più spinto.

Il software per giungere alla convergenza del problema fa uso dell'algoritmo PID, cioè calcola tre componenti: azione proporzionale, azione integrale e azione derivativa; utilizzati per la correzione allo step di calcolo successivo a cui vengono applicati dei coefficienti K_p , K_i e K_d modificabili dall'utente.

In Fig. 8.0.2 è possibile visualizzare la conformazione dell'interfaccia tra lo stato solido e quello liquido allo stato di equilibrio termico, lateralmente vicino al crogiolo; ribadiamo che

il blocco modellizzato non sarà formato dal seme originale ma da silicio fuso e risolidificato nella zona con struttura microcristallina.

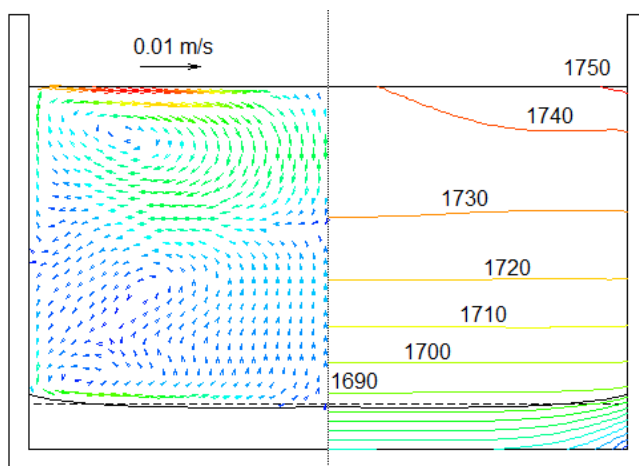


Figura 8.0.2: Interfaccia solido-liquido alla condizione di equilibrio termico.

Questo rappresenta il punto di partenza per il calcolo successivo: l'obiettivo imposto è il raggiungimento della velocità media di cristallizzazione del fronte di solidificazione pari a 14 mm/h dopo 2 ore dall'inizio del processo, velocità che verrà mantenuta costante fino alla fine dello stesso.

Come vediamo in Fig. 8.0.3 l'ottimizzazione permette un controllo della velocità molto buono, ma discorde per un altro aspetto rilevante del processo, cioè la planarità del fronte di solidificazione: per ottimizzare anche quest'aspetto è stato dunque necessario impostare un approccio differente.

Le mappe termiche di un processo così implementato sono riportate in Fig. 8.0.4 dove si vede come la forma dell'interfaccia sia mantenuta nel corso del processo.



Figura 8.0.3: Funzione obiettivo e andamento calcolato, si evidenzia il picco determinato da fattori di inerzia termica del forno.

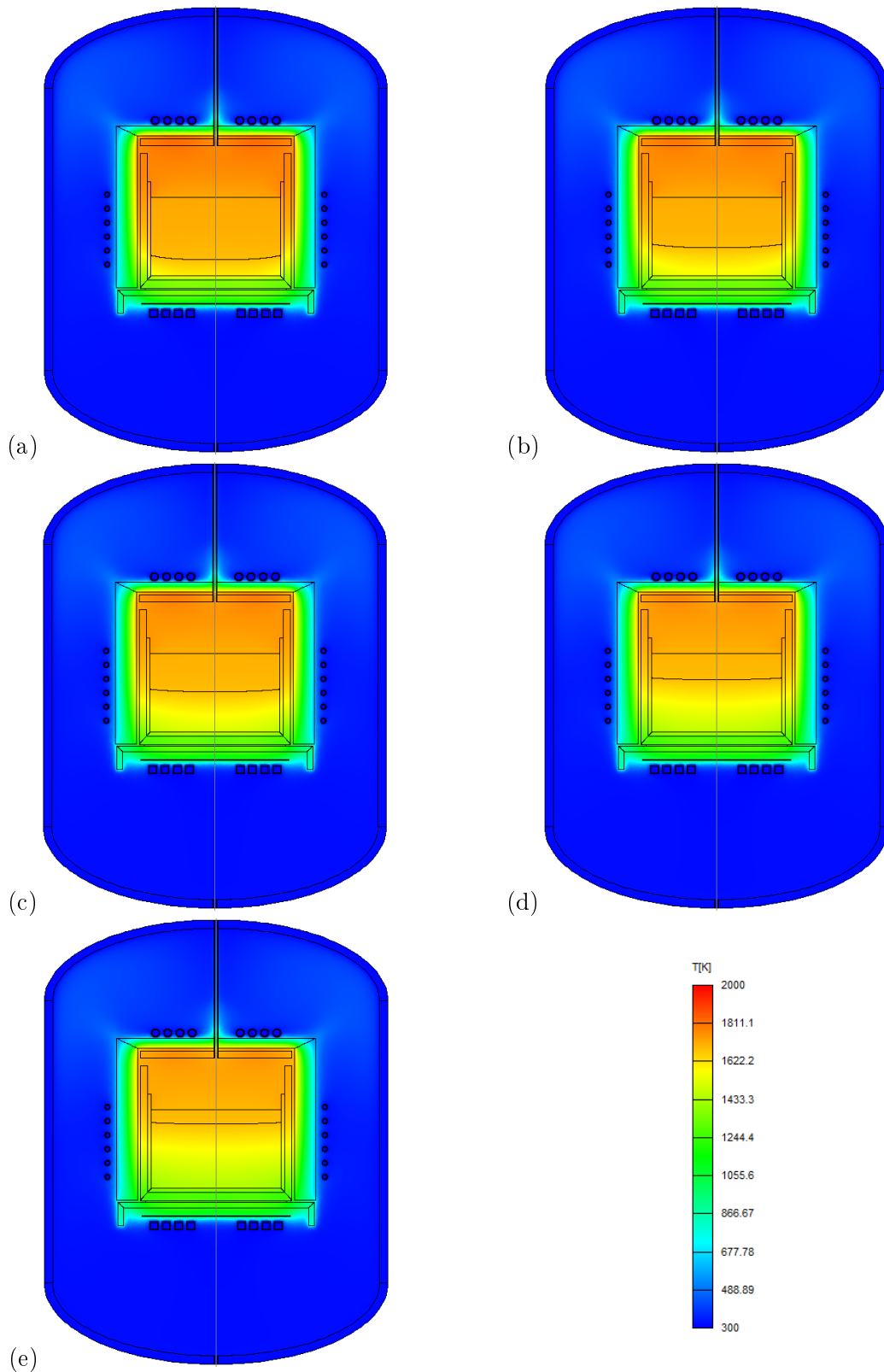


Figura 8.0.4: Processo di solidificazione. Campo termico dopo: (a) 3 ore, (b) 6 ore, (c) 9 ore, (d) 12 ore e (e) 15 ore.

Per l'ottimizzazione del processo è stato utile eliminare gli 8 coil definiti precedentemente: l'inferiore è stato eliminato dal problema elettromagnetico poiché durante la solidificazione esso rimane spento, mentre è stato conservato nel problema termico. L'induttore laterale è stato sostituito da una serie di blocchi in modo da approssimare nel miglior modo la potenza reale imposta dal riscaldamento induttivo in questo modo è possibile implementare nel modello la capacità di gestione della potenza riscaldante che caratterizza l'impianto *i*DSS. La potenza è modulabile nella GUI del solver attraverso la gestione della potenza sui blocchi. Infine, si è mantenuto l'induttore superiore; la sua gestione è affidata al software di calcolo attraverso la definizione di una opportuna funzione obiettivo.

La discretizzazione porta inevitabilmente a un errore, ma grazie alla buona conducibilità della grafite l'errore sulla distribuzione di temperatura si mantiene accettabile, anche in riferimento ad altre approssimazioni del modello (3D→assialsimetrico).

In questo modo è possibile simulare la capacità di deposizione localizzata della potenza riscaldante, e ciò attraverso il controllo degli induttori e della possibilità di porre in corto alcune delle spire dell'induttore laterale in modo sequenziale e variabile nel tempo.

L'approccio utilizzato è quello di arrivare ad un'ottimizzazione ritenuta soddisfacente attraverso un loop di prove, come mostrato di seguito.



Figura 8.0.5: Metodo e loop di correzione.

8.1 Bilancio dei Flussi di Calore

Lo studio e la comprensione delle condizioni di raffreddamento nel bagno è un passaggio necessario per procedere alla fase di ottimizzazione dei parametri di processo, richiede quindi un'attenta analisi. In Fig. 8.1.1 sono riportati schematicamente i flussi termici del forno *i*DSS preso in esame.

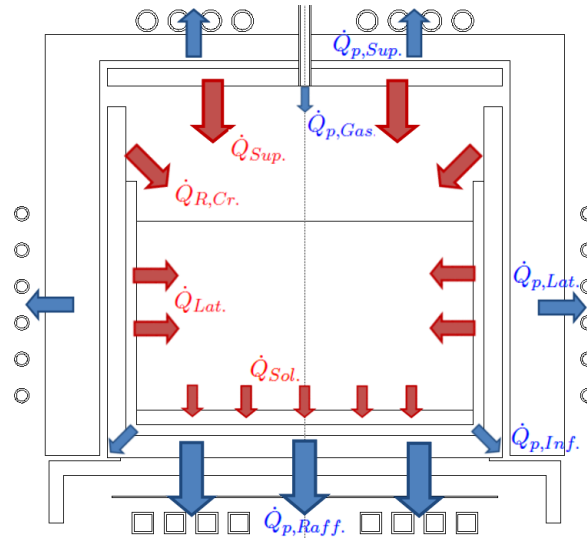


Figura 8.1.1: Schema dei flussi termici in un forno iDSS.

8.1.1 Flussi Positivi

Si considerano flussi positivi quelli che cedono calore al sistema (disegnati in rosso). Tra questi rientrano:

1. il calore fornito attraverso il suscettore superiore, $\dot{Q}_{Sup.}$;
2. il calore fornito per irraggiamento dalla parte non sommersa del crogiolo in quarzo e dal suscettore laterale, $\dot{Q}_{R,Cr.}$;
3. lo scambio energetico, attraverso fenomeni di conduzione e convezione, $\dot{Q}_{Lat.}$;
4. è ovviamente necessario considerare il calore specifico rilasciato dalla carica e il calore latente di solidificazione - stimato per il silicio in 1800 kJ/kg - rilasciato all'interfaccia solido-liquido, $\dot{Q}_{Sol.}$.

8.1.2 Flussi Negativi

Si considerano flussi negativi (in blu) quei flussi che asportano calore dal sistema.

1. Le perdite termiche lungo le pareti isolanti riguardano il calore che viene trasmesso soprattutto per irraggiamento della superficie; un particolare strato riflettente è utilizzato per limitare tale afflusso, inoltre la grafite porosa - materiale che compone le pareti - grazie alla sua ridotta conducibilità termica aumenta la resistenza al fluire del calore, $\dot{Q}_{p,Sup.}$ e $\dot{Q}_{p,Lat.}$.
2. Si evidenzia qui l'importanza, ai fini delle condizioni di solidificazione, del flusso di calore negativo in corrispondenza degli spigoli inferiori del crogiolo. Tale flusso, che chiameremo $\dot{Q}_{p,Inf.}$, ha conseguenze rilevanti sull'andamento del campo termico locale

del bagno e sulla morfologia dell'interfaccia solido/liquido. Vedremo come sia possibile nell'arco del processo limitare quest'effetto che comunque rimane presente all'inizio della fase di solidificazione.

3. Denominiamo con $\dot{Q}_{p,Raff.}$ il flusso di calore smaltito dal sistema di raffreddamento, esso è necessario per creare il gradiente di temperatura ed asportare il calore latente di solidificazione. Il sistema *iDSS* prevede un sistema di raffreddamento che si affida principalmente al meccanismo di scambio termico per irraggiamento: la quantità di calore scambiato sarà dunque fortemente dipendente dalle temperature delle superfici affacciate. Si evidenzia che nel corso del processo di solidificazione il calore sottratto per unità di tempo tenderà a diminuire a causa della diminuzione della temperatura del suscettore inferiore.
4. Infine, il flusso di gas necessario alla pulizia della camera costituisce un aggravio al dispendio energetico complessivo, rappresentato qui come $\dot{Q}_{p,Gas.}$.

8.2 Criterio di ottimizzazione

Come abbiamo più volte accennato, la corretta progettazione del fronte di solidificazione durante il processo è fondamentale per l'ottenimento di un lingotto di buona qualità. Difatti il miglior modo per impedire fenomeni di nucleazione, essendo un processo termicamente attivato, è impostare un forte gradiente lungo la normale all'interfaccia. Inoltre, un maggior gradiente di temperatura permette una migliore purificazione del lingotto durante la solidificazione: infatti con l'aumento della temperatura aumenta la solubilità delle impurità nel fuso, inoltre si favoriscono i moti di convezione che asportano l'accumulo di impurità che si forma nei pressi del fronte.

In quest'ottica, nel processo di solidificazione direzionale nell'impianto *iDSS* lo smaltimento del calore dal sistema di raffreddamento corrisponde al calore fornito dal suscettore superiore, mentre il calore fornito dal suscettore laterale serve a instaurare quella condizione di parete adiabatica attiva, utile a fornire un fronte piano.

Per un processo *Mono-Like-Casting* la qualità del lingotto è legata in modo marcato alla frazione monocristallina ottenuta: è opportuno rivedere dunque la forma dell'interfaccia, per ottenere l'accrescimento del monocristallo anche lungo le direzioni nel piano.

A parità di calore smaltito dal sistema di raffreddamento, il calore positivo necessariamente non potrà più essere fornito solo dal suscettore superiore ma anche da quello laterale. La capacità del sistema *iDSS* di fornire la potenza in modo localizzato viene in questo modo esaltata esprimendo il suo potenziale tecnico.

Un altro obiettivo è mantenere la velocità di solidificazione del processo *Mono-Like-Casting*; per scelta conservativa anche in tutela a variazioni locali è stata scelta di mantenere una velocità media di cristallizzazione di 14 mm/h.

8.3 Ottimizzazione

Come abbiamo visto è necessario attraverso loop di calcolo giungere alla configurazione con il miglior profilo seme-liquido in condizioni di stazionarietà. Come accennato precedentemente la presenza di $\dot{Q}_{p,Inf}$ crea un'anomalia del campo termico all'inizio della fase di solidificazione: per ridurre tali effetti è dunque necessario sopperire con un surplus di potenza riscaldante fornita in prossimità della zona considerata. In quest'ottica sono state eseguite numerose prove di calcolo numerico in cui si evidenzia l'impossibilità di eliminare completamente tale "difettosità" anche fornendo la massima potenza all'induttore laterale, ma comunque è possibile limitarne gli effetti. Il problema sussiste anche nei più tradizionali forni a resistori, dove è minore la possibilità di sopperire localizzando il riscaldamento.

La potenza termica massima fornita dall'induttore laterale simulata con un insieme di blocchi è stata valutata pari al 75% della potenza del generatore che lo alimenta, cioè 37,5 kW. Per gli induttori inferiori e superiori affacciati ai rispettivi suscettori il rendimento è stato stimato in 60%; da notare che durante la fase di solidificazione non è mai richiesta la potenza massima. In condizioni stazionarie dunque, l'induttore laterale fornisce la massima potenza, l'inferiore è spento per creare il massimo gradiente possibile nel bagno mentre il superiore elargisce al sistema la potenza mancante per stabilire l'equilibrio termodinamico.

Imponendo tale configurazione dei flussi positivi la configurazione ottenuta è riportata in Fig. 8.3.1, mentre la forma del fronte di solidificazione è analizzato in Fig. 8.3.2.

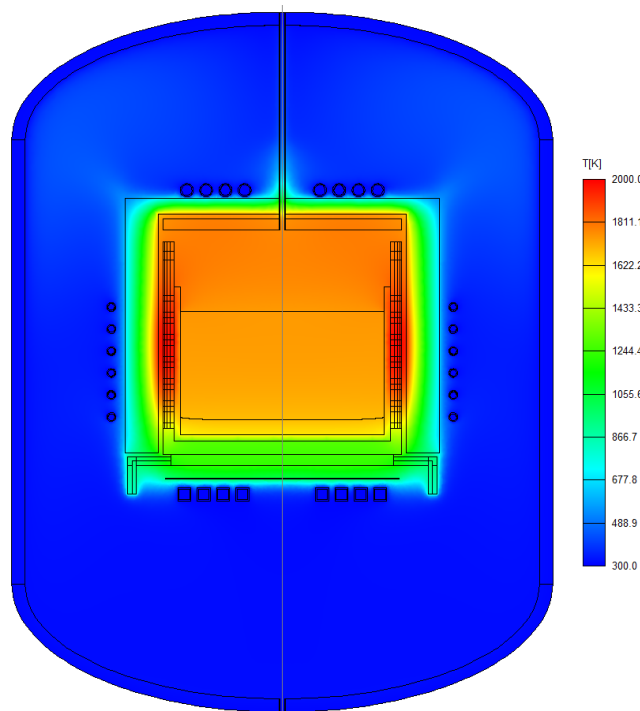


Figura 8.3.1: Mapa termica allo stato stazionario con flussi positivi imposti.

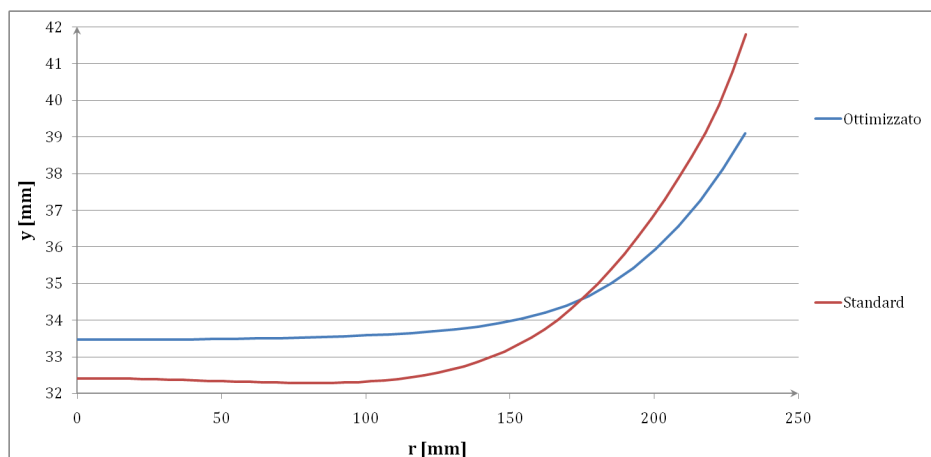


Figura 8.3.2: Forma dell'interfaccia solido-liquido alle condizioni di equilibrio.

8.3.1 Analisi del campo termico.

Dalla osservazione della Fig. 8.3.1 risulta evidente come il sistema isolante composto da un layer riflettente e da pareti in grafite porosa permetta di contenere i flussi termici richiudendo all'interno la zona critica dal punto di vista delle temperature raggiunte.

In Fig. 8.3.3 riportiamo le isoterme: esse si presentano planari nella zona inferiore del bagno mentre assumono la tipica forma a campana avvicinandosi al pelo libero.

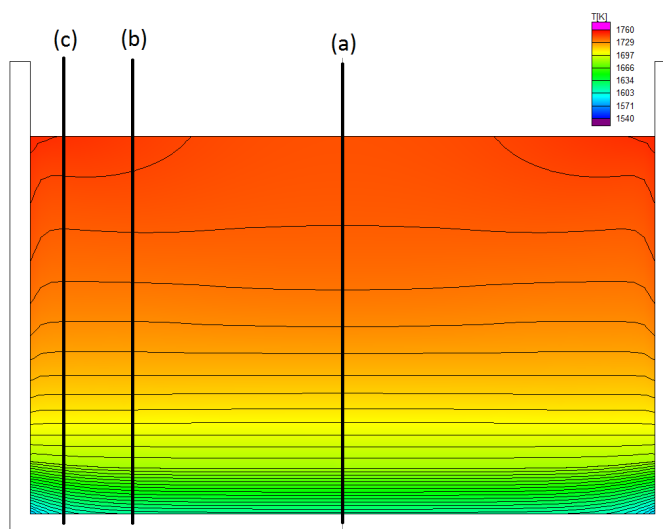


Figura 8.3.3: Mappa termica.

Lungo il pelo libero del bagno sussiste un gradiente di temperatura lungo il raggio, ed il salto termico complessivo è pari a circa 12 K con la zona più calda nei pressi del crogiolo: questa zona è infatti investita da un surplus del flusso di calore. La componente dominante del flusso di calore trasmesso alla superficie del bagno è fornito per irraggiamento dal suscettore superiore, ma parte di tale calore irradia anche il crogiolo. La superficie di questo componente

al di sopra del pelo libero presenta una temperatura superiore a quella del bagno, si instaurano così fenomeni di conduzione e irraggiamento che determinano il surplus accennato prima. Si fa notare che tale aumento non rappresenta un problema almeno nelle fasi iniziali.

L'andamento della temperatura lungo il pelo libero è riportato in Fig. 8.3.4.

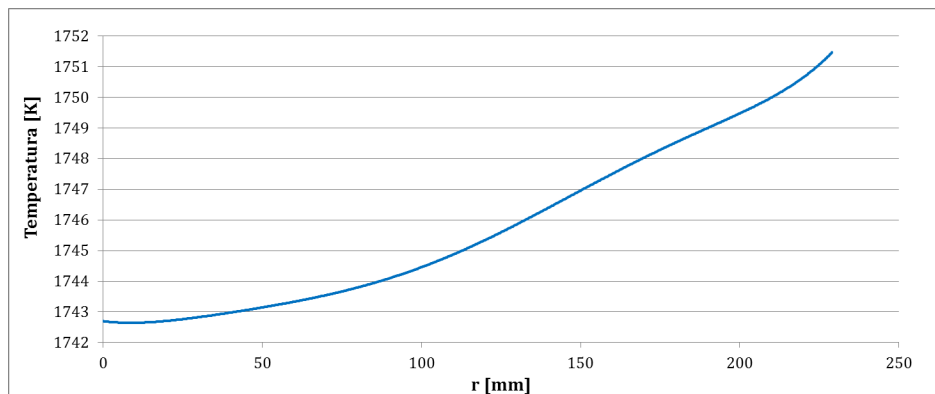


Figura 8.3.4: Profilo di Temperatura in corrispondenza del pelo libero del bagno di silicio.

Per analizzare il gradiente lungo il bagno si è fatto uso di tre path definiti come in Fig. 8.3.3, i risultati sono poi stati diagrammati in funzione dell'altezza in Fig. 8.3.5.

Si evidenzia come sia possibile suddividere in modo ideale il bagno in quattro settori differenti:

1. settore ad elevato gradiente (siamo nel blocco solido), $0 \text{ mm} \leq h \leq 30 \text{ mm}$;
2. settore a gradiente costante, $30 \text{ mm} \leq h \leq 90 \text{ mm}$;
3. settore a gradiente decrescente, $90 \text{ mm} \leq h \leq 210 \text{ mm}$;
4. settore a gradiente laterale crescente, $210 \text{ mm} \leq h \leq 230 \text{ mm}$.

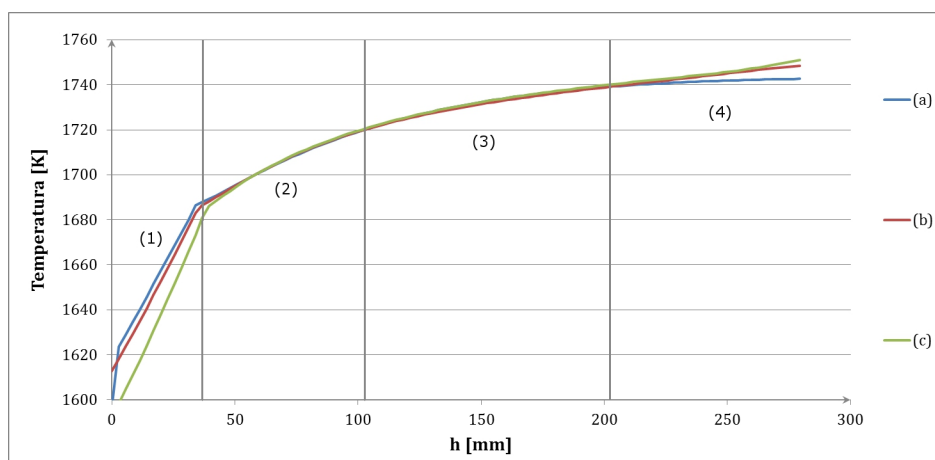


Figura 8.3.5: Andamento della temperatura lungo i path: (a) $r = 0 \text{ mm}$, (b) $r = 180 \text{ mm}$ e (c) $r = 225 \text{ mm}$.

8.3.2 Solidificazione

Il processo ha inizio dalla configurazione, già considerata precedentemente, per raggiungere la conformazione ideale dell'interfaccia il più celermente possibile è opportuno anche in questa fase privilegiare la potenza fornita dall'induttore laterale. Si è mantenuto l'obiettivo di raggiungere la velocità media di cristallizzazione di 14 mm/h dopo 2 ore per mantenerla costante fino alla fine del processo.

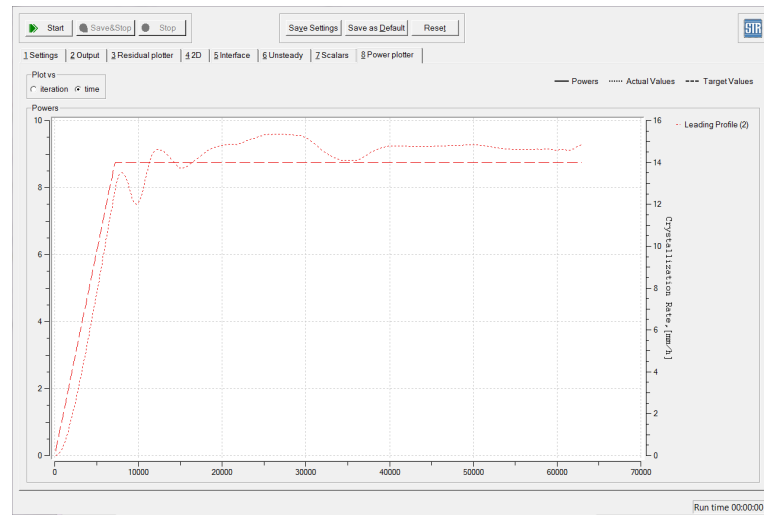


Figura 8.3.6: Velocità di cristallizzazione media calcolata e funzione obiettivo *vs* tempo.

In Fig. 8.3.6 si vede come il controllo manuale di alcune fonti di potenza riscaldante imponga delle condizioni di calcolo più gravose per il risolutore: è però possibile cambiare i coefficienti K dell'algoritmo PID al fine di trovare una risposta più tempestiva del calcolo a discapito della stabilità. Ad ogni modo, la soluzione individuata è da considerarsi inerente alle velocità tipiche di un processo *Mono-Like* e quindi accettabile.

In Fig. 8.3.8 sono riportati l'andamento della potenza termica richiesta dalle spire dell'induttore laterale e la potenza termica richiesta dall'induttore superiore normalizzate per il valore della potenza termica totale fornita al sistema. L'andamento di quest'ultima è riportato in Fig. 8.3.7.

Si noti come sia diminuita la potenza dell'induttore superiore progressivamente fino allo spegnimento: questo non significa che si sia smesso di fornire calore alla carica dal suscettore, infatti esso per fattori inerziali si mantiene a una temperatura superiore a quella del bagno. Per raggiungere la velocità obiettivo è risultato opportuno diminuire anche la potenza termica fornita dall'induttore laterale.

Si noti come sia possibile eliminare, o comunque limitare, il picco di velocità in corrispondenza della transizione tra la fase di accelerazione e di mantenimento della velocità anticipando il momento di incremento della potenza fornita esternamente, ecco giustificata, la presenza del picco della potenza riscaldante totale.

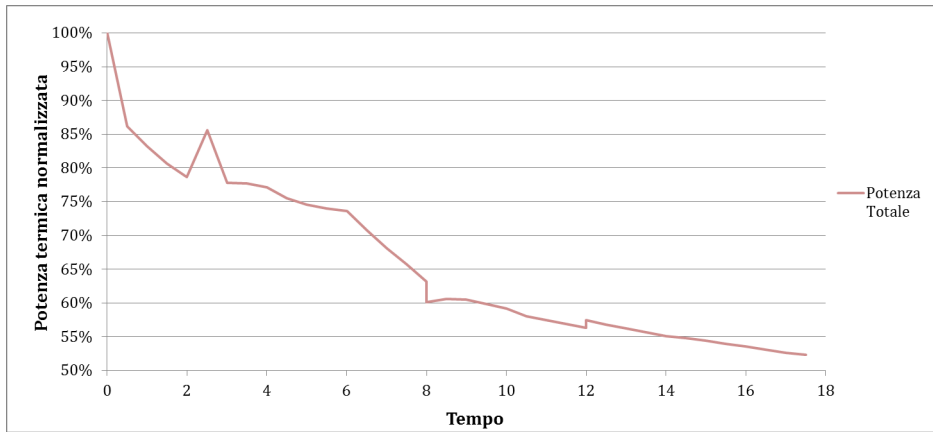


Figura 8.3.7: Andamento Potenza Termica Totale trasmessa al carico.

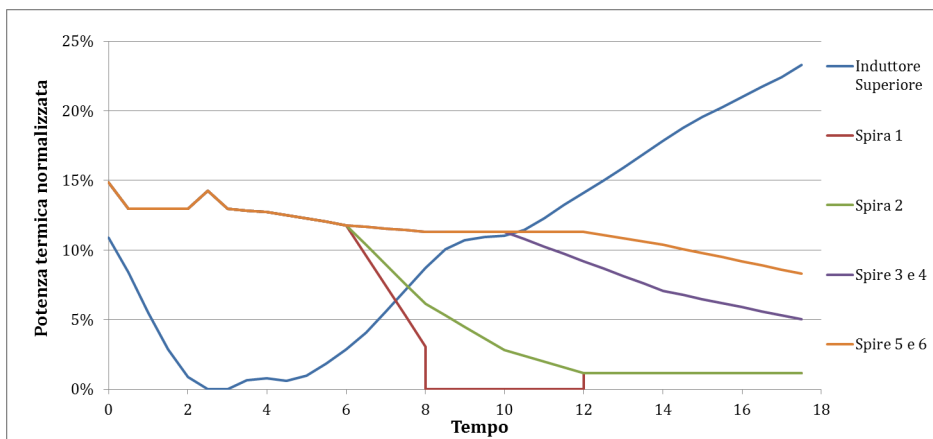


Figura 8.3.8: Andamento Potenza Termica normalizzata dei vari coil e induttore superiore trasmessa al carico (le spire dell'induttore laterale sono numerate in ordine crescente dal basso verso l'alto).

Raggiunta la configurazione dell'interfaccia voluta, è possibile limitare la potenza del suscettore laterale e parzializzare il funzionamento delle diverse spire che compongono l'induttore laterale.

Per semplicità di conduzione è opportuno limitare il numero di accensioni e spegnimenti necessari per porre in corto le spire desiderate, si è pensato quindi di gestire le 6 spire come tre gruppi che possono essere 4 quando a un gruppo non è richiesta potenza.

Si noti che nelle ultime fasi di solidificazione la potenza riscaldante fornita dalle spire 1 e 2 non è strettamente necessaria, il loro funzionamento parziale limita il gradiente termico lungo il raggio diminuendo quindi le tensioni termiche e quindi la concentrazione di dislocazioni nel lingotto.

Il campo termico risultante dalla simulazione così fatta è riportato per intervalli di tempo di tre ore in Fig. 8.3.9.

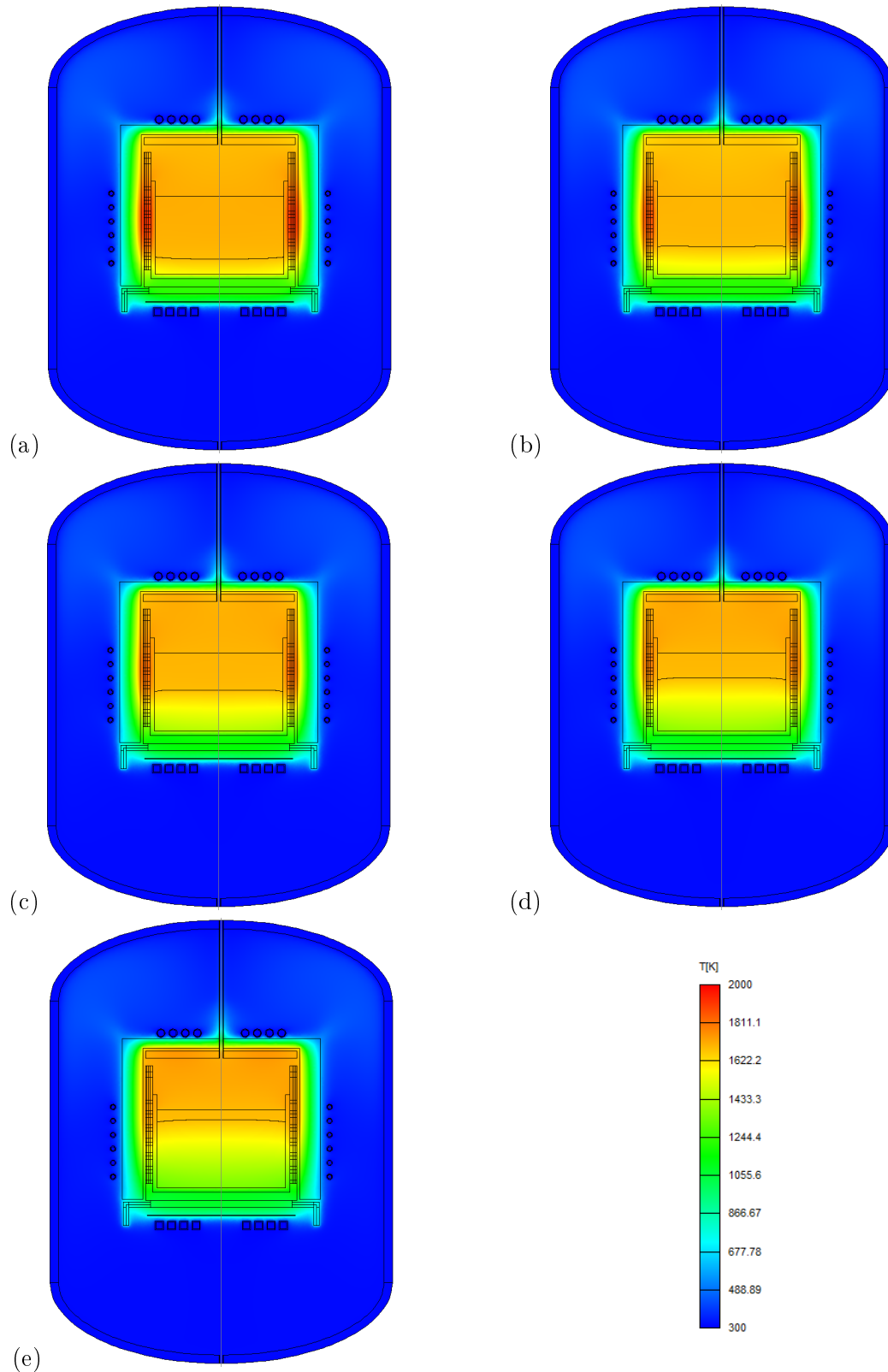


Figura 8.3.9: Processo di solidificazione ottimizzato. Campo termico dopo: (a) 3 ore, (b) 6 ore, (c) 9 ore, (d) 12 ore e (e) 15 ore.

È dunque possibile prevedere la durata della fase di solidificazione in circa 17,5-18 ore con un dispendio di energia termica stimabile in un intorno di 28 kWh/h; considerando un'efficienza media di 75% del sistema di trasmissione e la carica di 120 Kg di silicio è possibile valutare un consumo energetico medio per chilogrammo di silicio processato pari a circa $5,3 \div 5,6$ kWh/Kg.

8.4 Modifiche al sistema *iDSS*

Si sono studiate delle varianti al forno, al fine di ridurre l'anomalia del campo termico nei pressi dell'angolo del crogiolo già ampiamente descritto.

Inizialmente si è pensato di modificare la forma del dissipatore in CFC incrementando la differenza di calore smaltita tra la zona centrale e quella laterale del suscettore inferiore. Per mantenere la funzione di protezione è stata mantenuta una piastra in CFC avvicinandola all'induttore, quest'ultimo raffreddato attraverso un sistema a circolazione forzata del fluido refrigerante. Un'altra piastra in CFC è stata posta al di sopra della precedente, essa non è monolitica ma suddivisa in modo tale da poter porsi in verticale in modo parzializzato a partire dal centro permettendo l'illuminazione della piastra inferiore da parte del suscettore inferiore. Nel modello tale possibilità è stata implementata considerando una piastra con un'apertura centrale delle dimensioni pari a $1/3$ del raggio esterno della piastra stessa, come si vede in Fig. 8.4.1 (a).

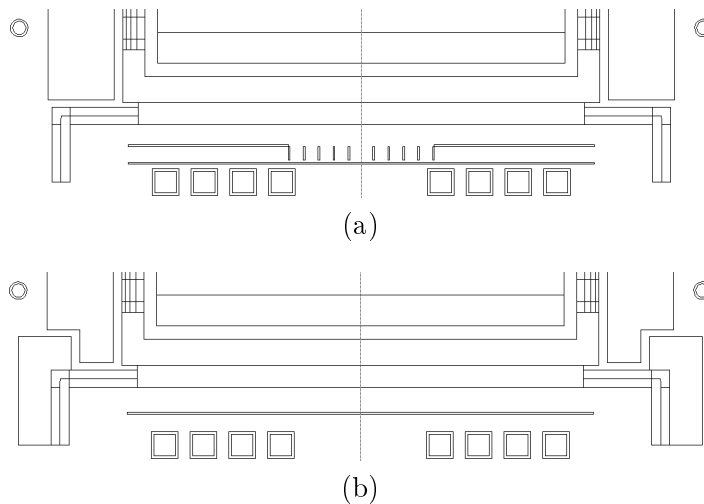


Figura 8.4.1: Modello: (a) ipotetico dissipatore modulabile e (b) nuova geometria dello strato isolato.

In questo modo la zona centrale del suscettore inferiore vedrà una zona più fredda permettendo un miglior scambio termico per irraggiamento rispetto alla zona laterale.

I risultati sono riportati in Fig. 8.4.2, il confronto è stato fatto in condizioni di stazionarietà termodinamica. Si nota un miglioramento lieve della forma dell'interfaccia e inoltre un abbassamento della potenza riscaldante, in quanto la configurazione conferisce un miglior isolamento termico globale, aspetto che risulta positivo in fase di riscaldamento ma non per l'impo-

sizione del gradiente; aspetto questo, che verrà a estinguersi dopo il raggiungimento del fronte ideale, quando il sistema parzializzatore verrà completamente aperto in modo da illuminare nella sua totalità la piastra più adiacente all'induttore.

Nel caso (a) il miglioramento è inferiore a quanto sperato, e la causa è dovuta alla configurazione inferiore: la struttura è formata da un piano in grafite su cui appoggia un piano in quarzo il quale ha una conducibilità nettamente inferiore al materiale sottostante. Tale configurazione è, dal punto di vista termico, anisotropa; la conducibilità termica nel piano sarà superiore a quella lungo lo spessore, riducendo di molto l'effetto di localizzazione della dissipazione del calore nel centro della superficie grafitica.

Questo sistema avrà maggiore efficacia in un forno di dimensioni maggiori; forni a più alta capacità sono costruiti per mantenere la stessa altezza del bagno, con un aumento delle dimensioni lungo il piano. In queste condizioni il cammino del calore lungo il piano è maggiore, ciò rappresenta un aumento della resistenza al flusso di calore, rispetto alla resistenza lungo la verticale.

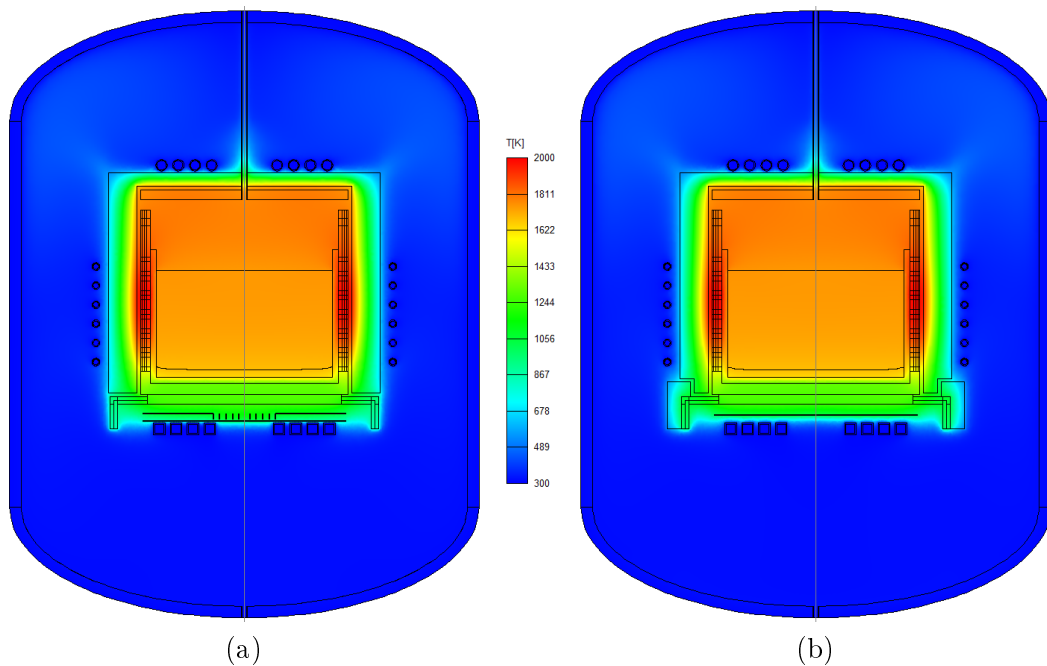


Figura 8.4.2: Mappa termica: (a) dissipatore modificato e (b) isolamento modificato.

Un'altra modifica è stata valutata, cercando di diminuire la quota di calore dispersa dalla zona presa in esame: si è cercato dunque di aumentare la resistenza del movimento del calore identificato con $\dot{Q}_{p,Inf.}$. Per far questo è stato ridisegnato l'impianto isolante ai bordi del piano di sostegno in grafite (vedi Fig. 8.4.3 (b)), questa modifica permette il "riutilizzo" del calore depositato dall'induttore laterale in questa zona amplificata dall'"edge effect".

Si nota in Fig. 8.4.2 (b) un miglioramento rispetto al caso standard, anche in questo caso la configurazione garantisce un miglior isolamento termico; il fronte di solidificazione si avvicina alla zona critica e nonostante ciò la forma del fronte di solidificazione migliora.

Il terzo caso studiato implementa le due soluzioni assieme, le cui mappe termiche sono riportate in Fig. 8.4.3.

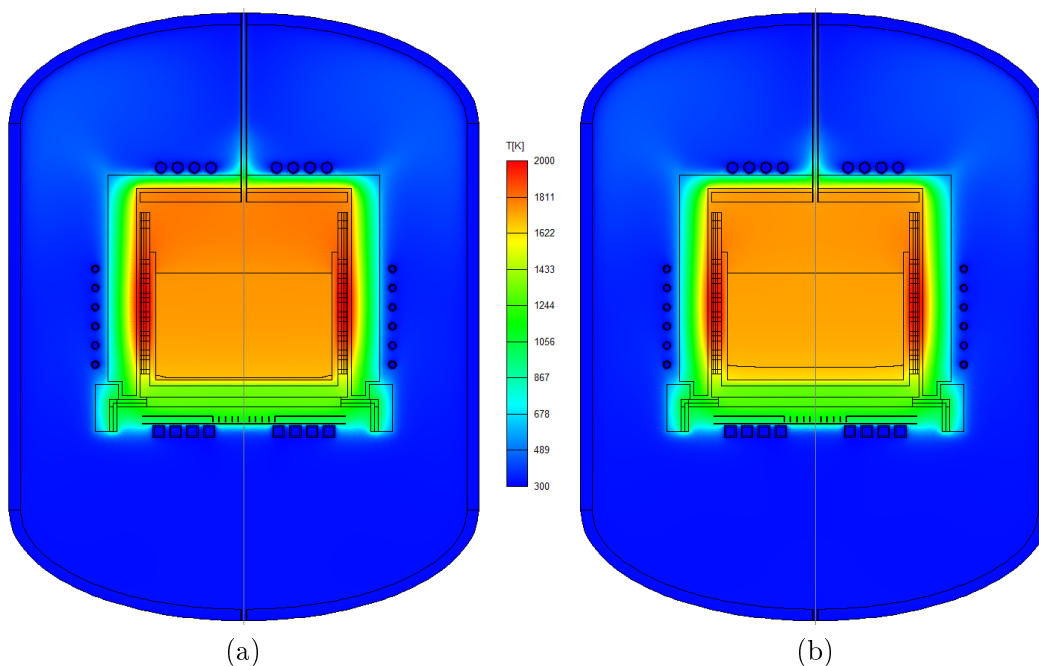


Figura 8.4.3: Mappa termica: (a) combinato, (b) combinato -6% Potenza termica totale.

Per un miglior confronto si è riportata la deflessione delle interfacce per ciascuna configurazione studiata mediamente sovrapponibile a quella originaria, riducendo la potenza riscaldante, sottratta dall'induttore superiore. In questo modo, si è dimostrato come sia possibile - agendo sul valore della potenza riscaldante - la regolazione dell'altezza dell'interfaccia solido/liquido permettendo quindi l'uso di un seme di altezza diversa da quella considerata.

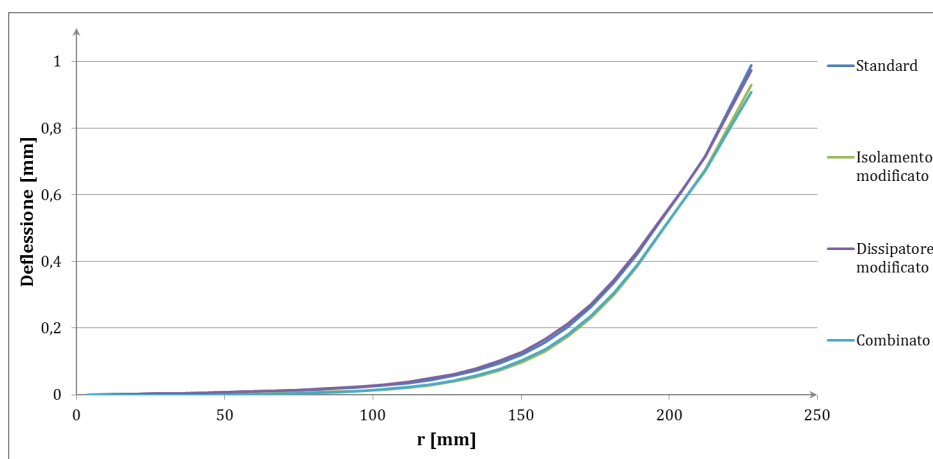


Figura 8.4.4: Forma dell'interfaccia solido-liquido alle condizioni di equilibrio.

Lo studio della fluidodinamica e dei meccanismi di diffusione, tra essi compenetranti, è un aspetto rilevante al fine di migliorare l'efficienza di conversione energetica delle celle ricavate dal lingotto solidificato.

In letteratura esistono numerosi modelli di simulazione per lo studio di processi di solidificazione direzionale dei bagni di silicio che non considerano questo aspetto¹. Difatti, le velocità tipiche relative al fluido sono come vedremo di scarsa intensità, tale da potersi confondere con un sistema stabile dal punto di vista fluidodinamico.

Tuttavia, l'aspetto fluidodinamico assume significativa rilevanza rispetto alla variazione della morfologia all'interfaccia solido/liquido e nella distribuzione delle impurezze nel bagno; inoltre ad una corretta valutazione di esso corrisponde una miglior valutazione dei meccanismi di trasporto del calore. Infatti, in un fluido è possibile l'attivazione dei meccanismi di convezione, i moti di rimescolamento nascenti amplificano l'efficienza di scambio termico; in un modello in cui si valuta la sola conduzione è doveroso aumentare l'efficienza di tale meccanismo ovviamente con un attenta valutazione e calibrazione.

I moti del fluido permettono l'omogeneizzazione del fuso riducendo l'aumento di concentrazione delle impurità che si presenta nei pressi del fronte di solidificazione in spostamento, mantenendo le impurità in sospensione. Questo sfavorisce fenomeni di segregazione, incrementando la qualità del lingotto in formazione. Il sistema *iDSS*, come già visto in Sez. 6.1.3, permette attraverso le forze di Lorentz la "progettazione" dei moti del fluido, cosa questa che comporta nuovi gradi di libertà e nuovi parametri da ottimizzare in funzione dell'obiettivo di migliorare la figura di merito $\$/w_p$.

Tali aspetti sono sempre più apprezzati, sia in campo scientifico che industriale; purtroppo nella relazione di questa tesi non è stato possibile valutare la loro influenza poiché il software utilizzato nell'attuale versione non considera tali fenomeni. Grazie alla relazione allacciata in questi mesi con gli sviluppatori del software è stato possibile ottenere una release Beta in cui

¹Esempio: Franke, 2002.

è possibile valutare tali aspetti, ma la mancanza di un viewer ha impedito la visualizzazione dei risultati. Lascio dunque uno spunto di sviluppo futuro, per chi dopo di me intraprenderà questo percorso di formazione al *LEP*.

9.1 Analisi Fluidodinamica del Bagno di Silicio

Il processo *Mono-Like-Casting* sotto questo aspetto è molto prossimo a un processo DS, i meccanismi di rimescolamento sono principalmente due ed è sufficiente considerare fenomeni di:

1. convezione naturale;
2. convezione termo-capillare.

La formazione di celle di convezione in un liquido è un fenomeno associato all'instabilità di Rayleigh-Bernard (o Marangoni-Bernard quando sia predominante la convezione termo-capillare).

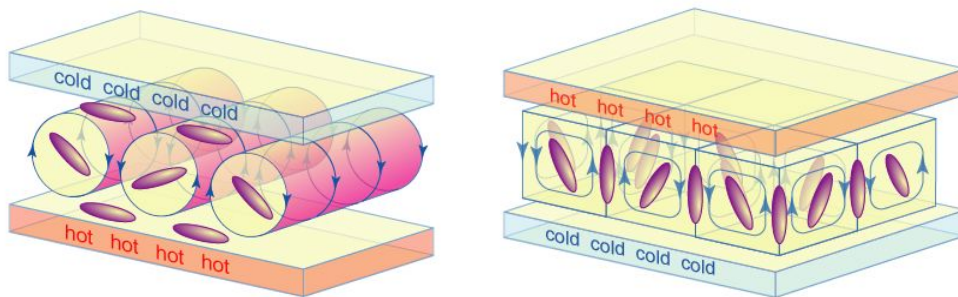


Figura 9.1.1: Celle di convezione di Rayleigh-Bernard, osservate in un fluido interposto tra superfici a differente temperatura sotto l'azione di un campo gravitazionale.

La prima si sviluppa in presenza di un campo gravitazionale e di un gradiente termico, il fluido a temperatura più bassa risulta più denso, agiscono su di esso delle forze gravitazionali più intense che lo spingono verso la parte inferiore del bagno, permettendo la risalita del fluido più caldo.

Questo spostamento, partendo dal bilancio microscopico dei moti browniani, assume un ordine anche a livello macroscopico, stabilizzandosi nel tempo e provocando, appunto, la formazione delle cosiddette celle di Rayleigh-Bernard.

La convezione termo-capillare agisce spostando il fluido verso le zone di interfaccia dove la tensione superficiale è superiore (in genere in corrispondenza delle temperature più basse). Essa è governata dall'effetto Marangoni ed è indipendente dalla presenza di un campo gravitazionale.

Per lo studio dei meccanismi fluidodinamici è opportuno definire un insieme di parametri adimensionali; le figure così ottenute mettono in relazione tra loro alcune grandezze caratteristiche consentendo di valutare l'importanza relativa dei fenomeni fisici considerati.

Il parametro principe in meccanica dei fluidi è il numero di Reynolds; tale parametro rapporta le forze di inerzia e le forze viscosse agenti in un fluido e consente di definire la dinamica di flusso in condizioni di moto forzato (turbolento, laminare e di transizione).

Per regimi di flusso in cui è determinante la convezione naturale, è determinabile il numero di Grashof, pari al rapporto tra le forze di galleggiamento e le forze viscosse agenti nel sistema:

$$Gr = \frac{g\Delta\rho V}{\rho\nu^2} = \frac{g\beta\Delta TL^3}{\nu^2} \quad (9.1.1)$$

Esiste una formulazione del numero di Grashof la quale considera le grandezze dimensionali del sistema preso in esame, quest'ultima eq. 9.1.2 stima in modo più preciso i sistemi di grandi dimensioni in cui sono presenti disomogeneità locali.

$$Gr = \frac{g\beta G_m \Delta x (L/2)^3}{(\mu/\rho)^2} \quad (9.1.2)$$

Dove: $\nu = \mu/\rho$ è la viscosità cinematica; g è l'accelerazione di gravità, β il coefficiente di dilatazione volumetrico², Δx è la deflessione dell'interfaccia solido/liquido, L è la lunghezza caratteristica del sistema, pari all'estensione orizzontale del crogiolo ed infine G_m è il gradiente termico radiale nel bagno.

Similmente, è possibile stimare l'influenza della convezione termo-capillare attraverso il numero di Marangoni definito come segue:

$$Ma = \rho_m \left(-\frac{d\gamma}{dT} \right) \frac{(L/2) T_m}{\mu_m^2} \quad (9.1.3)$$

Dove: T_m è la temperatura di fusione, μ_m la viscosità del fuso e $\frac{d\gamma}{dT}$ descrive la variazione della tensione superficiale in funzione della temperatura.

Il rapporto tra i due gruppi adimensionali indica l'importanza relativa dei fenomeni ad essi associati; per i sistemi del tipo in esame, l'ordine di grandezza del numero di Grashof ($10^7 \div 10^8$) è molto superiore rispetto a quello del numero di Marangoni ($10^2 \div 10^3$) [14].

9.2 Influenza dei Moti di Convezione sui Meccanismi di Trasporto

La tendenza ad aumentare la capacità e le dimensioni planari del crogiolo al fine di ridurre i costi di processo, rende sempre più necessario lo studio dei moti di convezione data la maggiore instabilità del campo termico nella direzione radiale; deve essere in particolare stimato il loro effetto nei confronti dei meccanismi di trasporto di calore e di massa.

Il numero di Péclet è una figura adimensionale usata in fluidodinamica, essa è data dal rapporto tra il calore trasferito per convezione all'interno di un fluido e quello trasferito per

²Valutato: $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; Berdnikov, 2006.

conduzione. Può essere ottenuto anche come prodotto del numero di Reynolds per il numero di Prandtl:

$$Pe_t = \frac{v\Delta x}{k} \quad (9.2.1)$$

Dove: k indica la diffusività termica del fuso, v la velocità di movimento dell'interfaccia solido/liquido e Δx la deflessione dell'interfaccia solido/liquido.

In modo analogo è definito il numero di Péclet di massa o materia (Pe_M) che tiene conto del peso relativo tra flusso convettivo e flusso diffusivo. È definito come:

$$Pe_M = \frac{v\Delta x}{D} \quad (9.2.2)$$

Dove: D è il coefficiente di diffusione della specie considerata.

È possibile ora fare una stima; si assume 10 mm/s come valore caratteristico della velocità di flusso (massimo valore riportato dalle simulazioni condotte), Δx pari a 1 cm, un valore per la diffusività termica del fuso pari a $k = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ed infine un valore del coefficiente di diffusione del carbonio nel fuso $D = 3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. Da calcolo si ottiene: $Pe_t \cong 4$ ed $Pe_M \cong 4000$; la differenza è di tre ordini di grandezza: si evince come la convezione influisca in modo molto più significativo sui meccanismi di trasporto dei soluti rispetto al trasporto di calore, confermando quanto detto precedentemente.

9.3 Analisi dei Moti di Convezione nel Sistema *iDSS*

Per quanto visto, in un tipico processo di solidificazione del silicio eseguito in bulk si desidera ottenere un fronte di solidificazione piano: è quindi necessario creare le condizioni per un raffreddamento omogeneo del bagno a partire dalla base del crogiolo. Operando in questo modo lo sviluppo di fenomeni di convezione gravitazionale risulta contenuto, difatti il silicio più freddo e quindi più denso si trova già nella sezione inferiore.

Nella realtà un insieme di fattori geometrici e la distribuzione delle sorgenti di calore determinano la presenza di gradienti termici; è inevitabile, dunque, la formazione di moti convettivi che fanno venir meno la stabilità idrodinamica del bagno.

In questa analisi metteremo a confronto il primo sistema simulato (a) con il sistema (b) ottenuto dalla stessa configurazione ma con differente distribuzione delle fonti di calore ottimizzate secondo i criteri visti in Sez. 8.2; vedremo poi come l'intensità e la configurazione dei moti del fluido ne siano influenzate.

9.3.1 Risultati delle Simulazioni

In Fig. 9.3.1 si riportano le condizioni termiche e fluidodinamiche dei bagni nella fase iniziale di equilibrio per i due processi presi in esame.

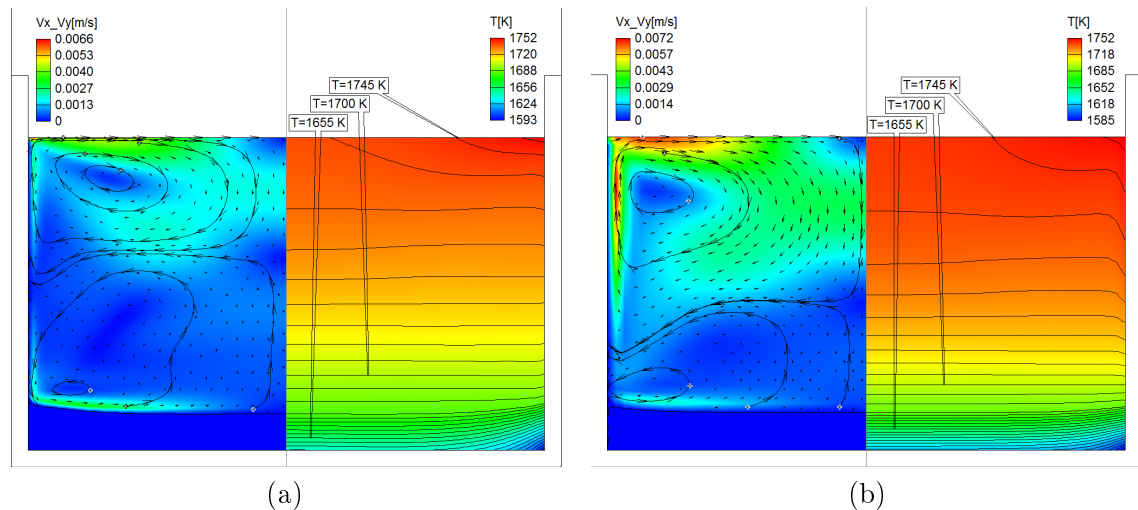


Figura 9.3.1: Moti convettivi nel bagno; vettori velocità, linee di flusso e profilo termico allo stato di equilibrio all'inizio della fase di solidificazione.

In entrambi i casi, analizzando il campo di velocità nel fluido, si osserva la presenza di due distinte celle di convezione, agenti in direzioni opposte l'una dall'altra.

Il vortice superiore trova origine dai moti di convezione e quindi dal gradiente termico che si sviluppa sia nei pressi della parete del crogiolo sia lungo il pelo libero. Il gradiente lungo la superficie libera del bagno è valutabile in 12 K per il caso (a) e da 10 K per il concorrenziale (b).

Il vortice del caso (b) si impone maggiormente sia a livello di estensione che di intensità, questo perché il gradiente lungo la parete è molto più elevato -si ricordi che il riscaldamento dal suscettore laterale è la componente preponderante-. La combinazione tra la minor quantità di calore fornita per irraggiamento e i moti più intensi favorisce l'omogeneizzazione della temperatura lungo il pelo libero.

In entrambi i casi, in superficie, la convezione termo-capillare intensifica la cella superiore. Lungo la superficie di contatto con il gas, a causa dell'effetto Marangoni, il fluido è diretto verso le zone in cui la tensione superficiale all'interfaccia è maggiore, ovvero in corrispondenza della zona centrale, dove le temperature sono più basse.

La cella inferiore è dimensionalmente preponderante nel caso (a) mentre è limitata nel caso (b); al contrario del vortice precedentemente visto, il gradiente termico è agente in direzione opposta, ed è opposto anche il verso di circolazione. In entrambi i casi, il fluido si muove radialmente dalle zone a temperatura superiore verso le zone a temperatura inferiore; la circolazione viene quindi completata attraversando la zona di interfaccia tra i due vortici.

Da Fig. 9.3.1 si evince come dopo 6 ore di solidificazione la situazione fluidodinamica qualitativamente sia la stessa, ovviamente il campo coinvolto sarà ristretto dall'avanzamento del fronte di solidificazione. Si vede nel caso (b) come la cella di convezione inferiore sia molto debole e in proporzione molto più ristretta rispetto alla situazione iniziale, mentre nel caso (a) i vortici di convezione nel fluido si fanno sempre più deboli, indice questo di una diminuzione

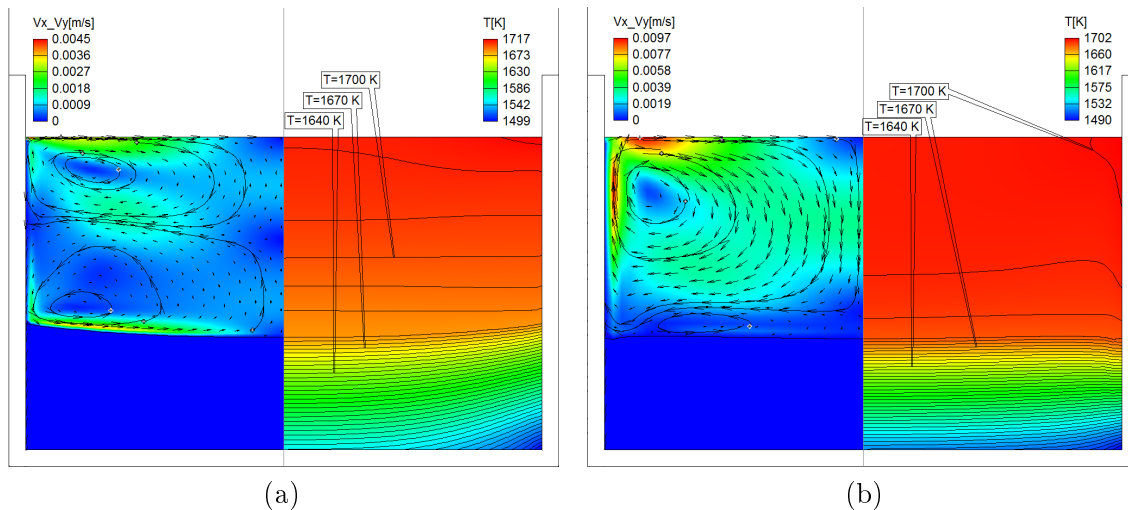


Figura 9.3.2: Moti convettivi nel bagno; vettori velocità, linee di flusso e profilo termico dopo 6 ore dall'inizio della fase di solidificazione.

dei gradienti radiali di temperatura nella zona prossima all'interfaccia solido/liquido.

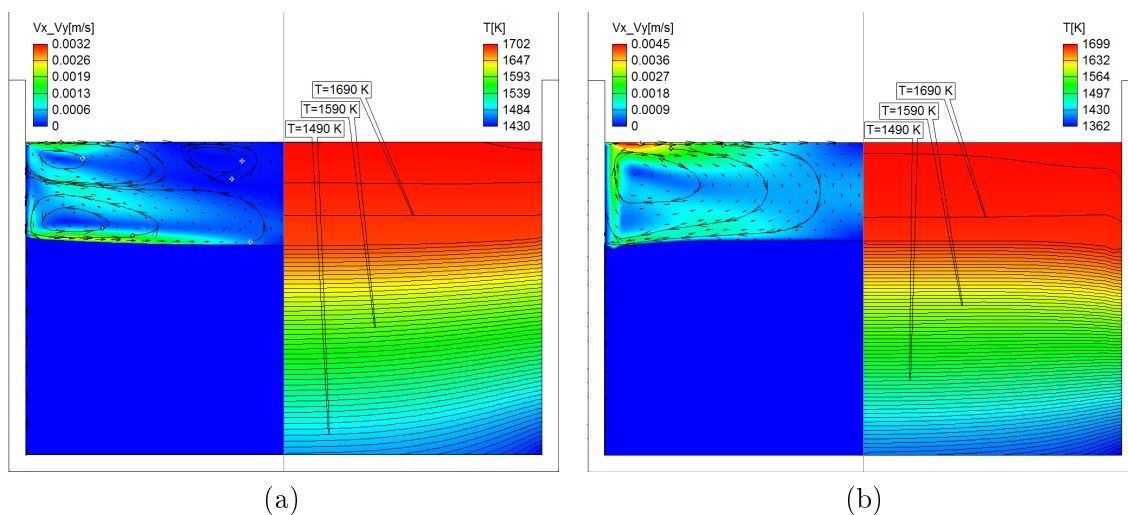


Figura 9.3.3: Moti convettivi nel bagno; vettori velocità, linee di flusso e profilo termico dopo 12 ore dall'inizio della fase di solidificazione.

Continuando la simulazione, dopo 12 ore nel caso (a) si nota un terzo vortice centrale ben definito: in vicinanza della superficie il profilo delle isoterme è concavo in prossimità della parete laterale e convesso nella zona centrale del bagno. L'interfaccia di separazione tra le due mini-celle si posiziona nei punti di flesso delle isolinee di temperatura; l'intensità del vortice centrale è di circa due ordini di grandezza inferiore rispetto a quello laterale, a causa della minore intensità del gradiente termico radiale. La cella inferiore si mantiene presente con intensità ulteriormente ridotta.

Nel caso (b), invece, la cella inferiore è del tutto assente, anche l'intensità della cella superiore si è ridotta; questo perché il gradiente di temperatura a parità di quota si è ridotto.

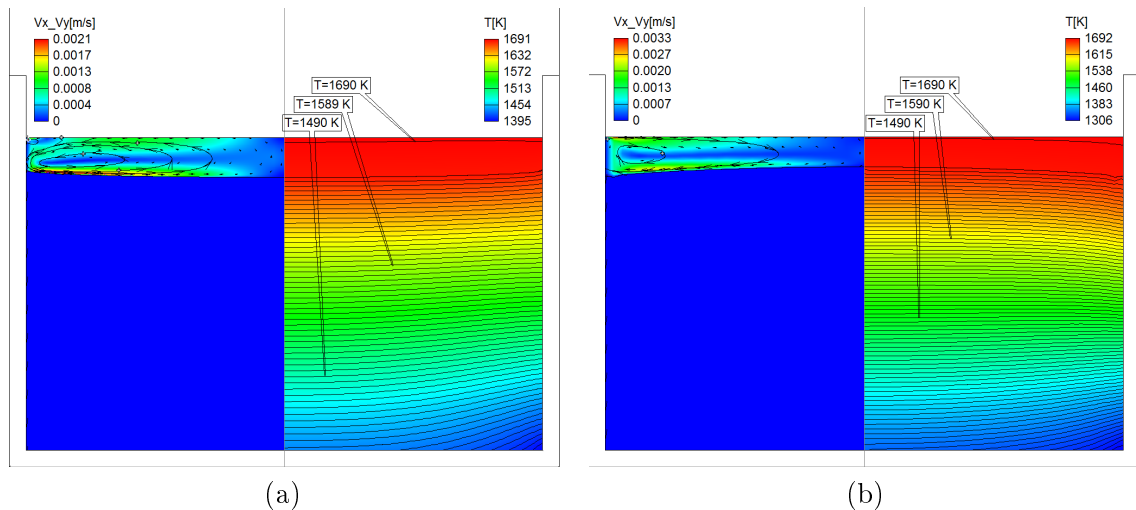


Figura 9.3.4: Moti convettivi nel bagno; vettori velocità, linee di flusso e profilo termico dopo 16 ore dall'inizio della fase di solidificazione.

Dopo 16 ore, verso la fine del processo, il campo di flusso diviene trascurabile avvicinandosi al termine della solidificazione del lingotto. Nel primo caso si può osservare che nelle fasi conclusive rimangono attive solamente due celle di convezione, di cui quella superiore quasi scomparsa. La velocità media nel bagno è inferiore a 1 mm/s ed il fluido è completamente stratificato. Il trasporto di calore avviene ormai praticamente per conduzione mentre il trasporto di massa è solamente di tipo diffusivo.

Anche nel caso (b) l'intensità dei moti è notevolmente inferiore ai casi precedenti, ma la cella di convezione è unica e ha senso opposto a quella maggioritaria del caso (a).

Si capisce come il campo termico influenza i moti convettivi, quest'ultimi a loro volta incidono sulla omogeneizzazione delle impurità presenti nel fuso e di conseguenza la distribuzione delle impurità nel solido; un'analisi più accurata è riportata in Sez. 9.4.4.

9.4 Analisi dei Fenomeni di Trasporto

9.4.1 Introduzione

Uno dei principali fattori che determina la qualità delle celle solari in silicio cristallino è il contenuto di impurezze nella materia prima utilizzata nella fase di solidificazione.

L'efficienza di conversione delle celle in Silicio come visto in Sez. 2.4 è limitata dai fenomeni di ricombinazione dei portatori di carica, favoriti dalla presenza di dislocazioni lungo i bordi grano ed in corrispondenza dei difetti inter-granulari, come impurezze e precipitati. Si spiega dunque la maggior efficienza delle celle ottenute da un monocristallo ottenuto da processo *Mono-Like* rispetto a un tradizionale processo DS.

Le impurità del silicio feedstock possono essere suddivise in tre principali categorie in:

1. Dopanti, influenzano la resistività del Silicio: P, B, As, Sb, Al;
come già visto, il P è l'elemento maggiormente utilizzato per il drogaggio di tipo p , mentre il B per il drogaggio di tipo n .
2. Elementi come: O, C, N; i quali formano inclusioni oltre il limite di solubilità, precipitando come SiO_2 , SiC e Si_3N_4 ;
i precipitati sono duri oltre che fragili, dando problemi durante la fase di taglio: essi dunque creano le condizioni favorevoli alla nucleazione eterogenea potenzialmente pericolosa in un processo *Mono-Like*.
3. Metalli e i metalli di transizione come: Fe, Ti, Cu, Cr e Al; aumentano i fenomeni di ricombinazione che riducono il tempo di vita dei portatori di carica minoritari.

9.4.2 Effetti del Carbonio nell'Accrescimento

Il carbonio è una delle principali impurezze presente nel silicio feedstock. Il diagramma di fase del Si-C presenta all'eutettico il valore di 9 ppm come valore massimo della concentrazione di carbonio come elemento sostituzionale nel silicio solidificato, mentre 261 ppm nel liquido.

Quando la sua concentrazione nel solido in formazione supera il limite di solubilità, si ha la formazione di precipitati di SiC : essi rappresentano un ostacolo al movimento delle dislocazioni accumulandosi quindi nelle loro vicinanze. Inoltre durante i processi DS il carbonio rende possibile la transizione colonnare/equiassica nell'accrescimento dei lingotti nei sistemi di solidificazione direzionale in quanto come già visto favorisce fenomeni di nucleazione eterogenea.

EFFETTO DI SEGREGAZIONE

Nel corso della solidificazione di un materiale, partendo da un liquido di composizione omogenea non si ottiene necessariamente un solido di composizione altrettanto omogenea.

All'equilibrio, il coefficiente di distribuzione è così definito:

$$k_0 = \frac{X_s}{X_l} \Rightarrow X_s = k_0 \cdot X_l \quad (9.4.1)$$

Il fenomeno di segregazione degli elementi sostituzionali per i quali $k_0 < 1$ rappresenta un aspetto molto importante nell'accrescimento direzionale, in quanto permette l'ottenimento di un lingotto che per una parte di esso ha una concentrazione di impurità inferiore a quella media. Inoltre, la concentrazione nel liquido cresce sempre più nel corso della solidificazione, provocando un gradiente di concentrazione anche nel solido.

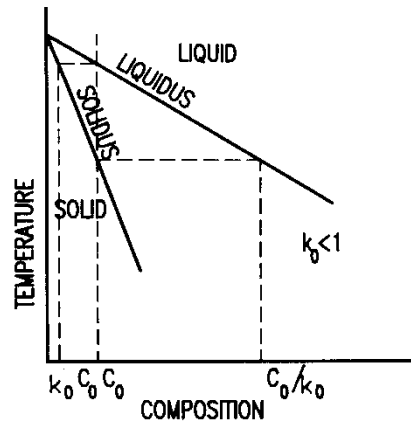


Figura 9.4.1: Relazione di diluizione solido-liquido di una lega binaria. Per una fase liquida con concentrazione C_0 , la concentrazione di equilibrio nella fase solida è di $k_0 C_0$.

Nei processi di cristallizzazione in lingotto si è lontani dalle condizioni di equilibrio: avremo dunque una omogeneizzazione chimica imperfetta del fluido determinando nella zona prossima al fronte di solidificazione una concentrazione di impurità più elevata di quella media nel bagno.

Il trasporto di impurezze nel bagno è provocato principalmente da due fenomeni: trasporto diffusivo; trasporto di tipo convettivo. Come già visto, l'efficacia relativa dei due meccanismi può essere valutata attraverso il numero di Péclet:

$$Pe_M = \frac{v \Delta x}{D} \quad (9.4.2)$$

Tenendo conto del valore elevato di v , risulta chiaro come la concentrazione del carbonio nel bagno sia condizionata dai movimenti convettivi del fluido.

9.4.3 Parametri di Simulazione

Per la calibrazione del modello si è fatto riferimento all'articolo scientifico [14] i cui risultati di simulazione di calcolo appaiono in sostanziale accordo con i dati sperimentali; successivamente è stata valutata la distribuzione del carbonio sostituzionale con i seguenti parametri iniziali:

- $C_{(C,crystallo)} = 1 \text{ ppm}$;
- $C_{(C,liquido)} = 25 \text{ ppm}$;
- $k_0 = 0.07$;
- $D_{(C,solido)} = 3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$;
- $D_{(C,liquido)} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$.

9.4.4 Risultati delle Simulazioni

Anche in questa sezione porremo a confronto i casi precedentemente studiati (a) e (b) analizzando il problema dal punto di vista della distribuzione del carbonio.

Il calcolo è affetto da un bug del risolutore su cui, in seguito alla mia segnalazione, la software house sta lavorando. Si vede infatti come nel corso della simulazione i valori assoluti in ppm presenti nella fase liquida siano incoerenti con la fisica del problema riportando valori troppo elevati. Il problema è stato imposto come un sistema chiuso in cui l'unica interfaccia di scambio è quella rappresentata dal fronte di solidificazione, i valori eccessivi indicano la presenza di una fonte di carbonio all'interno del silicio fuso inconsistente con le impostazioni del problema. È comunque possibile un'analisi di tipo qualitativo.

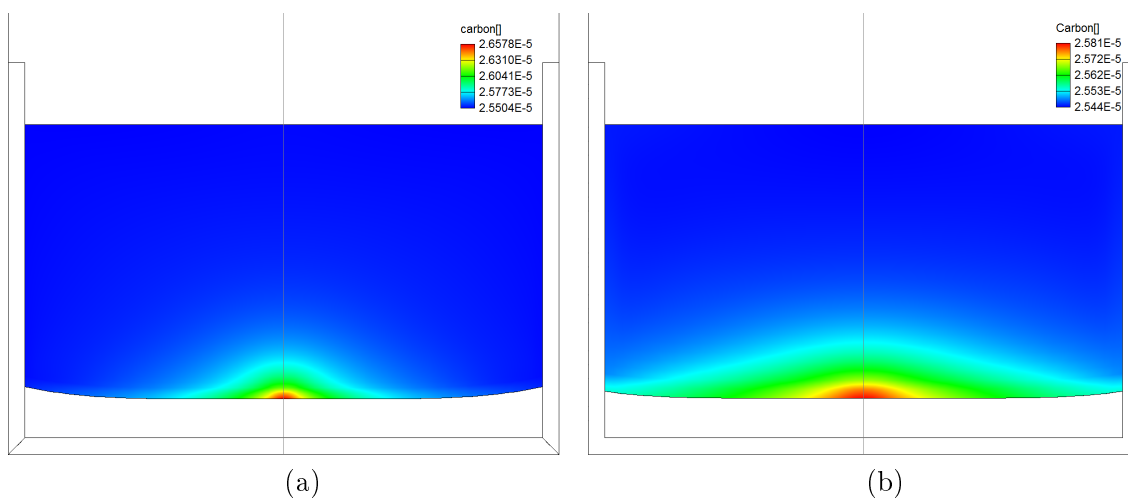


Figura 9.4.2: Concentrazione del carbonio sostituzionale nel bagno di silicio liquido dopo 1 ora dall'inizio della solidificazione. Valori in ppm.

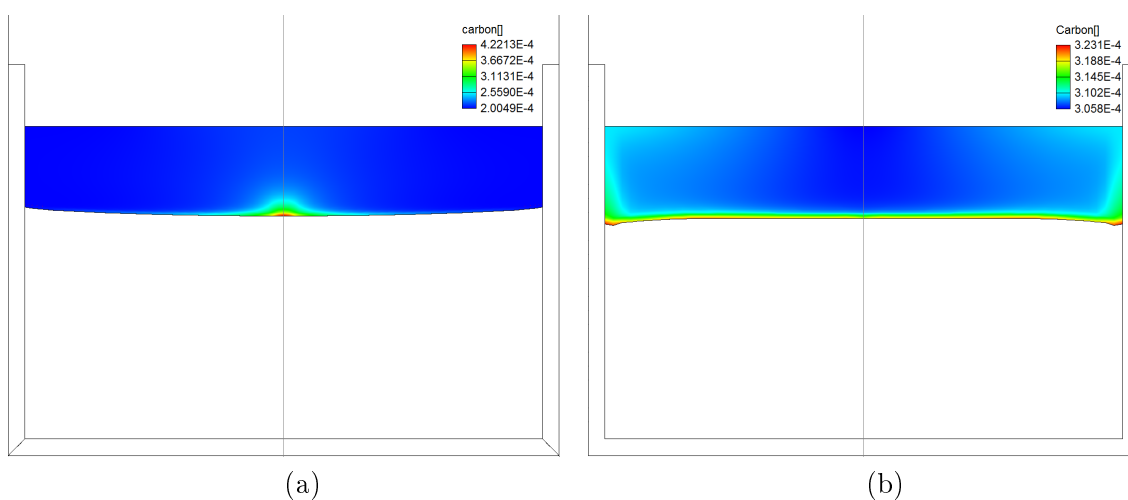


Figura 9.4.3: Concentrazione del carbonio sostituzionale nel bagno di silicio liquido dopo 13 ore dall'inizio della solidificazione. Valori in ppm.

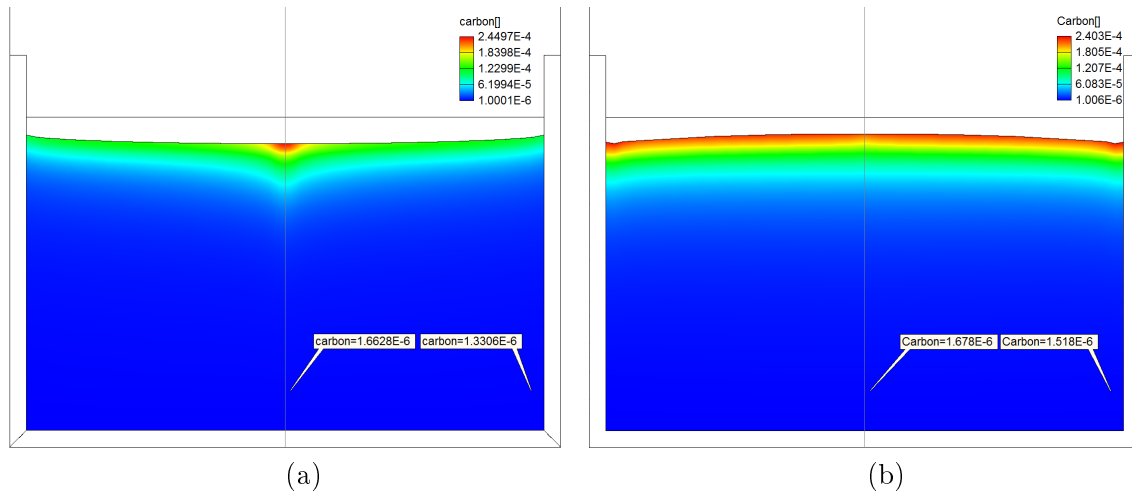


Figura 9.4.4: Concentrazione del carbonio sostituzionale nel bagno di silicio liquido dopo 13 ora dall’inizio della solidificazione. Valori in ppm.

In tutto l’arco del processo (a) le impurezze vengono trasportate dal vortice di convezione inferiore, e vengono sospinte dalle zone periferiche verso la regione centrale del bagno, dove si registra per ogni istante la più elevata concentrazione di carbonio. Man mano che il processo si compie i moti convettivi tendono a diminuire di intensità: questo determina una minor efficienza di rimescolamento e omogeneizzazione chimica del bagno ed assumerà via via sempre più importanza i meccanismi diffusivi meno efficienti. Si nota quindi l’incremento dell’eterogeneità chimica del fuso nel tempo, con il picco presente nei pressi del fronte.

Nel caso (b) invece la situazione iniziale è qualitativamente la stessa, ma la cella di convezione inferiore ha minore intensità limitando il gradiente di concentrazione radiale con picco al centro del lingotto, mentre incrementa il gradiente verticale. Dopo il raggiungimento della forma del fronte voluta e quindi dopo l’instaurarsi del solo vortice superiore, il picco di concentrazione si sposta fino ad arrivare nei pressi della parete del crogiolo. Questo aspetto è sicuramente positivo, infatti da questo punto in poi a parità di quota la concentrazione nel solido sarà maggiore nei bordi laterali, che ricordiamo saranno scartati nella fase di taglio; si otterrà quindi una maggiore purificazione del lingotto “utile”.

Il problema non è stato valutato per la difficoltà di trovare in letteratura i parametri fisici necessari, ma si può affermare che le maggiori velocità del fluido nei pressi del crogiolo aumentano l’aggressività del bagno nei confronti del crogiolo che solitamente è rivestito da un coating di nitruro di silicio: otterremo quindi un lingotto con una concentrazione media di Si_3N_4 superiore rispetto al caso (a).

10.1 Prefazione

Come visto in Sez. 7.2.3 l'elemento innovativo di un processo *Mono-Like-Casting* è la fase di fusione direzionale: l'elemento distintivo è la necessità di garantire l'esistenza del seme in tutto l'arco del processo mantenendolo quindi in una condizione di non fusione completa.

In quest'ottica è evidente quanto sia importante simulare il processo di riscaldamento per evitare il più possibile inutili costi di processo.

Il software CGSim non è stato sviluppato per questo tipo di studio, esso rappresenta uno strumento di simulazione per i soli processi Cz (caratterizzati da una geometria assial-simmetrica). Il contatto con gli sviluppatori del software ha comunque permesso di simulare il processo di riscaldamento, anche se con qualche forzatura.

Per la simulazione della fase di riscaldamento faremo uso della tecnica chiamata *CellMarker*, che consiste nella creazione di un blocco cristallino (che obbligatoriamente deve essere presente) al di fuori del dominio di nostro interesse.

Il materiale feedstock in questa configurazione sarà simulato come un blocco monolitico di silicio fuso, che inizialmente sarà a temperatura ambiente e quindi si presenterà allo stato solido; nonostante sia definito diversamente le sue proprietà elaborate dal simulatore risultano essere quelle del solido. In questa fase la forzatura più evidente è la definizione di un blocco monolitico: in realtà il silicio feedstock è caricato in forma di particelle e i meccanismi di trasferimento del calore nella carica saranno differenti. Un'altra approssimazione forte è aver considerato le proprietà dei materiali costanti per un range di temperatura molto ampio. Il modello - diversamente da quanto visto nella Sez. 7.2.3 - presenta dei blocchi a formare il suscettore superiore, e questo per permettere la gestione attraverso essi della potenza riscaldante, ovviamente con distribuzione che approssima quella data dall'induttore superiore. L'induttore inferiore viene implementato nel modello, la sua potenza sarà gestita durante la fase di riscaldamento sempre nei limiti del trasferimento massimo ottenibile dal sistema reale.

Nel modello non esiste l'interfaccia di separazione tra il blocco cristallino e quello fuso, la movimentazione dell'interfaccia sarà evidente solo riportando nel campo termico la linea isovalue della temperatura di fusione, cioè di 1685 K.

Questa tecnica ci permette di valutare il campo termico. È opportuno interrompere la simulazione dopo che la isovalue di 1685 K è compenetrata nel blocco definito come silicio fuso; questo perché altrimenti sarebbe impossibile conteggiare il calore latente di fusione e ciò ci porterebbe a un considerevole errore.

Per il proseguo della simulazione è quindi necessario cambiare modello, ritornando alla definizione dei blocchi nel modo "standard" previsto dal software: in questo modo è possibile considerare il calore latente di fusione - valutato numericamente uguale al calore latente di fusione - che rappresenta un parametro fondamentale per una corretta simulazione. La forzatura imposta in questa fase è la non perfetta coincidenza del campo termico nella transizione tra i due modelli, difatti è stato possibile creare una comunicazione tra essi.

Si evince che i risultati finali devono essere presi con le opportune cautele: quello che si vuole dimostrare la possibilità di raggiungere certi obiettivi in modo molto efficace grazie al sistema *iDSS*.

10.2 Obiettivi e vincoli

Gli obiettivi sono molteplici anche se, come spesso accade nei processi reali, si scontrano con vincoli di tipo tecnico. Per il caso studiato, ecco gli obiettivi:

1. è necessario preservare il seme monocristallino posto nel fondo;
2. il processo deve essere il più breve possibile;
3. la rampa di riscaldamento deve essere inferiore al valore limite prefissato di 300 K/h;
4. non si deve superare la temperatura di 2000 K nei suscettori;
5. le condizioni finali devono essere le più prossime a quelle iniziali del processo di solidificazione studiato in Sez. 8.3.2.

La prima condizione è necessaria al conseguimento di un processo *Mono-Like-Casting*: la seconda è determinata dalla necessità di ridurre le perdite energetiche dovute ai flussi termici che si sviluppano nel tempo durante il processo, al fine di incrementare l'efficienza e l'economicità dello stesso.

La terza condizione, ricavata da esperienze pratiche, ha lo scopo di limitare i gradienti termici che si sviluppano su componenti critici in quanto fragili (ad esempio i suscettori in grafite); allo stesso modo la quarta condizione preserva i componenti da condizioni di lavoro troppo gravose limitando la temperatura massima raggiunta da essi. Si capisce facilmente come questi due vincoli siano in contrasto tra di loro.

La quinta condizione è utile per il raccordo tra la fase di riscaldamento e quella di solidificazione. Tale raccordo è stato condotto riportando il sistema in uno stato termico stazionario, questo rappresenta il punto di partenza per il processo di solidificazione studiato in Sez. 8.3.2; ricordando che le condizioni iniziali della solidificazione erano all'equilibrio termico si dimostra quindi come sia possibile - seppure estremamente difficile - la fase di omogeneizzazione.

Si riportano a seguito in Fig. 10.2.2 le mappe termiche di un processo di riscaldamento così condotto con tecnica *CellMarker*. In Fig. 10.2.1 troviamo, invece, la distribuzione della densità di potenza: nel lato sinistro quella fornita dall'induttore inferiore mentre a destra la potenza sui blocchi fittizi che approssima il riscaldamento fornito dall'induttore superiore e laterale.

In Fig. 10.2.5 allo stesso modo riportiamo le mappe termiche di un processo di fusione così condotto con tecnica "standard"; in Fig. 10.2.3 e 10.2.4 troviamo, invece, la distribuzione della densità di potenza. Continuando con questo tipo di simulazione in Fig. 10.2.6 si vede come - togliendo l'alimentazione al sistema e fornendo quella di equilibrio con distacco temporale inferiore ai 10 minuti - si possa riportare il sistema in condizioni di quasi-equilibrio.

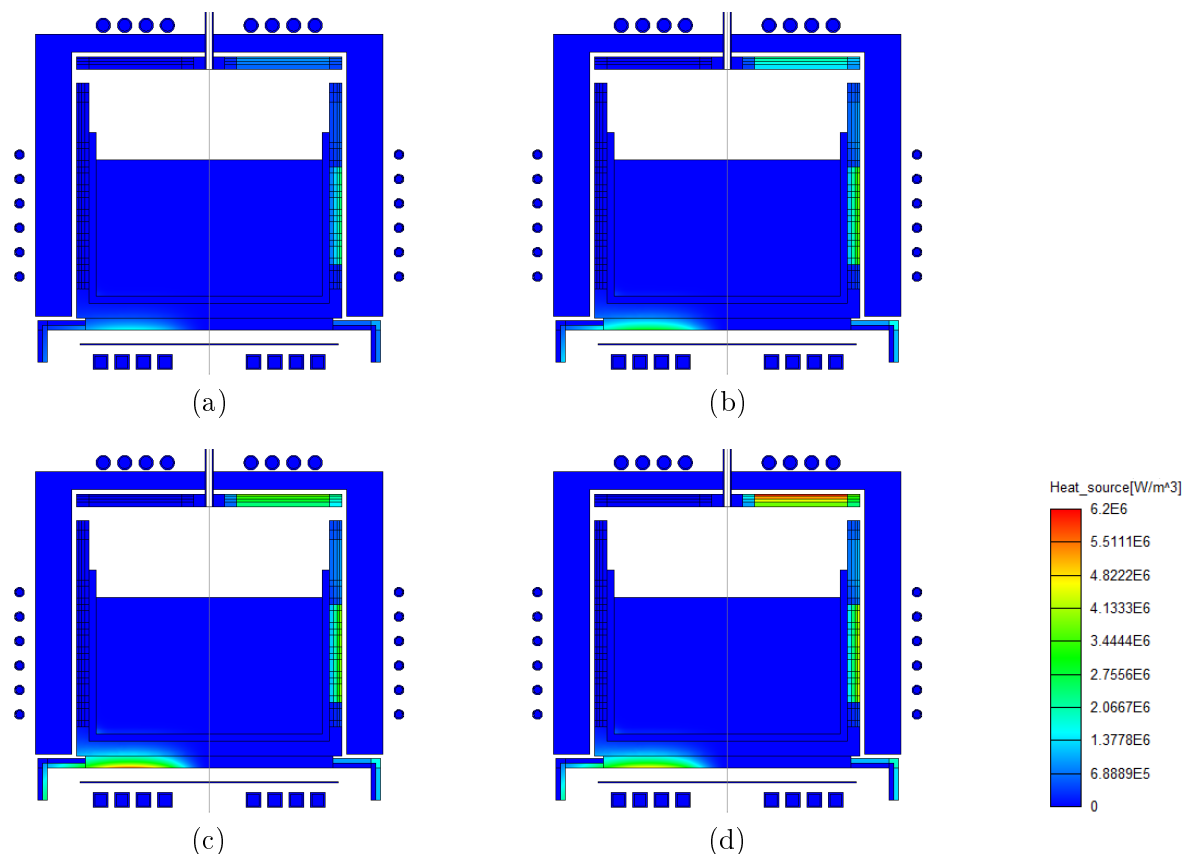


Figura 10.2.1: Campo di densità della potenza dopo: (a) 1 ore, (b) 2,5 ore, (c) 4 ore e (d) 5,5 ore.

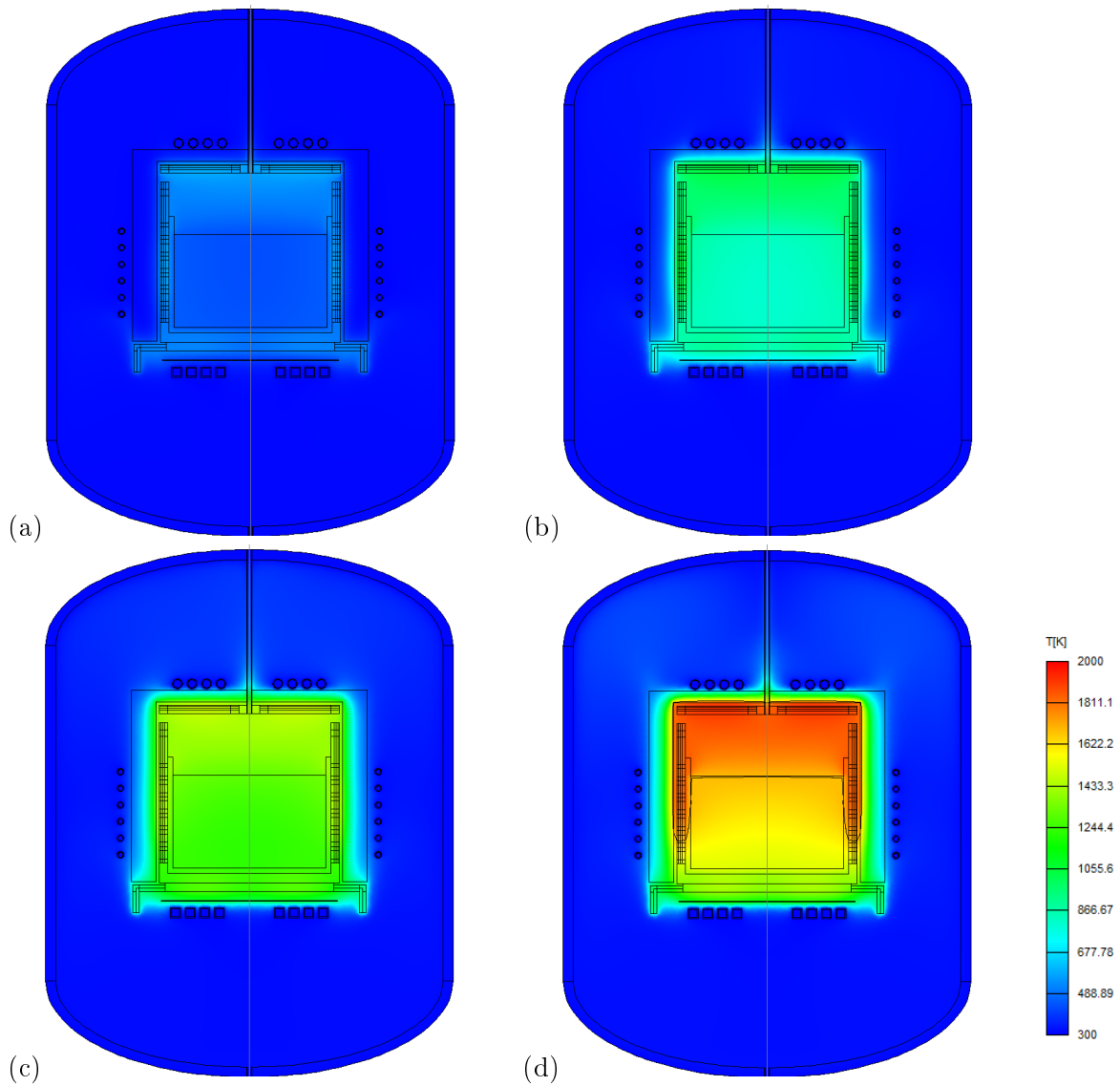


Figura 10.2.2: Processo di riscaldamento con tecnica “standard”, si riporta la isovalue di 1685 K. Campo termico dopo: (a) 1 ore, (b) 2,5 ore, (c) 4 ore e (d) 5,5 ore.

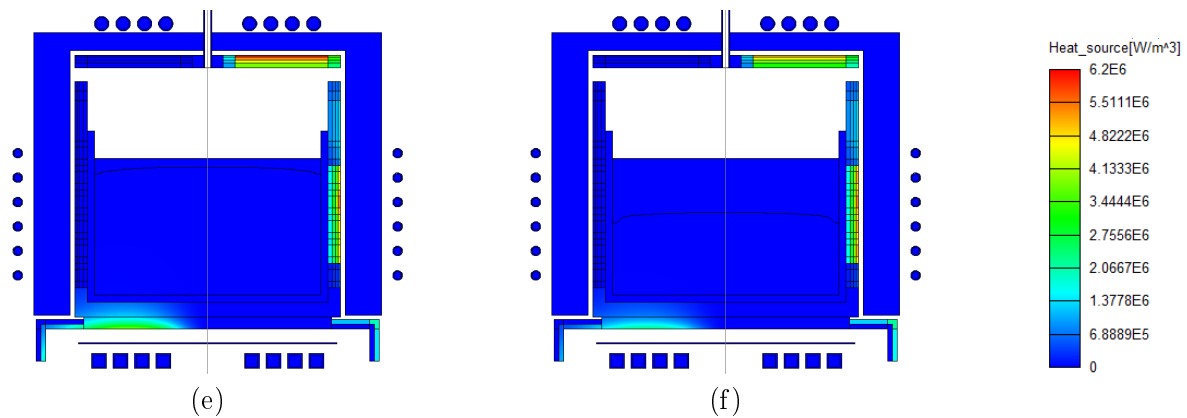


Figura 10.2.3: Campo di densità della potenza dopo: (e) 5,75 ore e (f) 6,75 ore.

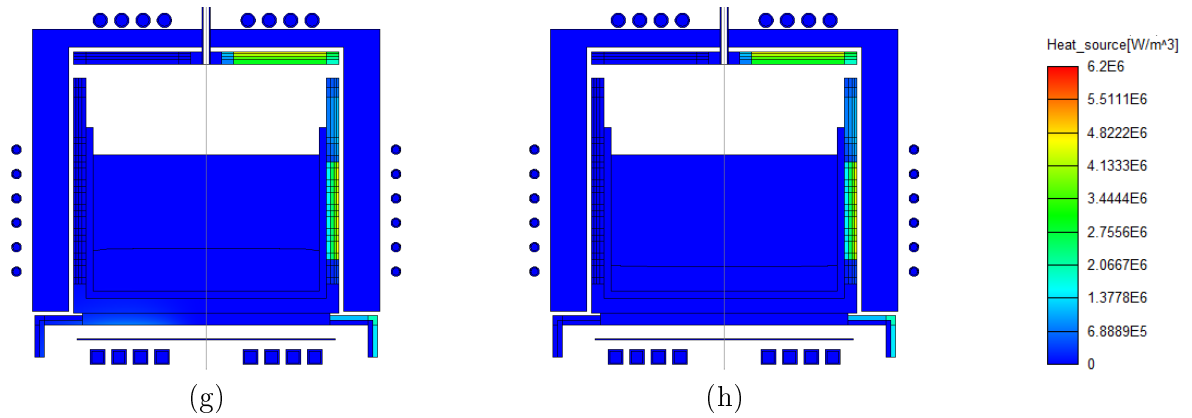


Figura 10.2.4: Campo di densità della potenza dopo: (g) 7,75 ore e (h) 8,75 ore.

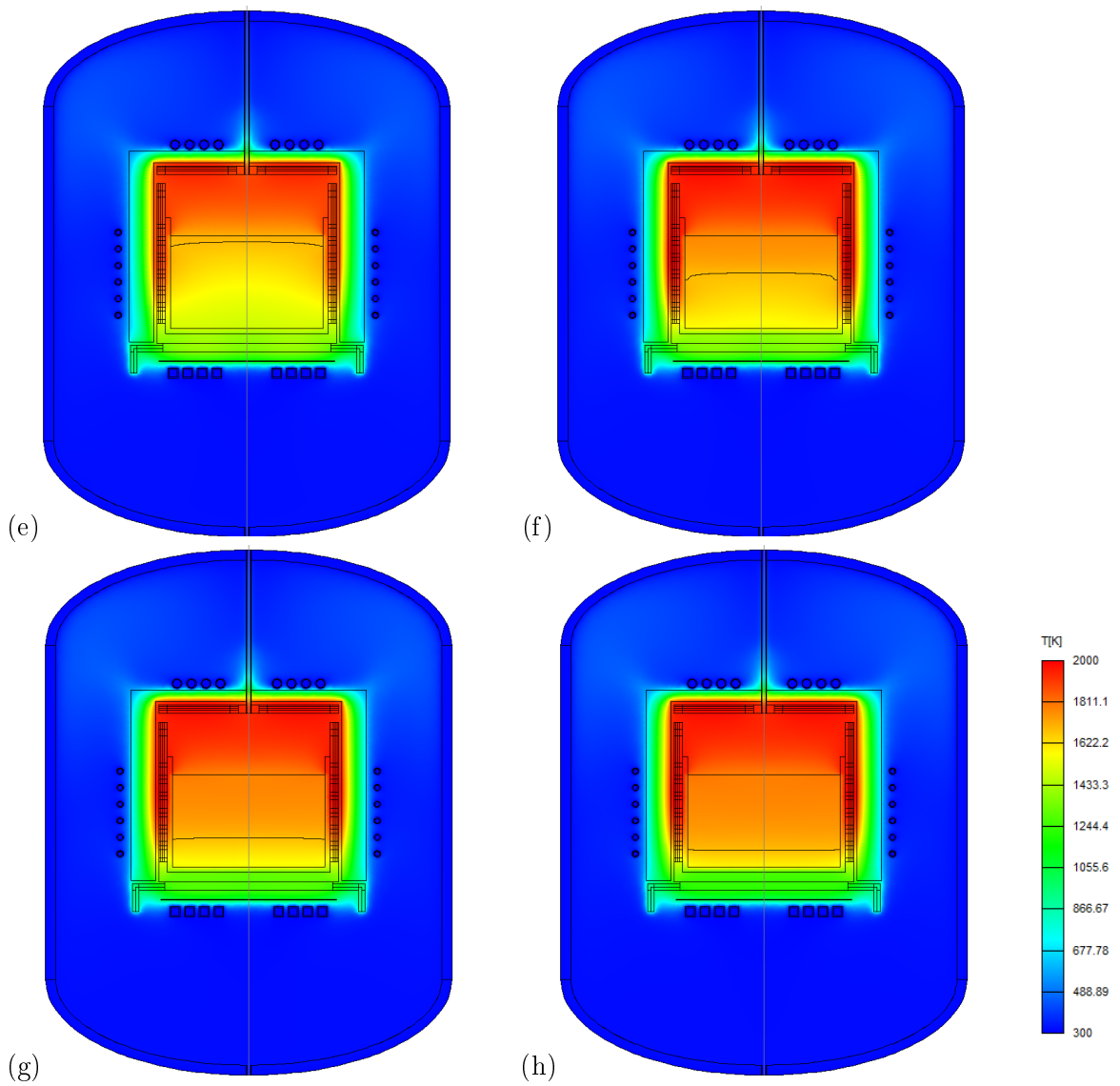


Figura 10.2.5: Processo di riscaldamento con tecnica “standard”. Campo termico dopo: (e) 5,75 ore, (f) 6,75 ore, (g) 7,75 ore e (h) 8,75 ore.

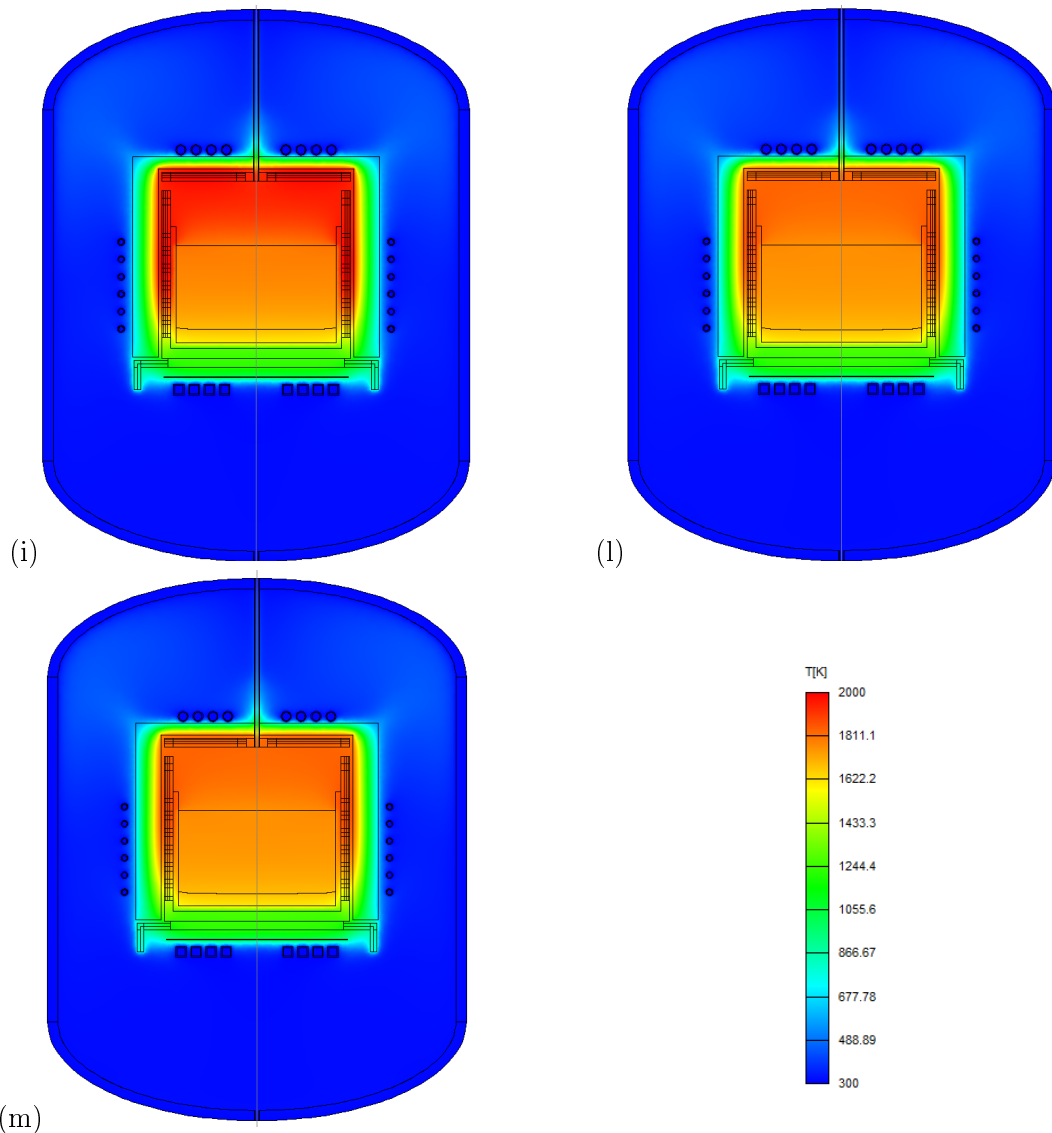


Figura 10.2.6: Processo di riscaldamento con tecnica “standard”. Campo termico dopo: (i) 9,25 ore spegnimento, (l) dopo 10 min. dallo spegnimento e riaccensione, (m) dopo 20 ore dalla riaccensione con la potenza di equilibrio.

10.3 Conclusioni

Dallo studio condotto, si evince come sia possibile raggiungere tutte le condizioni poste, con buoni risultati in termini di durata del processo di riscaldamento e fusione direzionata; i tempi sono stimati in circa 9-9,5 ore, con velocità di fusione con picchi superiori a 35 Kg/h.

L’energia termica richiesta per la fase è stimabile in un intorno di 1 MWh; considerando un’efficienza media di 75% del sistema di trasmissione e la carica di 120 Kg di silicio, è possibile valutare un consumo di energia elettrica di circa 11-11,5 kWh/Kg.

Si ricordi la necessità di confermare questa tecnica di calcolo attraverso prove sperimentali, i meccanismi di trasporto del calore soprattutto a bassa temperatura e in condizioni di quasi-

vuoto (si riduce l'efficienza dello scambio termico per convezione del gas) non sono quelli valutati dal calcolo.

Una stima approssimativa del consumo energetico della fase di annealing e di raffreddamento controllato valutato come 10% del consumo energetico della fase di solidificazione, comporta un consumo di energia elettrica pari a circa 16-18 kWh/Kg di Silicio trasformato.

L'ottimizzazione seguita ha lo scopo di raggiungere dopo 2 ore la velocità di solidificazione di 14 mm/h, velocità che risulta congruente ai valori riportati in letteratura (14÷21 mm/h) per il processo *Mono-Like-Casting*. La scelta oltre che rispettare le condizioni della cinetica di accrescimento (comunque rispettate da una velocità più bassa) ha l'ho scopo di mantenere una economia del processo dettata dalla durata del processo stesso.

Data l'importanza di massimizzare la frazione monocristallina del bulk finale si è cercato:

1. di impostare il massimo gradiente verticale, questo per ridurre il più possibile fenomeni di nucleazione;
2. di impostare un gradiente di temperatura con una certa componente orizzontale il più celermente possibile, in questo modo è possibile ottenere un interfaccia convessa.

Per far questo si è dovuto annullare la potenza termica fornita dall'induttore inferiore che assume, in fase di solidificazione, il ruolo di un vero e proprio dissipatore termico. Si è inoltre privilegiato il calore fornito dall'induttore laterale sfruttando anche la sua capacità di parzializzazione a discapito della potenza termica fornita dall'induttore superiore rendendo possibile il raggiungimento dell'obiettivo n. 2.

Si ipotizzi un processo più rapido mantenendo lo stesso sistema di raffreddamento, per un bilancio di potenze è evidente come sia richiesta minor potenza termica fornita dall'esterno al sistema. In questo modo si incide non solo sul valore della potenza ma anche sulla capacità del sistema *iDSS* di localizzarla, in sintesi la minor potenza fornita determina un economia del processo ma allo stesso modo una minor localizzazione diminuisce i vantaggi del sistema a induzione portando a una diminuzione della frazione monocristallina finale.

Un discorso analogo ma con conseguenze opposte è presumibile ipotizzando un processo più lento.

Si è visto in Sez. 9 come il campo termico, opportunamente studiato e conforme ai parametri precedentemente descritti, determini la conformazione del campo di velocità della massa

fusa. I moti convettivi nascenti sono determinanti per l'omogeneizzazione delle impurità nel fuso e di conseguenza anche la distribuzione di queste ultime nel silicio solidificato. L'interfaccia di tipo convessa determina un vortice che superficialmente (liquido-gas) si muove dal crogiolo verso il centro e in modo opposto all'interfaccia solido-liquido. Questo moto trascina le impurezze che si accumulano nei pressi del fronte di solidificazione (se $k_0 < 1$) determinando una maggior concentrazione nello strato adiacente al crogiolo. L'aspetto positivo è nella concentrazione di queste ultime in una zona che a posteriori della fase di taglio verrà scartata, si otterrà dunque una migliore purificazione del lingotto "utile".

In questa tesi si è cercato di sviluppare e simulare il processo di *Mono-Like-Casting*, il quale rappresenta l'ultima frontiera tecnologica per i processi di solidificazione del silicio per applicazioni del fotovoltaico.

Tale tecnologia trova già applicazione a livello industriale, la sua validità tecnico-economico la pone come un bene da tutelare a livello aziendale; è difficile dunque reperire informazioni riguardanti il processo dello stesso.

Nella tesi si è sviluppato un possibile processo finalizzato a massimizzare la frazione monocristallina, il problema però è molto complesso e assimila molti aspetti; tra cui: aspetti elettromagnetici, termici, fluidodinamici, di diffusione delle impurità e distribuzione delle tensioni. L'ottimizzazione reale si presenta come un problema multi-obiettivo e rappresenta il nocciolo decisionale fondamentale su cui il processo deve essere poi riconfigurato.

La scelta, per discostarsi da un'opinione soggettiva, deve valutare componenti oggettive, anche se molto spesso incognite a priori. Un parametro sicuramente importante è rappresentato dalla figura di merito $\$/w_p$; ma sono rilevanti anche il costo dell'energia elettrica ed altri fattori.

Un processo *Mono-Like* è, a parità di condizioni (sistema di riscaldamento, dimensioni del forno, ecc.), energeticamente più dispendioso rispetto a un processo DS, il costo dell'energia varia nel tempo in base al mercato e questo può portare a perseguire il processo che risulta più redditizio nel bilancio economico finale.

La possibilità del sistema *iDSS* di poter processare entrambe le soluzioni senza alcun bisogno di modifiche è sicuramente un valore aggiunto di flessibilità della macchina, limitando sotto questo aspetto il rischio di impresa. Inoltre, introduce una serie di variabili di processo che complicano notevolmente la progettazione e il raggiungimento del fine perseguito, ma sicuramente i risultati finali saranno migliori rispetto a quelli ottenuti dai concorrenziali impianti standard a resistori.

Uno sviluppo futuro di questo lavoro è senz'altro la valutazione dei fenomeni di stirring

Conclusioni

elettromagnetico, e a tale proposito gli sviluppatori del software si stanno muovendo verso l'implementazione del problema divenuto sempre più importante sia a livello scientifico che industriale per i suoi apprezzabili benefici. La dimostrazione è nel nuovo modulo del solver nella versione release Beta di cui l'immagine in Fig. 12.0.1.

La bontà delle simulazioni riportate nella tesi è valutabile solo a posteriori di prove sperimentali realmente condotte. La possibilità di un confronto non è sempre scontata e banale, possibilità che al LEP si sta concretizzando con l'inizio della costruzione del forno *iDSS* prototipo.

Allora che dire...

...good job to all! Because for me, it's time to start doing it...



Figura 12.0.1: Electromagnetic Field Solver e sistema in realizzazione.

- [1] *A news DSS furnace for energy saving in the production of multi-crystalline silicon*; **Dughiero, Ciscato, Forzan**; 2009; Valencia 2009.
- [2] *Physical Metallurgy*; **Robert W. Cahn, P. Haasen**; Edizione: 4°; Editore: Elsevier.
- [3] *Scienza e tecnologia dei materiali*; **William F. Smith, Javad Hashemi**; Edizione: 3°; Editore: McGraw-Hill.
- [4] *Appunti di Elettrotermia*; **Sergio Lupi**; Edizione 2005-2006.
- [5] *Trasmissione del calore*; **Cesare Bonacina, Alberto Cavallini, Lino Mattarolo**; Edizione: ristampa aprile 1992; Editore: cleup editore.
- [6] *Sensitivity analysis of the thermophysical properties of silicon melt and crystal*; **Mito**; Means. Sci. Technol.; 2005,16.
- [7] *Acute Oral and Inhalation Toxicities in Rats With Cadmium Telluride*; **Zayed, J. Philippe**; International Journal of Toxicology; 2009-08.
- [8] *Analysis of 3D unsteady melt flow and crystallization front geometry during a casting process for silicon solar cell*; **Kuliev**; 2007; Journal of Crystal Growth; 2007, 236-240.
- [9] *Modeling and improvement of silicon ingot directional solidification for industrial production systems*; **Jiuan Wei, Hui Zhang, Lili Zheng, Chenlei Wang, Bo Zhao**; Solar Energy Materials and Solar Cells; Volume 93; Issue 9; September 2009; Pages 1531-1539.
- [10] *The carbon distribution in multicrystalline silicon ingot directional solidification for industrial production systems*; **Teng**; 2010; Journal of Crystal Growth; 2010, 312.
- [11] *Grain control in directional solidification of photovoltaic silicon*; **C.W. Lan, W.C. Lan, T.F. Lee, A. Yu, Y.M. Yang, W.C. Hsu, B. Hsu, A. Yang**; 2012; Journal of Crystal Growth, Available online 16 January 2012.

- [12] *Influence of an insulation partition on a seeded directional solidification process for quasi-single crystalline silicon ingot for high-efficiency solar cells*; **Wencheng Ma, Genxiang Zhong, Lei Sun, Qinghua Yu, Xinming Huang, Lijun Liu**; 2012; Solar Energy Materials and Solar Cells, Available online 9 February 2012.
- [13] *Impurity segregation in directional solidified multi-crystalline silicon*; **M.P. Bellmann, E.A. Meese, L. Arnberg**; Journal of Crystal Growth; Volume 312; Issue 21; 15 October 2010; Pages 3091-3095.
- [14] *The carbon distribution in multicrystalline silicon ingots grown using the directional solidification process*; **Ying-Yang Teng, Jyh-Chen Chen, Chung-Wei Lu, Chi-Yung Chen**; 2010; Journal of Crystal Growth; Volume 312; Issue 8; 1 April 2010; Pages 1282-1290.
- [15] <http://www.epia.org/>
- [16] http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page
- [17] <http://www.str-soft.com/>
- [18] WO/2007/084934
METHODS AND APPARATUSES FOR MANUFACTURING MONOCRYSTALLINE CAST SILICON AND MONOCRYSTALLINE CAST SILICON BODIES FOR PHOTOVOLTAICS
<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/detail.jsf?docId=WO2007084934>
- [19] WO/2007/084936
METHODS AND APPARATUSES FOR MANUFACTURING GEOMETRIC MULTICRYSTALLINE CAST SILICON AND GEOMETRIC MULTICRYSTALLINE CAST SILICON BODIES FOR PHOTOVOLTAICS
<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/detail.jsf?docId=WO2007084936>
- [20] WO/2009/014957
METHODS FOR MANUFACTURING CAST SILICON FROM SEED CRYSTALS
<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/detail.jsf?docId=WO2009014957>
- [21] WO/2009/014961
METHODS AND APPARATUSES FOR MANUFACTURING CAST SILICON FROM SEED CRYSTALS
<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/detail.jsf?docId=WO2009014961>
- [22] WO/2009/014962
METHODS AND APPARATUSES FOR MANUFACTURING CAST SILICON FROM SEED CRYSTALS
<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/detail.jsf?docId=WO2009014962>

- [23] WO/2009/014963
METHODS AND APPARATUSES FOR MANUFACTURING CAST SILICON FROM SEED CRYSTALS
<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/detail.jsf?docId=WO2009014963>
- [24] WO/2009/015167
METHODS FOR MANUFACTURING MONOCRYSTALLINE OR NEAR-MONOCRYSTALLINE CAST MATERIALS
<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/detail.jsf?docId=WO2009015167>
- [25] WO/2009/015168
METHODS FOR MANUFACTURING GEOMETRIC MULTI-CRYSTALLINE CAST MATERIALS
<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/detail.jsf?docId=WO2009015168>
- [26] WO/2009/042503
METHODS AND SYSTEMS FOR MONITORING A SOLID-LIQUID INTERFACE
<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/detail.jsf?docId=WO2009042503>
- [27] WO/2009/042519
METHODS AND SYSTEMS FOR MONITORING A SOLID-LIQUID INTERFACE
<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/detail.jsf?docId=WO2009042519>
- [28] WO/2010/025107
SYSTEMS AND METHODS FOR MONITORING A SOLID-LIQUID INTERFACE
<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/detail.jsf?docId=WO2010025107>
- [29] WO/2010/088046
SEED LAYERS AND PROCESS OF MANUFACTURING SEED LAYERS
<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/detail.jsf?docId=WO2010088046>

RINGRAZIAMENTI

Grazie mamma e papà,
a voi vanno tutta la mia **stima**, il mio **rispetto** e la mia **riconoscenza**.

A mio fratello *Stefano* che nei momenti difficili è riuscito a consigliarmi; a mia nonna *Antonia*, ai miei *zii* e *cugini*, i quali hanno reso le domeniche della mia giovinezza attimi indimenticabili di serenità e gioco che ancora porto con me.

Un ringraziamento particolare lo dedico a tutta la *Los Angeles Company* che nel tempo si è allargata a fazioni esterne, elencando: *Mattia* -il Milanista D.O.C.-, *Mattia* -the Monster driver-, *Marco*, *Michele*, *Moreno*, *Fabio*, *Filippo*, *Federica* ed *Elisa*. No, non mi sono dimenticato di te!!! *Claudia*, un ringraziamento particolare va a te e tu sai il perché...spero un giorno di poter ricambiare.

Fra i ringraziamenti “dovuti”, perché a loro devo molto, figurano certamente gli amici del *LEP*: *Angelo D.*, *Alessandro C.*, *Cristian P.*, *Fernando B.*, *Mattia S.*, *Elisabetta S.*, gli “aziendali” *Dario C.* e *Francesco G.* e non per ultimi i tesisti *Stefano* e *Fabio*. In voi ho trovato non solo validi compagni di lavoro ma anche buoni amici, con cui condividere esperienze, pensieri e indimenticabili scherzi con il mouse...

Inoltre ringrazio il *Prof. Dughiero Fabrizio* e l'*Ing. Forzan Michele* per la massima disponibilità dimostrata nei miei confronti e per avermi introdotto nell'affascinante mondo del fotovoltaico.

A tutti voi, un semplice ma sincero
GRAZIE

