

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Tesi di Laurea in
INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

Le nuove tecnologie per il fotovoltaico del futuro

Relatore
Prof. Gaudenzio Meneghesso

Candidato
Damiano Gonzato

Anno Accademico 2012/2013

Indice

1	Introduzione al fotovoltaico	1
1.1	La radiazione solare	1
1.2	L'effetto fotovoltaico	3
1.2.1	I semiconduttori	3
1.2.2	Assorbimento della luce	9
1.3	Teoria della giunzione p-n	13
1.4	La giunzione p-n nella cella fotovoltaica	16
1.5	La cella fotovoltaica	21
2	I materiali per il fotovoltaico	25
2.1	Il silicio monocristallino e policristallino	26
2.2	Il silicio amorfo	27
2.3	Celle fotovoltaiche a film sottile	29
2.4	Il fotovoltaico organico	31
3	Il silicio amorfo	35
3.1	Il silicio amorfo idrogenato	36
3.1.1	Struttura atomica	36
3.1.2	Stati energetici	38
3.1.3	Proprietà ottiche	40
3.1.4	Proprietà elettriche	41
3.1.5	Drogaggio	42
3.2	Il silicio microcristallino	44
3.3	La struttura a diodo PIN	46
3.4	Celle fotovoltaiche al silicio a film sottile	48
3.4.1	Confronto tra celle fotovoltaiche al c-Si e al a-Si:H	48
3.4.2	Celle fotovoltaiche a-Si:H a singola giunzione	53
3.4.3	Degradazione delle celle fotovoltaiche al a-Si:H	54
3.5	Celle solari a-Si:H multigiunzione	56
3.6	Produzione delle celle fotovoltaiche al silicio amorfo	62
3.7	Cella HIT (<i>Heterojunction with Intrinsic Thin layer</i>)	63

4	Celle fotovoltaiche a film sottile	69
4.1	Tellururo di Cadmio	70
4.1.1	Struttura della cella	70
4.1.2	Efficienza	71
4.1.3	Problemi e svantaggi del CdTe	72
4.1.4	Mercato delle celle al CdTe	72
4.2	CIGS	73
4.2.1	Proprietà del CIGS	73
4.2.2	Struttura della cella fotovoltaica CIGS	74
4.2.3	Efficienza, deposizione e produzione commerciale	76
5	Il fotovoltaico di terza generazione	79
5.1	Cella di Grätzel	80
5.1.1	Configurazione della DSC	81
5.1.2	Principi operativi	82
5.1.3	Morfologia del film di ossido semiconduttore	83
5.1.4	Assorbimento della luce e coloranti	84
5.1.5	Sensibilizzanti basati sui <i>quantum dot</i>	86
5.1.6	Efficienza, vantaggi e svantaggi delle DSSC	87
5.1.7	Sviluppi e commercio su larga scala delle DSC	90
5.2	La cella fotovoltaica organica	92
5.2.1	I materiali organici e meccanismo di funzionamento delle celle organiche	93
5.2.2	Cella organica a <i>layer</i> singolo	94
5.2.3	Cella organica a <i>layer</i> doppio	96
5.2.4	Cella organica a eterogiunzione diffusa	97
5.2.5	Cella organica a eterogiunzione graduata	98
5.2.6	Difficoltà e progressi nella tecnologia OPV	98
6	Conclusioni	102

Capitolo 1

Introduzione al fotovoltaico

Il fotovoltaico è una tecnologia di semiconduttori che converte direttamente la luce solare in elettricità. Negli impianti fotovoltaici la generazione di potenza avviene in modo pulito, utilizzando una inesauribile e rinnovabile fonte di energia. I materiali fotovoltaici sono abbondanti, e la Terra riceve sei mila volte più energia solare di quella che l'uomo consuma. Inoltre, siccome il carburante - la luce del sole - è disponibile ovunque per tutti, qualunque nazione che costruisce impianti fotovoltaici sarà meno vulnerabile alle politiche energetiche internazionali ed al mercato dei combustibili fossili.

1.1 La radiazione solare

L'energia solare ha la sua origine nella reazione di fusione nucleare che avviene nel sole. Come mostra la figura 1.1, tale energia è emessa principalmente come onde elettromagnetiche nell'intervallo spettrale tra $0,2 \mu\text{m}$ e $2,5 \mu\text{m}$. L'intensità della radiazione solare nello spazio libero alla distanza media tra la terra ed il sole (tale distanza può variare nell'arco dell'anno) è chiamata costante solare, ed ha un valore di 1367 W/m^2 . La distribuzione spettrale delle radiazioni solari che raggiungono la terra può essere approssimata da quella di un corpo nero alla temperatura di 6000K . Tuttavia c'è una sufficiente differenza da questo spettro ideale per la quale si è preferito usare dati più esatti.

La luce del sole viene assorbita e sparsa quando passa attraverso l'atmosfera nel suo cammino verso la superficie terrestre. Fondamentalmente, sono importanti tre sorgenti di assorbimento atmosferico: gas atmosferici (O_2 , N_2 , ...), vapore acqueo e polvere. Il grado di attenuazione della radiazione solare è definita dalla massa d'aria (AM: Air Mass). La massa d'aria misura la lunghezza del percorso atmosferico, dal limite superiore dell'atmosfera assorbente alla superficie terrestre. Questa lunghezza si calcola considerando la lunghezza minima

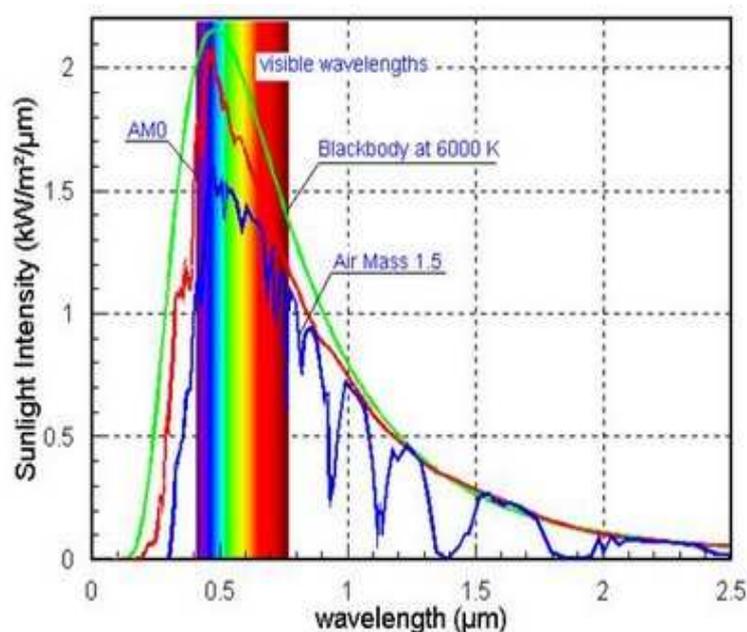


Figura 1.1: Intensità della radiazione solare in relazione alla lunghezza d'onda per AM0 e AM1,5.

del percorso quando il sole è allo zenit, infatti si ha $AM=1$ ($AM1$) in queste condizioni e l'intensità di radiazione solare è 1000 W/m^2 . La massa d'aria è approssimabile con

$$AM = \frac{1}{\cos \vartheta}$$

dove ϑ è l'angolo tra la linea disegnata dall'osservatore e il sole e la linea che va dall'osservatore e il sole. Oppure

$$AM = \frac{1}{\sin \varphi}$$

dove φ è l'angolo di elevazione solare, cioè l'angolo tra la linea che collega l'osservatore al sole e il piano orizzontale. In pratica la massa d'aria rappresenta lo spessore di atmosfera attraversato in direzione perpendicolare alla superficie terrestre e misurato al livello del mare. Quindi AM è minima quando il sole è allo zenit e che aumenta via via che il sole si abbassa sull'orizzonte. I casi importanti sono tre: $AM0$ ($AM=0$) descrive lo spettro solare al di fuori dell'atmosfera terrestre (quando l'intensità della radiazione solare è 1367 W/m^2), $AM1$ è la condizione sulla superficie della terra quando il sole è allo zenit, $AM1,5$ descrive la situazione quando l'angolo di elevazione solare è circa $\varphi = 42^\circ$ (quindi $\vartheta = 48^\circ$). Lo spettro solare ad $AM1,5$ vale circa 930 W/m^2 ed è

usato per caratterizzare l'energia solare in condizioni standard sulla superficie terrestre. Tuttavia, per semplicità, viene utilizzato un valore standardizzato di 1000 W/m^2 nella caratterizzazione di celle e moduli fotovoltaici che operano alla temperatura ambientale di 25°C .

Confrontando lo spettro della radiazione solare al suolo in condizioni AM1,5 con lo spettro della radiazione al di fuori dell'atmosfera, in condizioni AM0, si può notare nello spettro relativo alla condizione AM1,5 la presenza di numerose buche, non presenti nello spettro ad AM0, dovute:

1. all'assorbimento causato dalle molecole di vapor d'acqua e d'aria e dal pulviscolo atmosferico;
2. alla riflessione nello spazio.

L'irraggiamento solare globale (1000 W/m^2) è dato dalla somma di tre componenti: irraggiamento diretto, diffuso e riflesso. La radiazione solare diffusa, su base annua, è pari al 55% di quella globale, e d'inverno è molto maggiore in percentuale rispetto alle altre due componenti.

[1][2]

1.2 L'effetto fotovoltaico

Agli inizi del '900 Albert Einstein fornisce una spiegazione matematica all'effetto fotoelettrico, dimostrando in modo corretto che la luce possiede un'energia quantizzata. Questi quanti d'energia, chiamati fotoni, quando colpiscono una superficie metallica cedono la loro energia agli elettroni in superficie. In tal modo gli elettroni acquisiscono l'energia necessaria a rompere il legame ed aumentare la loro energia cinetica tanto da poter abbandonare il solido. L'effetto fotovoltaico è un particolare caso dell'effetto fotoelettrico.

1.2.1 I semiconduttori

Gli atomi in un materiale solido sono tenuti in posizione da dei legami, che possono essere di tipo ionico, covalente, metallico, a idrogeno o molecolare. I solidi con legame metallico sono eccellenti conduttori elettrici a causa degli elettroni più esterni dell'atomo che sono "liberi". I solidi con legame covalente sono di solito isolanti elettrici. I materiali isolanti sono estremamente duri ed hanno elevate temperature di fusione. Gli elementi caratterizzati da legami covalenti sono nel Gruppo IV della tavola periodica. Tra queste due categorie di materiali buoni conduttori o isolanti, c'è un importante gruppo di materiali solidi detti semiconduttori. Questi non hanno elettroni liberi che permettono

la conduzione elettrica a basse temperature; ma a temperatura ambiente mostrano una modesta conduttività elettrica, che aumenta all'aumentare della temperatura. Il silicio e il germanio, che appartengono al Gruppo IV della tavola periodica, sono i semiconduttori più importanti. Gli elementi del terzo e del quinto Gruppo si combinano chimicamente tra loro per formare composti che sono semiconduttori, per esempio l'arseniuro di gallio (GaAs) e l'arseniuro di indio (InAs). In modo simile, anche gli elementi del Gruppo II e del Gruppo VI quando si combinano formano composti, come il solfuro di zinco (ZnS) e ed il solfuro di cadmio (CdS), che sono semiconduttori.

I materiali isolanti, conduttori e semiconduttori differiscono tra loro, oltre che per le proprietà meccaniche, anche per l'*energy gap* E_g . Questa è l'energia per separare un elettrone dal legame con l'atomo e renderlo elettrone libero. Quando l'elettrone è legato all'atomo ha un certo livello d'energia chiamato banda di valenza. L'elettrone libero ha un'energia maggiore e sta in banda di conduzione. La differenza d'energia tra la banda di conduzione e la banda di valenza è l'*energy gap*, infatti è proprio l'energia da dare all'elettrone per "saltare" in banda di conduzione. I materiali isolanti e semiconduttori non drogati non possono avere un elettrone, in stato stazionario, che abbia un'energia compresa tra gli estremi dell'*energy gap*. Per questo motivo, come illustrato in figura 1.2, l' E_g è utilizzato per classificare i materiali in base alle caratteristiche elettroniche: sono conduttori i materiali con banda di valenza e banda di conduzione sovrapposte o che hanno un piccolissimo E_g , sono isolanti i materiali con un ampio E_g . Invece, i materiali semiconduttori, simili agli isolanti, hanno però *energy gap* relativamente poco ampia.

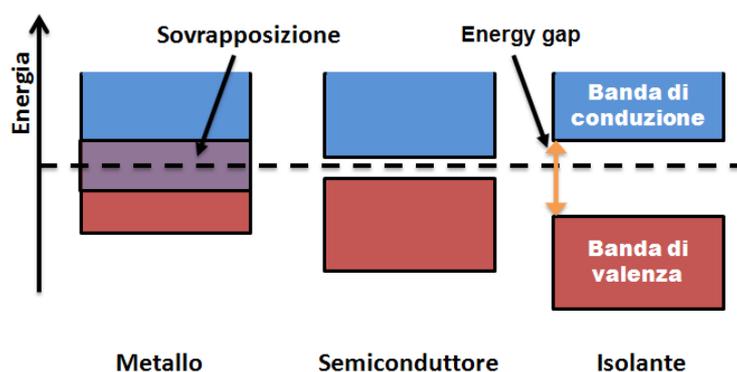


Figura 1.2: Diagrammi dell'energia di banda di materiali conduttori, semiconduttori e isolanti.

La figura 1.3 mostra la struttura cristallina del silicio. Il silicio ha quattro elettroni nella sua struttura atomica, quattro di questi sono nell'orbita più esterna e quindi sono debolmente legati con il nucleo. Questi quattro elettroni sono

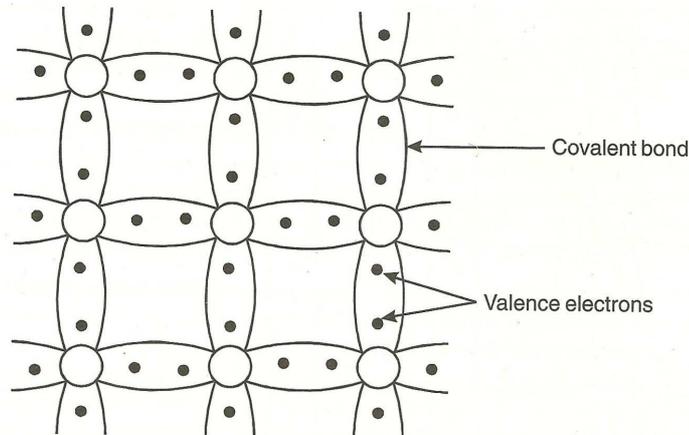


Figura 1.3: Struttura cristallina del silicio in due dimensioni.

chiamati “elettroni di valenza” e formano legami covalenti con altri quattro atomi di silicio, cioè ogni elettrone di valenza di un atomo di silicio è condiviso con un altro atomo di silicio. In questo modo si forma la struttura cristallina del silicio, in cui ogni atomo ha quattro atomi vicini con cui condivide un elettrone. Quindi ogni atomo avrà l’orbitale esterno completo e gli elettroni di valenza saranno strettamente legati ai nuclei.

In un silicio chimicamente puro (o intrinseco), il quale non contiene impurità (atomi estranei), questa situazione ideale esiste a 0°K : il comportamento del materiale è come un isolante poiché non ci sono elettroni liberi disponibili. Quando la temperatura del cristallo di silicio aumenta o viene colpito dalla luce, il legame si rompe: gli elettroni di valenza lasciano la banda di valenza andando in banda di conduzione e lasciano dietro a loro un buco, cioè un legame covalente libero, chiamato lacuna. La lacuna è un portatore di carica positiva, essendo il “buco” lasciato libero dall’elettrone.

Gli elettroni di valenza sono confinati nella banda di valenza; ma quando della luce con energia uguale o maggiore dell’ E_g colpisce il silicio, gli elettroni si spostano in banda di conduzione, creando un egual numero di lacune in banda di valenza. Questa situazione è rappresentata in figura 1.4. Il silicio puro ha $E_g=1,12$ eV a temperatura ambiente.

La lacuna è un legame covalente incompleto, perciò ha energia pari all’*energy gap*, cioè pari all’energia che ha causato la rottura del legame rendendo “conduttivo” (libero) l’elettrone. Quando è presente una lacuna in un legame, è relativamente semplice per un elettrone in banda di valenza in un atomo vicino lasciare il suo legame covalente per “riempire” la lacuna, creando una nuova lacuna nella sua posizione originale. Perciò la lacuna si muove in senso opposto

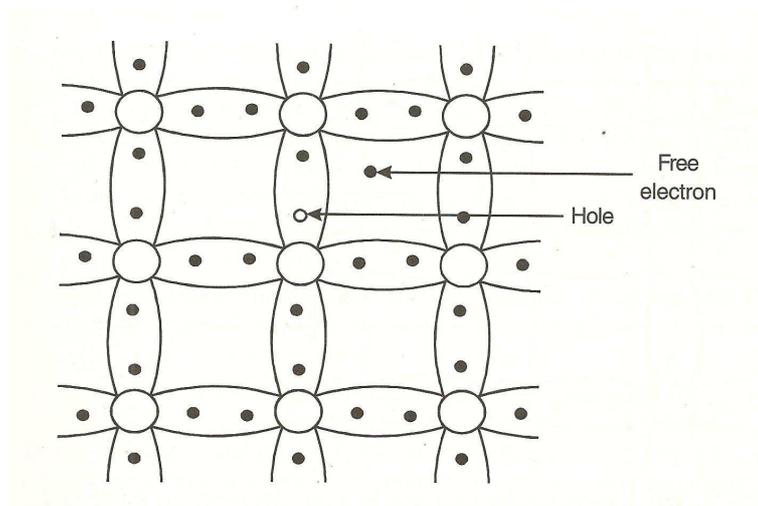


Figura 1.4: Struttura cristallina del silicio con un legame covalente rotto.

a quello dell'elettrone. Il movimento di lacune, che si comportano come cariche positive, costituiscono una corrente elettrica.

Consideriamo la situazione in cui il silicio viene drogato, cioè vengono inserite delle impurità nel suo reticolo. Queste impurità sono atomi di altri elementi, soprattutto fosforo (P) e boro (B), che appartengono al quinto e al terzo gruppo della tavola periodica, quindi hanno rispettivamente cinque e tre elettroni di valenza. Queste due situazioni sono rispettivamente raffigurate in figura 1.5 e in figura 1.6.

Per prima consideriamo la situazione dove un atomo di silicio viene rimpiazzato da uno di fosforo. Il fosforo ha cinque elettroni di valenza: quattro occupano i legami covalenti che l'atomo di silicio aveva con gli atomi di silicio vicini, mentre il quinto si può muovere liberamente come una carica di corrente. Aggiungendo altri atomi di fosforo, viene effettuata la creazione di ulteriori elettroni liberi. La densità di questi elettroni dipende dalla concentrazione del drogante. In questo modo si crea un silicio di tipo-n, in quanto il silicio avrà una carica complessiva negativa a causa degli elettroni liberi. Il drogante come il fosforo è chiamato "donatore".

Al contrario, se un atomo di silicio nel reticolo viene rimpiazzato con uno di boro che ha tre elettroni di valenza, i legami con solo tre atomi su quattro di silicio vicini sono completi. Quindi il quarto atomo di silicio vicino a quello di boro ha un legame covalente libero, il quale costituisce una lacuna. L'atomo di boro può catturare un elettrone da un legame vicino creando il quarto legame. Si è perciò creata una lacuna nella posizione originale dell'elettrone, che si

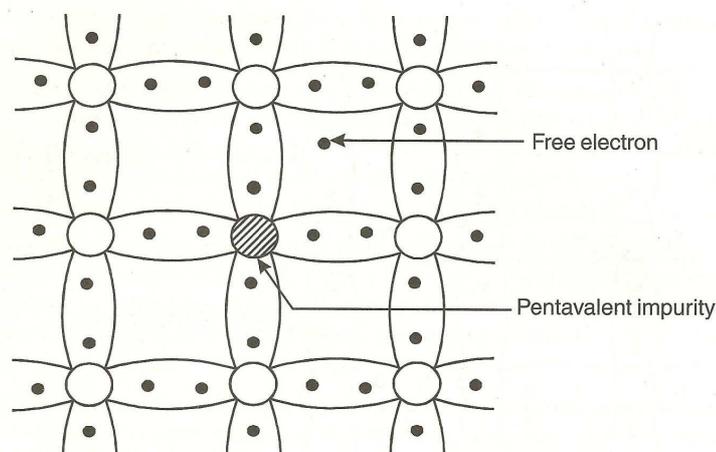


Figura 1.5: Struttura cristallina del silicio con un atomo rimpiazzato con uno di fosforo.

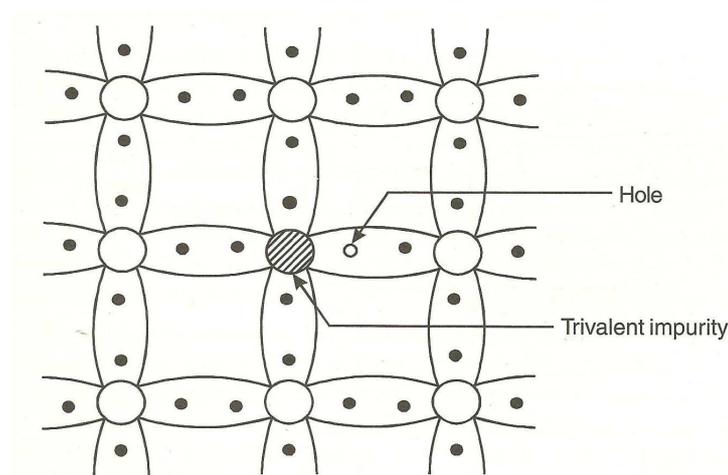


Figura 1.6: Struttura cristallina del silicio con un atomo rimpiazzato con uno di boro.

comporta come carica di corrente. Come per il drogaggio con fosforo, drogando ulteriormente il silicio con altri atomi di boro si creano più lacune. Il silicio così creato è detto di tipo-p perché ha più lacune che elettroni. La densità di lacune dipende dalla concentrazione di drogante che in questo caso è chiamato “accettore”.

Sia ‘n’ la concentrazione di elettroni nel silicio e ‘p’ la concentrazione di lacune.

Queste sono in relazione con l'*energy gap* E_g attraverso la formula:

$$np = Be^{\frac{E_g}{kT}} = n_i^2 \quad (1.1)$$

dove 'B' è una costante, 'k' è la costante di Boltzmann e 'T' è la temperatura. Nel silicio puro, o un altro semiconduttore intrinseco, le concentrazioni di elettroni e di lacune sono uguali e sono rappresentate da ' n_i ', la concentrazione di portatori di carica intrinseca. Nel silicio n_i vale circa 10^{10} cm^{-3} a temperatura ambiente.

La conduttività elettrica può essere alterata drogando con piccole quantità di droganti quali elementi donatori (Gruppo V) o accettori (Gruppo III). Ogni atomo donatore introdotto nel reticolo cristallino del silicio contribuisce con un elettrone in più; se la concentrazione di atomi donatori N_d è più alta di n_i , allora la concentrazione di elettroni n è approssimabile con N_d . Allora dalla formula (1.1) si ottiene:

$$p = \frac{n_i^2}{n} = \frac{n_i^2}{N_d} \quad (1.2)$$

In un semiconduttore di tipo-n (drogato con atomi donatori) si ha $n \gg p$, cioè gli elettroni sono i portatori di carica maggioritari e le lacune sono i portatori di carica minoritari.

Se invece il silicio è drogato con un elemento del terzo gruppo della tavola periodica, ogni atomo dopante crea una lacuna ed il semiconduttore sarà di tipo-p. Se N_a è la concentrazione di atomi accettori, allora:

$$n = \frac{n_i^2}{p} = \frac{n_i^2}{N_a} \quad (1.3)$$

Nei semiconduttori di tipo-p si ha $p \gg n$, cioè le lacune sono i portatori di carica maggioritari e gli elettroni sono i portatori di carica minoritari.

La conduttività elettrica di un semiconduttore drogato è data da:

$$\sigma = q\mu_n n + q\mu_p p \quad (1.4)$$

dove ' μ_n ' e ' μ_p ' rappresentano rispettivamente la mobilità degli elettroni e delle lacune, e 'q' è la carica dei portatori. Le mobilità dei portatori di carica sono caratteristiche del materiale semiconduttore e dipendono dalla concentrazione di drogante e dalla temperatura del materiale.

La natura del semiconduttore può essere cambiata aggiungendo atomi donatori al semiconduttore di tipo-p e atomi accettori al semiconduttore di tipo-n. Se la concentrazione di accettori e donatori diventa uguale, il semiconduttore rimane intrinseco perché non ci saranno portatori di carica liberi.[3]

1.2.2 Assorbimento della luce

Se un semiconduttore di *energy gap* E_g assorbe luce di energia $h\nu$, maggiore di E_g , allora ogni fotone assorbito porta un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione, creando un elettrone libero in banda di conduzione e una lacuna libera in banda di valenza. Qui 'h' è la costante di Plank e ' ν ' è la frequenza dell'onda della luce incidente al semiconduttore. La velocità di generazione di cariche per unità d'area della superficie del semiconduttore è quindi una funzione di E_g ; tuttavia, la riflessione della luce incidente alla superficie e la raccolta incompleta di portatori di carica influenzano tale velocità di generazione. Semiconduttori con *energy gap* basso generano più corrente elettrica.

L'*energy gap* di un semiconduttore è sempre di due tipi: diretto o indiretto. L'*energy gap* è detto diretto se il momento degli elettroni e delle lacune è lo stesso sia in banda di valenza che in banda di conduzione; in questo modo un elettrone può emettere direttamente un fotone nel passaggio dalla banda di conduzione a quella di valenza. Se invece l'*energy gap* è indiretto, un fotone non può essere emesso perché l'elettrone deve passare attraverso uno stato intermedio e trasferire il momento al reticolo cristallino. Lo stato ad energia minima nella banda di conduzione e lo stato ad energia massima nella banda di valenza sono ognuno caratterizzato da un certo momento del reticolo cristallino (momento cristallino o vettore-k), una sorta di vettore momento associato all'elettrone nel retico cristallino. Se i vettori-k sono gli stessi il semiconduttore ha *energy gap* diretta, cioè se il minimo della banda di conduzione è allineato con il massimo della banda di valenza. Se invece i momenti cristallini sono diversi, cioè il minimo della banda di conduzione e il massimo della banda di valenza sono disallineati, il semiconduttore ha *energy gap* indiretta e il passaggio di un elettrone tra una banda e l'altra avviene solo se tale elettrone perde o acquista un momento esterno.

Come mostra la figura 1.7, in un semiconduttore a *energy gap* diretto l'elettrone può spostarsi dal minimo stato d'energia nella banda di conduzione al massimo stato d'energia nella banda di valenza senza cambiare il momento cristallino. Nella figura 1.8 è mostrato come in un semiconduttore con *energy gap* indiretto un elettrone non può spostarsi dallo stato minimo nella banda di conduzione allo stato massimo nella banda di valenza senza cambiare il momento.

L'interazione tra elettroni, lacune e fotoni deve soddisfare la conservazione dell'energia e dei momenti nel reticolo cristallino. Un fotone con energia vicina all'*energy gap* del semiconduttore ha quasi momento zero (trascurabile). Così nei semiconduttori a *energy gap* diretto è possibile aver ricombinazione radiativa in quanto il momento si conserva automaticamente e l'elettrone in banda di conduzione si ricombina con una lacuna in banda di valenza rilasciando l'e-

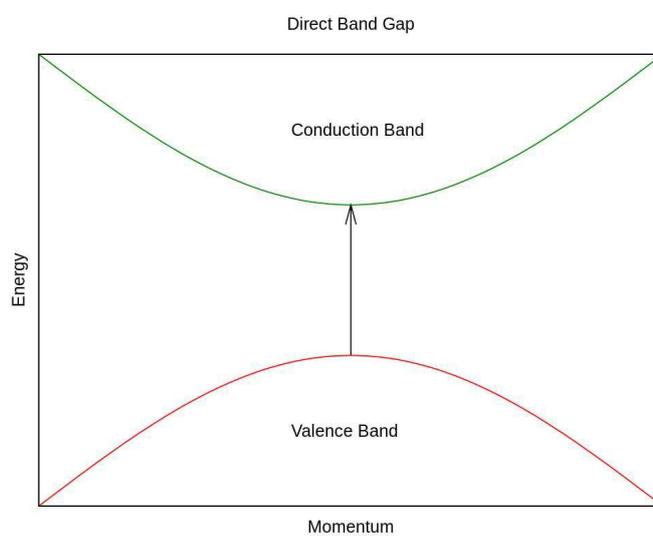


Figura 1.7: Energia e momento cristallino di un semiconduttore con *energy gap* diretto. E' raffigurata una transizione nella quale un fotone eccita un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione.

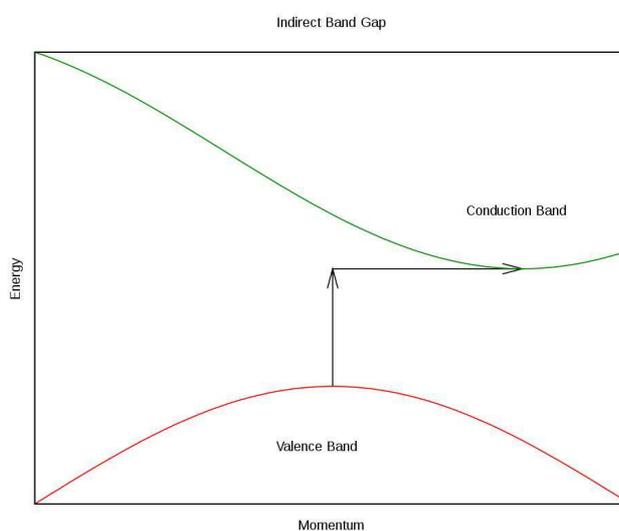


Figura 1.8: Energia e momento cristallino di un semiconduttore con *energy gap* indiretto.

nergia sotto forma di fotone. Invece nei semiconduttori a *energy gap* indiretto questo non è possibile perché i fotoni non portano momento cristallino e così la

conservazione di momento cristallino sarebbe violata; perciò la ricombinazione richiede l'emissione di un fonone, una quasi-particella che descrive un quanto di vibrazione in un reticolo cristallino rigido, il cui momento è la differenza tra il momento dell'elettrone e della lacuna. I semiconduttori con *energy gap* indiretto sono inefficienti nell'emissione di luce rispetto a quelli ad *energy gap* diretto, in quanto gli elettroni nella banda di conduzione coinvolgono anche un momento esterno (il fonone) per andare in banda di valenza. Il coinvolgimento del fonone rende questo processo molto meno probabile che si verifichi in un dato intervallo di tempo, ed è per questo che la ricombinazione radiativa è molto più lenta in materiali con *energy gap* indiretto di quelli con *energy gap* diretto.

Allo stesso modo l'assorbimento della luce in semiconduttori con *energy gap* indiretto è molto più debole che in uno con *energy gap* diretto. Poiché nel processo di emissione devono valere entrambe le leggi di conservazione dell'energia e del momento, l'unico modo per far passare un elettrone dal massimo della banda di valenza al minimo della banda di conduzione è di emettere (o assorbire) simultaneamente un fonone che compensi il momento mancante. Questa transizione combinata ha una probabilità molto minore. Quindi la luce che ha energia dei fotoni vicina all'*energy gap*, può penetrare più in profondità prima di essere assorbita in un semiconduttore a *energy gap* indiretto rispetto ad uno con *energy gap* diretto, almeno nella misura in cui l'assorbimento della luce è dovuto agli elettroni eccitati attraverso l'*energy gap*.

Sia 'x' la distanza dei fotoni di luce incidente dalla superficie del semiconduttore prima di essere assorbiti. La diminuzione del flusso di fotoni rispetto la superficie è di natura esponenziale e tale flusso alla distanza 'x' è:

$$P(x) = P(0)e^{-\alpha x} \quad (1.5)$$

dove α è il coefficiente di assorbimento.

Il rate di generazione di cariche per unità di volume è:

$$G(x) = -\frac{dP(x)}{dx} = \alpha P(0)e^{-\alpha x} \quad (1.6)$$

Il coefficiente di assorbimento è una funzione dell'energia dei fotoni $h\nu$ ed è zero per $h\nu < E_g$. In alcuni semiconduttori, α va a zero improvvisamente ed in altri va a zero gradualmente. Il primo è caratteristico dei semiconduttori a *energy gap* diretto, mentre il secondo è tipico dei semiconduttori a *energy gap* indiretto. Questo comportamento è importante per scegliere l'opportuno semiconduttore per la fabbricazione della cella fotovoltaica. Infatti il silicio è il più comune semiconduttore usato nelle celle fotovoltaiche, nonostante il fatto che abbia *energy gap* indiretto e quindi non assorba molto bene la luce.

Dalla figura 1.9 è chiaro che per il silicio, finché lo spessore è intorno ai 100

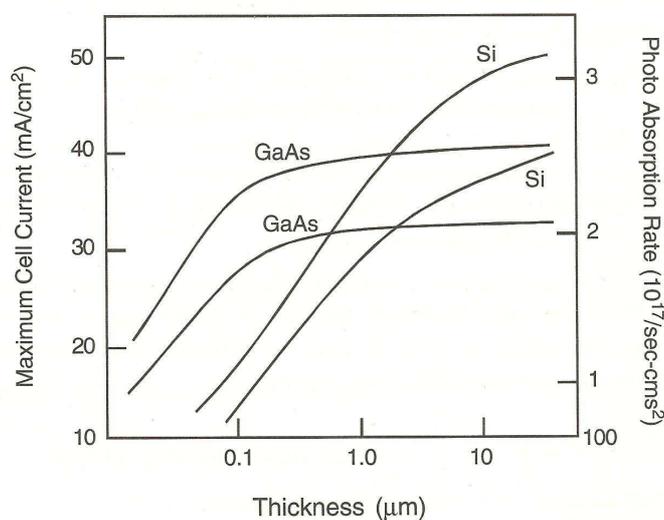


Figura 1.9: *Rate* di assorbimento di fotoni e massima corrente in una cella in funzione dello spessore del materiale, per semiconduttori a *energy gap* diretto e indiretto.

micrometri e oltre, tutti i fotoni di luce non vengono assorbiti. Mentre nell'arseniuro di gallio (GaAs), che è un semiconduttore a *energy gap* diretto, uno spessore di 1 micrometro è sufficiente per assorbire tutti i fotoni. Evidentemente, i semiconduttori a *energy gap* diretto sono i favoriti nella fabbricazione di celle fotovoltaiche anche perché permettono di risparmiare materiale. Infatti, se le celle in silicio fossero più fine, molta luce (in particolare gli infrarossi) passerebbe attraverso. Quindi le celle a film sottile sono fatte di semiconduttori a *energy gap* diretto, i quali assorbono la luce in una regione più sottile, e conseguentemente le celle possono essere costruite con un *layer* attivo molto fino, spesso minore di 1 micrometro di spessore.

Se la concentrazione di cariche eccede il loro valore di equilibrio, le cariche in eccesso si ricombinano ed avviene la ricombinazione di cariche. Il *rate* di ricombinazione è:

$$\frac{n - n_0}{\tau} = \frac{p - p_0}{\tau} \quad \left[\frac{\text{cm}^{-3}}{\text{sec}} \right] \quad (1.7)$$

dove ' n_0 ' e ' p_0 ' sono rispettivamente i valori della concentrazione di elettroni e della concentrazione di lacune in equilibrio e ' τ ' è la costante di tempo di vita delle cariche. Se τ ha un valore alto in un semiconduttore, lo renderà un buonissimo materia per le celle fotovoltaiche. Nel silicio quasi puro la costante di vita delle cariche è attorno a pochi millisecondi, ma in un silicio di bassa qualità τ è molto bassa a causa della presenza di punti difettosi elettricamente

attivi, dislocazioni e di altri difetti del materiale che sollecitano il processo di ricombinazione. La costante di vita dei portatori di carica (elettroni o lacune) è legata alla lunghezza di diffusione 'L' (distanza percorsa prima che le cariche si siano ricombinate). La concentrazione di carica in eccesso dei portatori di carica minoritari decresce esponenzialmente con la distanza dal piano del semiconduttore dove sono state generate. [3]

1.3 Teoria della giunzione p-n

La giunzione p-n, mostrata in figura 1.10, è l'interfaccia tra una regione di tipo-p con una regione di tipo-n di un semiconduttore. Il modo usuale di creare una giunzione p-n è di drogare un blocchetto di semiconduttore puro con atomi donatori da una parte e con atomi accettori dall'altra. A causa dell'alta concentrazione di elettroni nella regione di tipo-n e di lacune nella regione di tipo-p, gli elettroni tenderanno a muoversi dalla parte-n alla parte-p e le lacune viceversa dalla parte-p alla parte-n per diffusione. Le lacune degli ioni accettori vicino la giunzione nella regione di tipo-p scompaiono a causa della ricombinazione con gli elettroni che si sono diffusi attraverso la giunzione. Allo stesso modo gli elettroni nella regione di tipo-n si ricombinano con le lacune che attraversano la giunzione dalla regione di tipo-p. Così, però, si liberano cariche fisse nelle vicinanze della giunzione; cioè c'è una densità di carica libera causata dagli atomi donatori che hanno perso l'elettrone libero e dagli atomi accettori che hanno perso la lacuna libera. Quindi, nelle vicinanze della giunzione, nella regione di tipo-n ci sono ioni positivi e nella regione di tipo-p ci

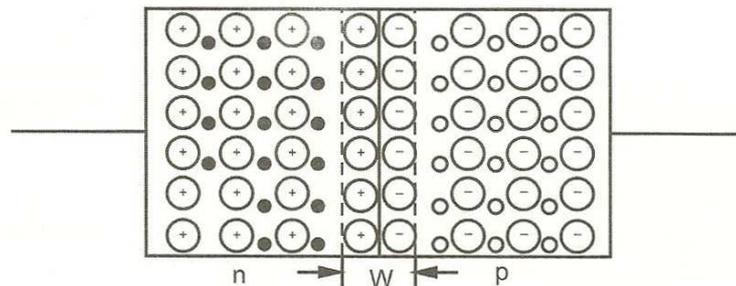


Figura 1.10: Giunzione p-n; gli atomi donatori sono rappresentati dai segni più e gli elettroni che donano dai piccoli cerchi riempiti, gli ioni accettori sono rappresentati dai segni meno e le lacune che hanno generato da piccoli cerchi vuoti.

sono ioni negativi. Poiché questa regione è svuotata dal movimento di cariche, viene proprio chiamata regione di svuotamento o regione di carica spaziale. La larghezza 'w' di tale regione è dell'ordine di poche decine di micrometri.

La diffusione dei portatori di carica ha perciò lasciato atomi ionizzati (le cariche libere) che danno luogo ad un campo elettrico 'E' orientato dagli ioni positivi verso gli ioni negativi. Questo campo elettrico frena la diffusione di cariche da una regione all'altra portando ad una condizione di equilibrio. In presenza di campo elettrico dovrebbe esserci un corrente di deriva. Ma questa si oppone alla corrente di diffusione. Infatti queste due correnti si bilanciano, e per questo motivo c'è equilibrio dinamico.

La zona di tipo-p e la zona di tipo-n rispettivamente alla destra e alla sinistra della regione di carica spaziale nella rappresentazione delle figura 1.10, sono dette regioni quasi neutre, in cui il campo elettrico è trascurabile.

I portatori di carica esistono soltanto al di fuori della regione di svuotamento: alla destra predominano le lacune e alla sinistra ci sono elettroni. La concentrazione di carica non uniforme, oltre al campo elettrico, crea anche una differenza di potenziale alla giunzione, detto potenziale di contatto V_d . Come mostrato in figura 1.11 questo potenziale di contatto costituisce una barriera di potenziale energetico, ed è data dalla formula:

$$qV_d = kT \ln \left(\frac{N_a N_d}{n_i^2} \right) \quad (1.8)$$

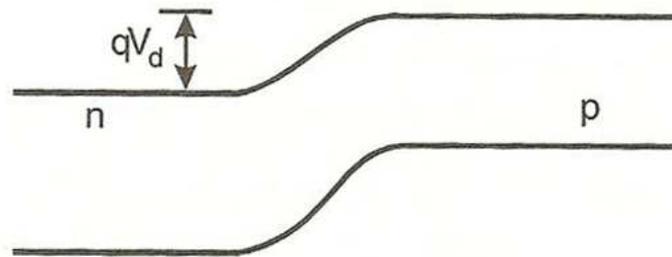


Figura 1.11: Diagramma delle bande energetiche senza polarizzazione.

Per polarizzare la giunzione, cioè applicare ai suoi capi una tensione, si devono fare delle ipotesi. Innanzitutto la tensione non viene applicata direttamente alla giunzione, ma alle regioni quasi neutre. La più importante ipotesi è di un basso livello di iniezione, cioè la concentrazione di portatori minoritari è molto più piccola rispetto alla densità di drogante (portatori maggioritari). Di conseguenza le cadute di tensione sulle regioni quasi neutre e sui contatti con i

blocchetti di silicio sono trascurabili. Quindi tutta la tensione V applicata cade tutta sulla giunzione. La tensione sulla giunzione diventa $V_d - V$. Quando viene applicata una tensione 'V' positiva attraverso la giunzione p-n con la regione di tipo-p orientata verso il positivo del generatore, allora la giunzione è polarizzata direttamente. La regione di svuotamento si riduce. Allora il campo esterno causato dalla tensione 'V' si oppone al campo creato nella giunzione dalle cariche libere, perciò il campo nella giunzione p-n diminuisce. Quindi diminuisce la deriva dei portatori di carica minoritari. Di conseguenza, essendo calata la barriera di potenziale, gli elettroni sono liberi di muoversi verso la regione di tipo-p e le lacune verso la regione di tipo-n (aumenta la diffusione). Questo rende possibile una corrente nel circuito esterno. Questa situazione viene illustrata dalla figura 1.12.

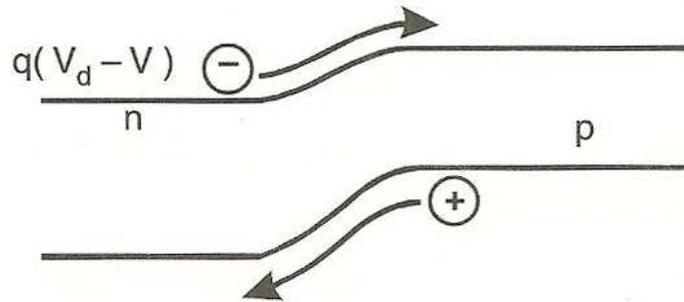


Figura 1.12: Diagramma delle bande energetiche con polarizzazione diretta.

Se si applica una tensione 'V' negativa al morsetto della zona di tipo-p, la giunzione è polarizzata in inversa (analogamente si potrebbe applicare una tensione positiva alla zona di tipo-n). In questo modo le lacune nella regione di tipo-p e gli elettroni nella regione di tipo-n vengono spinti lontano dalla giunzione. Infatti la tensione sulla giunzione $V_d - V$ aumenta, e di conseguenza aumenta il campo elettrico nella giunzione, aumenta la regione di svuotamento e aumenta la carica fissa. Tutto questo comporta che in polarizzazione inversa nella giunzione passi soltanto una corrente molto piccola, detta corrente inversa di saturazione, dovuta all'elevato campo elettrico che causa la deriva dei portatori minoritari.

In polarizzazione diretta, le correnti elettriche risultanti a causa del moto dei portatori di carica possono essere espresse attraverso le formule:

$$\frac{dJ_n}{dx} - \frac{n_p - n_{p0}}{q\tau_n} = 0 \quad J_n = q\mu_n n_p E + qD_n \frac{dn_p}{dx} \quad (1.9)$$

per gli elettroni nella regione di tipo-p, e

$$\frac{dJ_p}{dx} - \frac{p_n - p_{n0}}{q\tau_p} = 0 \quad J_p = q\mu_p p_n E + qD_p \frac{dp_n}{dx} \quad (1.10)$$

per le lacune nella regione di tipo-n; dove ‘J’ è la densità di corrente, ‘D’ è il coefficiente di diffusione, ‘n_p’ e ‘p_n’ sono rispettivamente la concentrazione di elettroni nella regione di tipo-p e la concentrazione di lacune nella regione di tipo-n. Assumendo che i livelli di drogante sui due lati della barretta di silicio siano uniformi, le equazioni possono essere risolte usando le condizioni sul bordo della giunzione (dove la corrente è massima). Risulta che la corrente che attraversa la giunzione vale:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{qV}{\gamma kT}} - 1 \right) \quad (1.11)$$

dove ‘V’ è la tensione applicata alla giunzione, ‘I₀’ è la corrente di saturazione inversa¹, ‘q’ è la carica elementare, ‘k’ è la costante di Boltzmann, ‘T’ è la temperatura assoluta sulla superficie di giunzione tra la zone di tipo-p e quella di tipo-n, ‘γ’ è il coefficiente di emissione². Il termine ‘kT/q’ è definito come tensione termica ‘V_T’ e vale tra 25mV e 26mV a temperatura ambiente.[2][3]

1.4 La giunzione p-n nella cella fotovoltaica

Come già detto, la cella fotovoltaica è un dispositivo elettronico che converte l’energia solare direttamente in energia elettrica attraverso l’effetto fotovoltaico. La cella è un tipico dispositivo a semiconduttore a giunzione p-n, quindi un diodo.

Come illustrato in figura 1.13, quando la luce colpisce il dispositivo, i fotoni che posseggono una certa energia vengono assorbiti dal materiale semiconduttore e vengono generate cariche elettriche (elettroni e lacune). Queste cariche si diffondono attraverso la giunzione dove è presente un forte campo elettrico, il quale per deriva separa gli elettroni e le lacune spingendoli in direzioni opposte (elettroni verso la regione di tipo-n dove c’è la carica fissa positiva e lacune verso la regione di tipo-p dove c’è la carica fissa negativa). Una volta attraversato il campo, gli elettroni liberi non tornano più indietro, perché il campo, agendo come un diodo, impedisce loro di invertire la marcia. Perciò, quando

¹dipende dalle caratteristiche costruttive del diodo, è direttamente proporzionale alla superficie della giunzione p-n e assume quindi valori variabili tra i 10⁻¹⁰A, quando le dimensioni del diodo sono grandi, ed i 10⁻¹⁵A, quando le dimensioni del diodo sono piccole.

²dipende dal processo di fabbricazione, e vale circa 2 per il silicio per grandi valori della corrente, dovuto alla resistenza serie e all’alto livello di iniezione, e circa 1 per bassi valori.

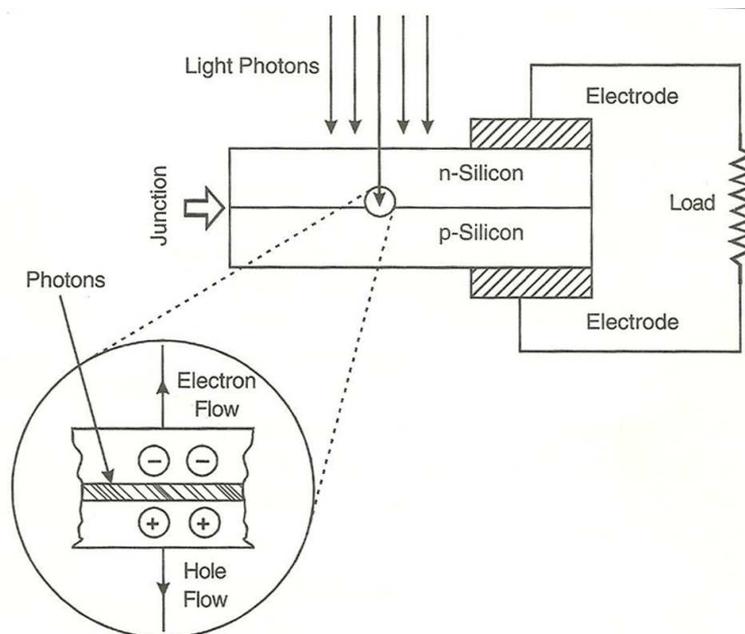


Figura 1.13: Principio di funzionamento dell'effetto fotovoltaico in una cella.

la luce incide sulla cella fotovoltaica, le cariche positive sono spinte in numero crescente verso la parte inferiore della cella e le cariche negative verso quella superiore, o viceversa, a seconda del tipo di cella. Se la parte inferiore e quella superiore sono collegate da un conduttore, le cariche libere lo attraversano e si osserva una corrente elettrica. Fino a quando la cella resta esposta alla luce, l'elettricità fluisce con regolarità sotto forma di corrente continua. Questa corrente, detta fotocorrente, dipende dall'intensità dei fotoni incidenti e dalla natura del semiconduttore con il quale è stata costruito il dispositivo a giunzione. Il merito della cella fotovoltaica è quello di eseguire questa conversione energetica da luce ad elettricità senza alcun rumore o inquinamento e con poca manutenzione.

Sotto illuminazione, viene generata una fotocorrente I_{ph} che circola come corrente inversa di un diodo ed è dipendente dall'intensità della luce incidente. La corrente risultante è:

$$I = -I_{ph} + I_0 \left(e^{\frac{qV}{\gamma kT}} - 1 \right) \quad (1.12)$$

ed è rappresentata dalla curva 2 in figura 1.14. P_m è il punto di massima potenza nel punto di lavoro ottimale.

Due importanti parametri sono la corrente di cortocircuito I_{sc} e la tensione a circuito aperto V_{oc} (tensione a vuoto). Se i terminali della giunzione sono

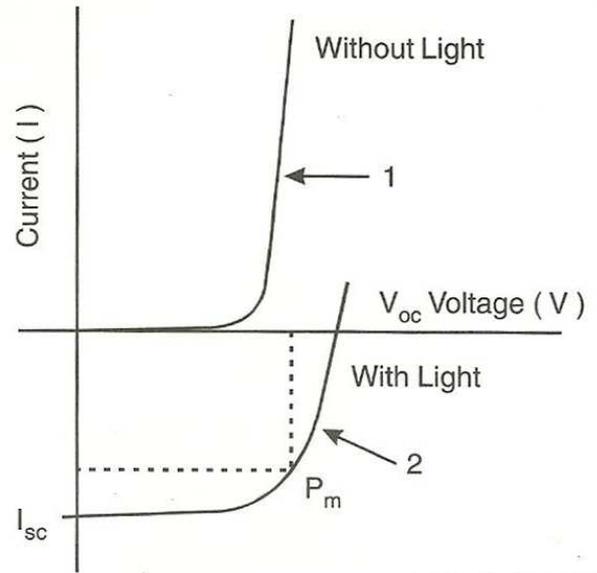


Figura 1.14: Caratteristica corrente-tensione (I-V) di una cella. La curva 1 rappresenta il comportamento senza luce incidente, la curva 2 con luce incidente.

cortocircuitati, nella giunzione non scorre corrente. Allora, quando la giunzione viene illuminata, la corrente massima, chiamata corrente di cortocircuito, scorre attraverso la giunzione dalla parte p alla parte n. Questa fotocorrente è causata da tre contributi: lacune generate nella regione di tipo-n, elettroni generati nella regione di tipo-p, e portatori di carica generati nella regione di carica spaziale prima che si ricombinino. I_{sc} dipende da come è stata progettata la cella ed è proporzionale al flusso di fotoni. Se invece il carico è un circuito aperto, la corrispondente tensione è chiamata tensione a vuoto V_{oc} ed è la tensione massima.

I_{sc} e V_{oc} sono in relazione con la potenza d'uscita al punto di lavoro ottimale P_m tramite la formula:

$$P_m = V_{oc} \times I_{sc} \times FF \quad (1.13)$$

dove FF è il fill factor: rapporto tra la massima potenza ottenibile in pratica e quella teorica, espresso dalla formula:

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (1.14)$$

V_m e I_m sono la tensione e la corrente nel punto di lavoro ottimale. Tipicamente V_m è 75-90% di V_{oc} e I_m è 85-99% di I_{sc} per il silicio.

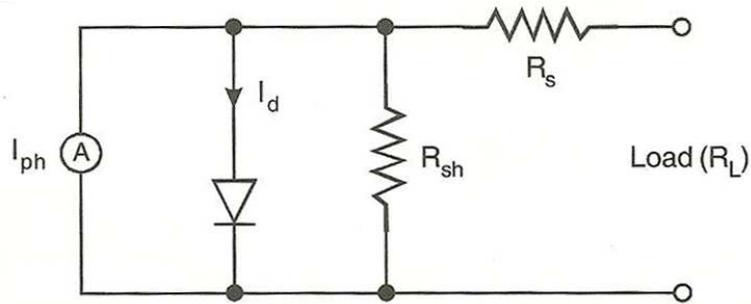


Figura 1.15: Circuito equivalente della cella fotovoltaica.

L'efficienza di conversione, η , è definita come:

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{\text{Intensità luce incidente}} \quad (1.15)$$

dove J_{sc} è la densità di corrente di cortocircuito. L'efficienza sarà alta se saranno alti J_{sc} , V_{oc} e FF. Un angolo stretto nella caratteristica I-V indica un alto FF.

Nell'effettivo funzionamento della cella fotovoltaica i meccanismi resistivi ed i collegamenti entrano in gioco significativamente, come illustrato nel circuito equivalente di una cella fotovoltaica in figura 1.15; di conseguenza la caratteristica corrente-tensione si allontana da quella ideale ed il FF cala (figura 1.16).

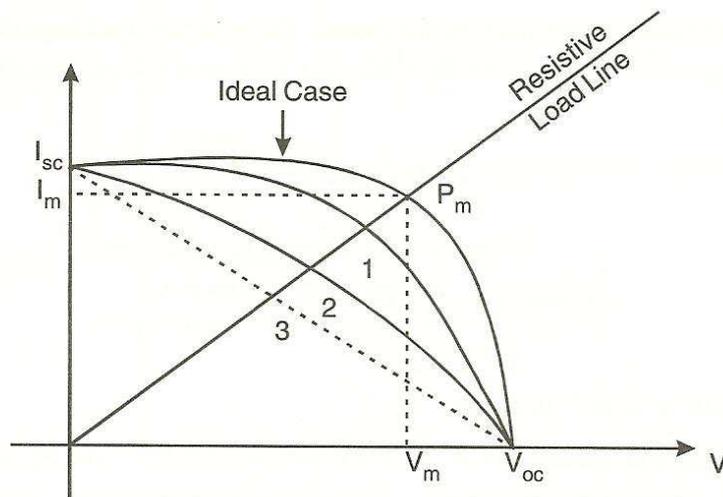


Figura 1.16: Caratteristiche I-V: 1, 2, 3 con R_s crescente.

La V_{oc} e l'energy gap E_g sono collegate in prima approssimazione tramite la

seguinte relazione:

$$V_{oc} = \frac{E_g}{q} \quad (1.16)$$

Siccome la generazione di corrente decresce con l'aumentare dell'*energy gap*, significa che l'efficienza della cella raggiunge il suo massimo ad un certo *range* di valori di E_g . Quindi la variazione nell'*energy gap* influenza la conversione nelle celle. In primo luogo, un E_g largo riduce la corrente inversa di saturazione ed aumenta la V_{oc} la quale a sua volta tende ad aumentare l'efficienza. In secondo luogo, un'ampia E_g significa che pochi fotoni possono essere assorbiti perché solo quei fotoni che posseggono un'energia maggiore o uguale a E_g rompono i legami degli elettroni, il quanto a sua volta fa diminuire l'efficienza. Il risultato netto di questi due effetti opposti sono mostrati in figura 1.17. L'efficienza calcolata ha un massimo di circa 25% a E_g uguale a circa 1,5 eV e decade da entrambe le parti oltre questo valore di energia.

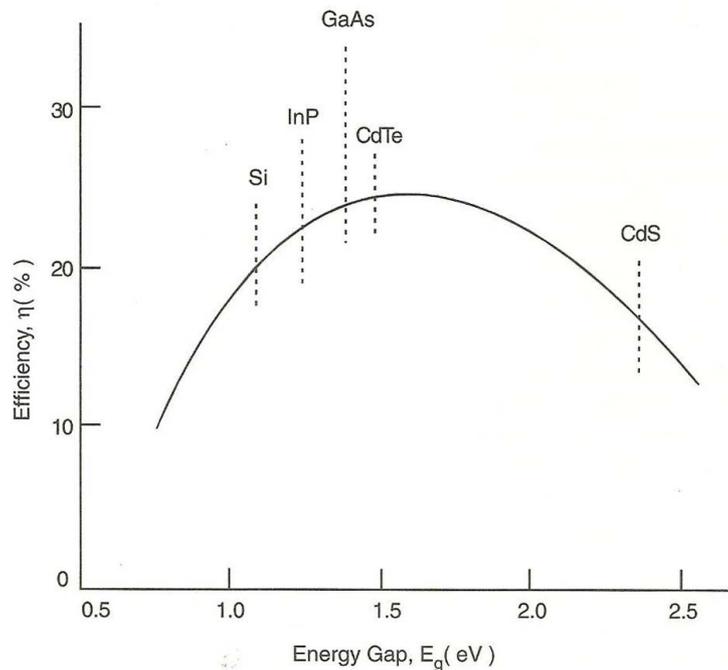


Figura 1.17: Efficienza in funzione dell'*energy gap* per celle di materiali diversi.

Dalla figura 1.17 traspare che i semiconduttori composti - telloruro di cadmio (CdTe), arseniuro di gallio (GaAs) e fosforo di indio (InP) - hanno E_g attorno a questo valore. In pratica, i semiconduttori con *energy gap* nel *range* tra 1,0 e 1,7 eV sono utilizzati per celle fotovoltaiche di massima efficienza. Queste

includono quelle al silicio mono e multicristallino ($E_g=1,12$ eV), al diseleniuro di rame e indio ($E_g=1,05$ eV) e silicio amorfo ($E_g=1,7$ eV).

I dispositivi a base di silicio hanno le giunzioni con lo stesso materiale (omogiunzioni), mentre molti dei dispositivi con semiconduttori composti hanno giunzioni con due materiali diversi (eterogiunzioni). Le eterogiunzioni di solito usano un sottile *layer* di semiconduttore di tipo-n con ampia *energy gap* che forma una giunzione con un materiale di tipo-p assorbente. Generalmente questa è la struttura preferita per costruire le celle.[2][3]

1.5 La cella fotovoltaica

Un impianto fotovoltaico è un impianto elettrico costituito essenzialmente dall'assemblaggio di più moduli fotovoltaici. Un modulo fotovoltaico è un dispositivo optoelettronico, composto da celle fotovoltaiche, in grado di convertire l'energia solare incidente direttamente in energia elettrica mediante effetto fotovoltaico, tipicamente impiegato come generatore di corrente in un impianto fotovoltaico.

In pratica, la cella solare è un diodo con grande superficie, attraversato da corrente quando è sottoposto alla luce. L'energia che si può poi sfruttare dipende dalle caratteristiche del materiale di cui è costituita la cella: l'efficienza di conversione (percentuale di energia contenuta nelle radiazioni solari che viene trasformata in energia elettrica disponibile ai morsetti) per celle commerciali al silicio è in genere compresa tra il 13% e il 20 %. Infatti, di tutta l'energia che investe la cella solare sotto forma di radiazione luminosa, solo una parte viene convertita in energia elettrica disponibile ai suoi morsetti. I motivi di tale bassa efficienza sono molteplici e possono essere raggruppati in quattro categorie:

1. Riflessione: non tutti i fotoni che incidono sulla cella penetrano al suo interno, dato che in parte vengono riflessi dalla superficie della cella e in parte incidono sulla griglia metallica dei contatti.
2. Fotoni troppo o poco energetici: per rompere il legame tra elettrone e nucleo è necessaria una certa energia, e non tutti i fotoni incidenti possiedono energia sufficiente. D'altra parte alcuni fotoni troppo energetici generano coppie elettrone-lacuna, dissipando in calore l'energia eccedente quella necessaria a staccare l'elettrone dal nucleo.
3. Ricombinazione: non tutte le coppie elettrone-lacuna generate vengono raccolte dal campo elettrico di giunzione e inviate al carico esterno, dato

che nel percorso dal punto di generazione verso la giunzione possono incontrare cariche di segno opposto e quindi ricombinarsi.

4. Resistenze parassite: le cariche generate e raccolte nella zona di svuotamento devono essere inviate all'esterno. L'operazione di raccolta viene effettuata dai contatti metallici, posti sul fronte e sul retro della cella. Anche se durante la fabbricazione viene effettuato un processo di lega tra silicio e alluminio dei contatti, resta una certa resistenza all'interfaccia, che provoca una dissipazione che riduce la potenza trasferita al carico. Nel caso di celle al silicio policristallino, l'efficienza è ulteriormente diminuita a causa della resistenza che gli elettroni incontrano ai confini tra un grano e l'altro e, ancor più nel caso di celle al silicio amorfo, per la resistenza dovuta all'orientamento casuale dei singoli atomi.

La tipica cella fotovoltaica ha uno spessore complessivo compreso tra 0,25 e 0,35 mm ed è costituita da silicio mono o multicristallino. Essa, generalmente di forma quadrata, misura solitamente 125x125 mm e produce, con un irraggiamento di 1 kW/m² ad una temperatura di 25°C, una corrente compresa tra i 3 e i 4 ampere e una tensione di circa 0,5V, con una potenza corrispondente di 1,5 - 2 W_p.

Poiché la potenza di una cella fotovoltaica varia al variare della sua temperatura e della radiazione, per poter fare dei confronti sono state definite delle condizioni standard alle quali fa riferimento il cosiddetto watt di picco (W_p), relativo alla potenza fornita dalla cella alla temperatura di 25°C sotto una radiazione di 1000 W/m² e in condizioni di AM1,5.

In generale la caratteristica di una cella fotovoltaica è funzione di tre variabili fondamentali: intensità della radiazione solare, temperatura e area della cella. L'intensità della radiazione solare non ha un effetto significativo sul valore della tensione a vuoto; viceversa l'intensità della corrente di corto circuito varia in modo proporzionale al variare dell'intensità dell'irraggiamento, crescendo al crescere di questa. La temperatura non ha un effetto significativo sul valore della corrente di corto circuito; al contrario, esiste una relazione di proporzionalità tra questa e la tensione a vuoto, diminuendo la tensione al crescere della temperatura. L'area della cella non ha alcun effetto sul valore della tensione; viceversa esiste una diretta proporzionalità tra questa e la corrente disponibile.[2][3]

L'orientamento e l'inclinazione sono due fattori fondamentali per determinare il rendimento di una cella. Un cattivo orientamento può causare forti perdite di rendimento energetico. Al pari può accadere con una cattiva inclinazione. Partiamo dal presupposto che una cella deve catturare la maggiore quantità di energia solare possibile. Per farlo deve essere esposto direttamente ai raggi solari in modo perpendicolare e non sempre è facile. Durante la giornata la

posizione del sole nel cielo non è mai la stessa. Inoltre, le zone d'ombra causate dalla presenza di ostacoli (alberi, palazzi, ecc) sono sempre in agguato. Per catturare l'irraggiamento solare in modo perpendicolare i moduli fotovoltaici sono sempre rivolti verso il sole. La nostra stella percorre il cielo nella zona sud del cielo nell'emisfero boreale del pianeta (in pratica il nostro). Al contrario, nell'emisfero australe il percorso del sole nel cielo ha luogo a nord. Pertanto nel nostro continente tutti i moduli sono teoricamente orientati verso sud. L'inclinazione è invece determinata dalla latitudine del luogo di installazione dei pannelli. Il motivo è molto semplice: quanto più ci si allontana dall'equatore, tanto più il percorso del sole si svolge più in basso nell'orizzonte. Alla nostra latitudine l'inclinazione migliore è di circa 45° , come conseguenza delle condizioni AM1,5. Possono però verificarsi delle eccezioni alla regola teorica dell'orientamento verso sud. Alcune zone geografiche sono caratterizzate da alcune regolarità meteorologiche locali nel corso della giornata. Ad esempio, la foschia nelle ore del mattino o le precipitazioni piovose in quelle pomeridiane. In questi casi l'orientamento verso sud non è detto sia la soluzione migliore. Per ottenere l'orientamento migliore delle celle occorre tenere in conto dei fattori meteo e della morfologia del territorio.

- Orientamento verso sud-ovest: molti progettisti tendono ad orientare i moduli verso sud/sud-ovest (ponente) per massimizzarne il rendimento nelle ore pomeridiane, quando i raggi del sole sono particolarmente più caldi. L'orientamento verso sud-ovest consente di catturare i raggi solari in modo perpendicolare nelle ore del pomeriggio, sacrificando quelli della mattina quando la foschia e la nebbia possono ostacolare l'irraggiamento.
- Orientamento verso sud-est: può accadere che una determinata regione geografica sia caratterizzata da regolari precipitazioni piovose nelle ore pomeridiane (ad esempio alcune zone costiere e montane). In quest'ultimo caso i progettisti tendono ad orientare i moduli verso sud/sud-est (levante) per massimizzarne il rendimento nelle ore della mattina, sacrificando la fascia oraria pomeridiana della giornata.[7]

Capitolo 2

I materiali per il fotovoltaico

Per produrre una cella efficiente, i semiconduttori utilizzati devono avere una buona capacità di raccogliere sia i portatori minoritari che quelli maggioritari generati dalla rottura dei legami a causa dei fotoni della luce. In molti altri dispositivi elettronici, le performance per lo più governate dalle proprietà dei portatori maggioritari, i quali pongono vincoli meno rigorosi sull'ottimizzazione dei dispositivi.

Sono richieste un certo numero di proprietà per rendere un materiale semiconduttore adatto per le celle fotovoltaiche. I più essenziali riguardano le condizioni elettriche e riguardante i fotoni:

1. Forte assorbimento della luce su una vasta gamma spettrale. Questa proprietà implica che è meglio scegliere un certo energy gap. La maggior efficienza nell'assorbimento avviene a 1,4-1,5 eV.
2. Una buona proprietà di raccolta sia per i portatori minoritari che per quelli maggioritari, una bassa perdita di cariche che si ricombinano e una grande resa luminosa.
3. Basso costo, infatti sono preferibili le strutture a film sottile.
4. Stabilità in funzione sia del tempo che delle condizioni di luce (contatti metallici stabili e resistenza alla corrosione).
5. Alta abbondanza della materia prima facilmente reperibile per una produzione in larga scala.
6. Tecnologie che salvaguardino l'ambiente.

I materiali delle celle fotovoltaiche dovrebbero realizzare queste proprietà il più possibile. Tuttavia è un compito difficile cercare di soddisfarle tutte in una volta.

Un ampio numero di considerazioni teoriche governa la scelta del semiconduttore ottimale per la conversione dell'energia solare nelle celle. La teoria dell'effetto fotovoltaico può essere usata per predire la caratteristica di un semiconduttore che opererà con la massima efficienza nella cella. I criteri per la scelta del materiale ottimale derivano dall'interazione tra le proprietà ottiche del semiconduttore, le quali determinano la frazione di spettro solare da utilizzare, e le sue proprietà elettriche.

Il miglioramento nell'efficienza di una cella si può ottenere attraverso un processo sempre più spinto di purificazione del materiale semiconduttore utilizzato (tanto più è puro tanto maggiore è la radiazione solare captata e convertita) oppure attraverso l'uso combinato di più materiali semiconduttori che coprano in assorbimento la maggior parte possibile di spettro della radiazione solare incidente. Tuttavia tanto maggiore è l'efficienza tanto maggiori tendono ad essere i costi in quanto più spinto e raffinato diventa il processo di fabbricazione delle celle. [1]

2.1 Il silicio monocristallino e policristallino

Le tecnologie basate sul silicio cristallino (*c*-Si) dominano tutt'oggi la produzione di pannelli fotovoltaici. Il silicio cristallino offre parecchi vantaggi rispetto agli altri materiali per celle fotovoltaiche, che includono abbondanza, un'affermata tecnologia di base, materiale di alta qualità e stabilità. Gli svantaggi principali sono l'energy gap indiretto e gli alti costi per i processi di fabbricazione di materiali e dispositivi a base di silicio.

Il silicio monocristallino è il materiale di base dell'industria elettronica. È costituito da un cristallo singolo di silicio, che ha un reticolo cristallino continuo e ininterrotto nell'intero campione, senza bordi di grano, i quali possono avere effetti significativi sulle proprietà fisiche ed elettriche del materiale. Un solido monocristallino) è un materiale in cui il reticolo cristallino è continuo.

I moduli commerciali in silicio monocristallino hanno un'efficienza tra il 16 ed il 18 %, mentre la massima efficienza per una cella in laboratorio è del 25 %. [4]

Il wafer di monocristallo si produce con il metodo Czochralsky, basato sulla cristallizzazione che si origina immergendo un "seme" di materiale molto puro nel silicio liquido; viene poi estratto e raffreddato lentamente per ottenere un "lingotto" di monocristallo, che avrà forma cilindrica (da 13 a 30 cm di diametro e 200 cm di lunghezza). Il lingotto verrà drogato positivamente mediante l'aggiunta di boro e poi affettato in wafer aventi uno spessore compreso tra i 250 e i 350 micrometri.

Il silicio policristallino è un materiale costituito da cristalli di silicio disallineati.

I materiali policristallini sono solidi composti di molti piccoli cristalli, spesso microscopici, detti cristalliti, di varie dimensioni e orientazioni. La variazione nella direzione può essere casuale o direzionale, e può essere dovuta alla crescita e alle condizioni di lavorazione. Il silicio policristallino ha un livello di impurità pari a 1 parte per miliardo o inferiore. Le celle commerciali in silicio policristallino hanno un'efficienza che va dal 12 al 14%, mentre l'efficienza massima ottenuta è 20,4%. [4]

Il wafer di multicristallo si origina invece dalla fusione e successiva ricristallizzazione del silicio di scarto dell'industria elettronica ("scraps" di silicio, come avviene anche per il wafer di monocristallo). Da questa fusione si ottiene un "pane" che viene tagliato verticalmente in lingotti con forma di parallelepipedo. Un successivo taglio orizzontale porta alla creazione di fette aventi uno spessore simile a quello delle celle di monocristallo (250 - 350 micrometri). Rispetto al monocristallo, il wafer di multicristallo consente efficienze comunque interessanti a costi inferiori. Perché il wafer diventi una vera e propria cella fotovoltaica, occorre (sia per il mono che per il multicristallo):

- "pulirlo" mediante un attacco in soda;
- introdurre nel materiale atomi di fosforo (il drogaggio di tipo N), affinché si realizzi la giunzione p-n. Questo avviene facendo passare lentamente le fette all'interno di un forno, che "diffonde" nel materiale acido ortofosforico, contenente appunto gli atomi di fosforo desiderati;
- dopo aver applicato un sottile strato di antiriflesso (biossido di titanio, TiO_2), si realizzano, per serigrafia o elettrodeposizione, i contatti elettrici anteriori (una griglia metallica che raccoglierà le cariche elettriche) e posteriori (una superficie continua, sempre metallica);
- a questo punto la cella viene testata mediante una simulazione delle condizioni standard di insolazione (1000 W/m^2 a 25°C con spettro AM1,5), per poterla classificare e quindi raggruppare insieme a celle aventi analoghe caratteristiche elettriche. Questo passaggio è molto importante per evitare di realizzare dei moduli con celle molto diverse tra di loro, che porterebbero ad una drastica riduzione delle prestazioni del modulo fotovoltaico.

Le tecnologie solari che usano silicio mono e policristallino sono considerate come della prima generazione di fotovoltaico. [2]

2.2 Il silicio amorfo

Oltre al silicio di tipo cristallino, ultimamente si nota un forte interesse, da parte di diverse aziende produttrici, a realizzare linee di produzione di moduli

basati sul silicio amorfo (pannelli solari a Film Sottile o Thin Film). Con l'amorfo, in realtà, non si può parlare di celle, in quanto si tratta di deposizioni di silicio (appunto allo stato amorfo) su superfici che possono anche essere ampie.

Il silicio amorfo (a-Si) è la forma non cristallina del silicio. Come già detto, il silicio è un atomo con quattro elettroni di valenza che forma normalmente legami tetraedrici con altri quattro atomi di silicio confinanti. Nel silicio cristallino questa struttura tetraedrica si ripete su larga scala a formare un reticolo cristallino ordinato. Nel silicio amorfo questo ordine a lungo raggio non è presente e gli atomi formano un reticolo disordinato e continuo. Non tutti gli atomi nel silicio amorfo sono tetra-coordinati. A causa della natura disordinata del materiale, alcuni atomi hanno dei legami disponibili. Questi legami disponibili costituiscono dei difetti nella reticolo disordinato e sono responsabili del suo comportamento elettrico. Questo materiale può essere passivato dall'idrogeno, che si lega ai legami disponibili riducendone il numero per unità di volume anche di parecchi ordini di grandezza. In questo modo si ottiene il silicio amorfo idrogenato (a-Si:H), che presenta una densità di difetti sufficientemente bassa per il suo impiego. Tuttavia tale materiale è sfortunatamente soggetto a degradazione indotta dalla luce.

Uno dei principali vantaggi del silicio amorfo rispetto a quello cristallino sta nella tecnica di produzione, dato che è possibile depositare film sottili di silicio amorfo su grandi superfici mediante plasma enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD). Tale tecnica risulta vantaggiosa rispetto alla produzione di wafer di silicio cristallino, ottenuti dal taglio di sbarre di silicio monocristallino. Il silicio amorfo può essere drogato in modo analogo al silicio cristallino, così da formare strati drogati tipo-p o tipo-n e permetterne l'uso per dispositivi elettronici.

Leghe amorfe di carbonio e silicio (carburo di silicio amorfo) sono una variante interessante di questo materiale. L'introduzione del carbonio permette, all'aumentare della sua concentrazione, di aumentare il gap tra la banda di conduzione e la banda di valenza, con lo scopo di aumentare l'efficienza dei pannelli fotovoltaici realizzati con strati di carburo di silicio amorfo. I film così ottenuti possono anche essere realizzati in modo da essere trasparenti per la luce visibile. Per contro le proprietà elettroniche di questi semiconduttori (principalmente la mobilità elettronica), peggiorano con l'aumento di carbonio nella lega, a causa dell'aumento del disordine nella rete di atomi. Il silicio amorfo possiede un energy gap maggiore del silicio cristallino (Si-c) (1,7 eV contro 1,1 eV): ciò significa che è più efficiente nell'assorbire la parte visibile dello spettro della luce solare, ma meno efficace nel raccogliere la parte infrarossa.

Il silicio amorfo è presente sul mercato già da diversi anni, ma fino ad ora non si era guadagnato una quota di mercato significativa, soprattutto a causa dei dubbi esistenti sulla sua stabilità nel tempo poiché, col passare degli anni,

spesso si verificava una riduzione delle prestazioni. Per questa ragione l'amorfo veniva (e viene ancora oggi) usato soprattutto per applicazioni "indoor", cioè per alimentare piccoli utilizzatori, come calcolatrici tascabili, orologi, gadget vari.

Di recente si è messa a punto una tecnologia produttiva che realizza più strati di silicio amorfo, la cosiddetta "eterogiunzione", che sembra risolvere i passati problemi di stabilità.

Per quanto riguarda il costo, il tradizionale silicio amorfo presenta costi minori rispetto al silicio cristallino (mono o poli), mentre l'amorfo a due o tre giunzioni necessita di ulteriori riduzioni di costo affinché possa diffondersi su larga scala.

Le celle fotovoltaiche di silicio amorfo e più in generale qualsiasi cella a film sottile sono dette della seconda generazione di fotovoltaico, in quanto hanno ridotto i costi di produzione e la quantità di silicio per la produzione.[2][5]

Le celle fotovoltaiche al silicio amorfo verranno ampiamente discusse nel capitolo successivo.

2.3 Celle fotovoltaiche a film sottile

Il film sottile solare è uno dei settori in più rapida crescita nel mercato dei pannelli solari. Questo probabilmente è dovuto al fatto che il costo di produzione di questi nuovi sistemi risulta essere assai più contenuto rispetto a quelli di silicio tradizionali. Questi nuovi sistemi infatti richiedendo meno materiale per produrre energia elettrica (il silicio). Il silicio è abbondante, ma nella sua forma pura è costoso. Il film sottili utilizzando al contrario strati molto sottili di silicio, riducono in tal modo i costi. Lo spessore della pellicola di materiale attivo varia da 1 micrometro a 100 micrometri. Il principale svantaggio di queste nuove tecnologie è che i pannelli solari realizzati con film sottili sono in media meno efficienti di quelli che utilizzano celle solari tradizionali. Ciò significa che una area più ampia è necessaria per produrre la stessa quantità di energia solare. Però il film sottile fotovoltaico ha due principali vantaggi: prezzo contenuto di produzione e vasta gamma di applicazioni. In contrasto a questi fattori positivi risulta esserci ancora il limite dell'efficienza ad ostacolarne un rapido e deciso sviluppo; ma attualmente, si stanno sviluppando nuove e numerose tecniche che rapidamente potrebbero effettivamente far superare per diffusione e convenienza i pannelli di silicio tradizionali.

Vi sono numerosi metodi per realizzare film sottili di diversi materiali e in particolare di ceramici. Questi si suddividono principalmente in tre macro classi: metodi in fase gassosa, liquida o solida. Ogni metodo fa ottenere risultati differenti sia a seconda delle condizioni di temperatura, pressione e materiale di partenza, ma anche e principalmente in funzione del metodo di organizzazione.

Nella tecnologia del film sottile solare i singoli semiconduttori sono semplicemente evaporati e depositati in strati sopra un supporto di vetro o di metallo, ma anche su supporti flessibili come teli che possono essere opportunamente piegati secondo le esigenze applicative. Tra i vari sotto metodi di produzione, un particolare accenno e doveroso effettuarlo in riferimento alla tecnologia denominata con il termine di “sputtering” (rientrante nella macro classe dei metodi in fase gassosa). Lo sputtering risulta essere un sistema ecologico in cui un bombardamento di ioni estrae atomi da vari materiali depositandoli sul substrato scelto. Questo processo avviene sotto vuoto e richiede un tempo minore rispetto alla semplice evaporazione. Lo sputtering è la tecnologia più pulita di ogni altra tecnica di rivestimento e fornisce una differenziata combinazione di vantaggi basata prima di tutto su un metodo di deposizione economicamente efficiente che genera un sottile e uniforme rivestimento, ed in secondo luogo su un processo a bassa temperatura. Altri vantaggi evidenziano un forte legame tra il film semiconduttore ed il substrato perché entrambi sono saldati a livello molecolare, una versatilità operativa perché è un trasferimento a freddo, che può essere usato per depositare materiali su ogni tipo di substrato, come i metalli, la ceramica, il vetro e i materiali plastici, ed infine il processo ha la possibilità di automatizzare il controllo di deposizione. La deposizione per sputtering consente di avere film di ottima qualità, composti da ogni tipo di materiale e con particolari accorgimenti consente la creazione di ricoprimenti con proprietà differenti dal materiale di partenza.

Attualmente, nella produzione fotovoltaica, i principali materiali impiegati per la realizzazione dei nuovi moduli cosiddetti a film sottile risultano essere:

- Il Silicio amorfo, in cui gli atomi silicei vengono depositi chimicamente in forma amorfa, ovvero strutturalmente disorganizzata, sulla superficie di sostegno. Questa tecnologia impiega quantità molto esigue di silicio (spessori dell'ordine del micron). I moduli in silicio amorfo mostrano in genere una efficienza meno costante delle altre tecnologie rispetto ai valori nominali, pur avendo garanzie in linea con il mercato. Il dato più interessante riguarda l'EROEI, che fornisce valori molto alti (in alcuni casi arrivano anche a 9), il che attesta l'economicità di questa tecnologia.
- Tellururo di cadmio (CdTe).
- Solfuro di cadmio (CdS) microcristallino, che presenta costi di produzione molto bassi in quanto la tecnologia impiegata per la sua produzione non richiede il raggiungimento delle temperature elevatissime necessarie invece alla fusione e purificazione del silicio. Esso viene applicato ad un supporto metallico per spray-coating, cioè viene letteralmente spruzzato come una vernice. Tra gli svantaggi legati alla produzione di questo gene-

re di celle fotovoltaiche vi è la tossicità del cadmio ed il basso rendimento del dispositivo.

- Arseniuro di gallio (GaAs), una lega binaria con proprietà semiconduttive, in grado di assicurare rendimenti elevatissimi, dovuti alla proprietà di avere un gap diretto (a differenza del silicio). Viene impiegata soprattutto per applicazioni militari o scientifiche avanzate (come missioni automatizzate di esplorazione planetaria o fotorivelatori particolarmente sensibili). Tuttavia il costo proibitivo del materiale monocristallino a partire dal quale sono realizzate le celle, lo ha destinato ad un impiego di nicchia.
- Diseleniuro di indio rame (CIS), con opacità variabile dal 100% al 70% ottenuta mediante fori ricavati direttamente nel film.
- Diseleniuro di indio rame gallio (CIGS).[2]

Questa tecnologia di celle a film sottile, di cui ne fanno parte anche le celle al silicio amorfo, sono la seconda generazione del fotovoltaico e sono costituite da semiconduttori allo stato solido. Nel capitolo 4 verranno evidenziate le principali e più importanti tecnologie a film sottile: celle al tellururo di cadmio e celle CIS e CIGS.

2.4 Il fotovoltaico organico

Il principio di funzionamento delle celle organiche imita artificialmente il processo della fotosintesi clorofilliana. Le sperimentazioni si stanno concentrando su un'ampia gamma di materiali, che vanno dai pigmenti a base vegetale, ai polimeri, a materiali ibridi organico/inorganico. L'aspetto più interessante delle celle organiche è che utilizzano al meglio le potenzialità della tecnologia a film sottile: i piccolissimi spessori, pari a pochi milionesimi di millimetro, permettono la realizzazione di pannelli su substrati plastici flessibili e leggeri. Si tratta di moduli realizzabili con le metodologie proprie dell'industria della stampa, semplicemente depositando la pellicola fotovoltaica su ampie superfici, evitando tutti i dispendiosi trattamenti richiesti dal silicio. Oltre alle caratteristiche di leggerezza e di flessibilità, le celle organiche hanno il vantaggio di poter avere diverse colorazioni, favorendone l'applicazione su superfici di ogni tipo. Considerando i continui progressi della ricerca, è difficile dare valori precisi sui rendimenti delle celle organiche, che variano anche a seconda della tecnologia e dei materiali utilizzati.

Le efficienze al momento più alte (circa l'11%) sono state raggiunte con le celle *dye-sensitized* (DSSC, dall'acronimo inglese *Dye-Sensitized Solar Cell*), realizzate con molecole sintetiche e caratterizzate dalla presenza di nanocristalli in

biossido di titanio. Le celle completamente organiche, invece, hanno efficienze ancora poco soddisfacenti, ma in prospettiva risultano molto interessanti per la completa eco-compatibilità dei materiali utilizzati.

Il principio base per ottenere una corrente significativa da una cella organica quando viene illuminata consiste da una parte nella sintesi di opportuni pigmenti o polimeri che assorbano efficacemente lo spettro solare, dall'altro sull'organizzazione su dimensioni dell'ordine di una decina di nanometri di queste molecole fotoassorbenti con altri materiali (in eterogiunzioni, per esempio formando delle miscele) che "strappino" da essi e poi trasportino i portatori di carica fotoeccitati.

Gli strati attivi delle celle organiche o polimeriche sono delle pellicole sottilissime spesse meno di un millesimo di millimetro frapposti tra due elettrodi, di cui uno solitamente metallico e l'altro trasparente per fare passare la luce solare. La deposizione dei materiali in film sottili avviene a costi ridotti, sia in soluzione liquida come veri e propri inchiostri o attraverso semplici processi di evaporazione. È possibile quindi usare metodi tipici dell'industria della stampa. Inoltre il fatto che i processi non richiedono alte temperature e i materiali siano "plastici" rende la tecnologia adatta a produzioni su substrati di film flessibili aprendo opportunità diverse sia dal punto di vista delle applicazioni (immaginate tendoni, coperture, superfici curve fotovoltaiche) che di fabbricazione (es. stampa in rotoli tipica di una tipografia). Questo rappresenta una grossa via per il futuro abbattimento dei costi del fotovoltaico. Per la tecnologia su flessibile una delle sfide più grandi è quello di sviluppare dispositivi che durino molti anni con barriere efficaci ed a basso costo contro l'ingresso di ossigeno e vapore acqueo che tendono a degradare i materiali. Gli sviluppi recenti anche su questo aspetto mostrano trends promettenti.

È di oltre 11% l'efficienza più alta riportata per le *Dye Solar Cells* (DSC, letteralmente "cella solare a colorante") in laboratorio. Qui la parte fotoelettricamente attiva, spesso una decina di micrometri, è costituita da un pigmento che si ancora su di uno strato di ossido di titanio (TiO_2) nanoporoso e da un elettrolita. Questi sono inserite a *sandwich* tra due vetri conduttivi trasparenti che sono anche degli ottimi incapsulanti. Il TiO_2 è facilmente depositato con la tecnica della stampa serigrafica con il design voluto su larghe aree ed è possibile sintetizzare una varietà di molecole di pigmento molto ampia e diversa influenzando sia la performance fotovoltaica che la colorazione. È proprio questa flessibilità nella deposizione e formulazione dei materiali che può rendere "fotovoltaica" una facciata colorata semitrasparente, molto attraente per l'integrazione architettonica nel *Building Integrated Photovoltaics* (BIPV). Le DSC inoltre lavorano bene anche in luce diffusa ed ad angoli obliqui, proprietà che forniscono a questa tecnologia una produzione energetica integrata sull'anno vantaggiosa anche rispetto ad altre tecnologie a parità di watt di picco instal-

lati. Il potenziale per rendere facciate verticali generatrici di potenza elettrica e quindi contribuire al fabbisogno energetico di un edificio è grande. Le DSC vengono anche sviluppate su sottili lamiere metalliche che possono essere rese conformabili con superfici curve.

È continuo lo sforzo per sviluppare nuovi materiali, incrementare le efficienze ed i tempi di vita, per lo sviluppo di moduli e pannelli di larga area con performance che si avvicinano il più possibile a quelle delle celle di laboratorio con tecniche di fabbricazione automatizzate, efficienti ed a basso costo.

La tecnologia del fotovoltaico organico rappresenta la terza generazione nel campo del fotovoltaico.[5][6]

Capitolo 3

Il silicio amorfo

La più semplice giunzione a semiconduttore usata nelle celle fotovoltaiche per separare i portatori di carica generati dai fotoni della radiazione luminosa incidente è la giunzione p-n, un'interfaccia tra una regione di tipo-p e una regione di tipo-n dello stesso conduttore. Pertanto, la proprietà base di semiconduttore di un materiale, cioè la possibilità di variare la sua conduttività attraverso il drogaggio, deve essere subito dimostrata prima che il materiale venga considerato come un candidato adatto per le celle fotovoltaiche. Questo è il caso del silicio amorfo.

Il primo *layer* di silicio amorfo risale al 1965. tuttavia, ci sono voluti più di dieci anni prima che Spear e LeComber, due scienziati della Dundee University, dimostrassero che il silicio amorfo possiede proprietà semiconduttrici mostrando che il silicio amorfo può essere drogato di tipo-n e tipo-p aggiungendo rispettivamente fosforo o diborano. Questa è stata una scoperta di vasta portata perché fino a quel momento si pensava che il silicio amorfo non potesse essere drogato. A quel tempo non era stato immediatamente riconosciuto l'importante ruolo che l'idrogeno aveva nei nuovi film a silicio amorfo drogato. Infatti il silicio amorfo adatto per applicazioni elettroniche, dov'è richiesto drogaggio, è una lega di silicio e idrogeno. Quindi il silicio amorfo per applicazioni elettroniche è chiamato silicio amorfo idrogenato (a-Si:H).

Il riuscito drogaggio del silicio amorfo ha iniziato un grande interesse nel materiale e le attività di ricerca in questo campo sono cresciute esponenzialmente in tutto il mondo. Le ragioni per questo interesse sono principalmente due. Per prima, il materiale ha molte interessanti proprietà che hanno aperto a molte opportunità nelle applicazioni con dispositivi a semiconduttore. La seconda è la tecnica di deposizione dello strato di a-Si:H che ha permesso la produzione di film di questo materiale semiconduttore su ampie aree e a bassa temperatura. A causa dell'alto coefficiente di assorbimento del silicio amorfo idrogenato nel campo del visibile dello spettro solare, 1 micrometro di spessore è sufficiente ad assorbire il 90% dell'energia solare luminosa utilizzabile. Le basse temperature

di fabbricazione permettono l'uso di molti tipi di substrati su cui depositare il film di $a\text{-Si:H}$, come lastre di vetro, di metallo o fogli di polimeri. Queste caratteristiche hanno reso il silicio amorfo idrogenato un promettente candidato per celle fotovoltaiche low-cost a film sottile. Oggi la tecnologia a celle $a\text{-Si:H}$ è una tecnologia matura per celle a film sottile. I moduli al silicio amorfo idrogenato rappresentano circa il 6% della totale produzione di moduli fotovoltaici nel mondo. Recentemente sono stati introdotti moduli sperimentali basati su una combinazione di celle solari $a\text{-Si:H}$ e celle al silicio microcristallino idrogenato ($\mu\text{-Si:H}$). Un carattere distintivo di questo nuovo tipo di cella è che tutti gli strati basati sul silicio vengono depositati a basse temperature ($T < 600^\circ\text{C}$) tramite la tecnica PECVD.[8]

3.1 Il silicio amorfo idrogenato

Per comprendere la progettazione ed il funzionamento di una cella solare basata sul $a\text{-Si:H}$, diverso dal silicio cristallino ($c\text{-Si}$), le proprietà di tale materiale sono riassunte e confrontate a quelle del silicio monocristallino.

3.1.1 Struttura atomica

A differenza della cella al silicio mono e policristallino, le celle a silicio amorfo sono costruite con una pellicola sottile (thin film) di silicio. Queste pellicole hanno struttura amorfa, cioè una struttura senza un prestabilito ordine del reticolo. La figura 3.1 illustra la differenza nella struttura atomica tra il silicio monocristallino e il silicio amorfo idrogenato. La figura 3.1a mostra schematicamente la struttura del silicio monocristallino. Ogni atomo di silicio è legato con legami covalenti a quattro atomi vicini perché il silicio ha quattro come numero di valenza. Tutti i legami hanno la stessa lunghezza e gli angoli tra i legami sono uguali. Può essere definita una cella unitaria, dalla quale il reticolo cristallino può essere riprodotto duplicando la cella unitaria e ammassando le celle duplicate una vicina all'altra. Tale disposizione atomica regolare viene descritta come una struttura con disposizione a lungo raggio.

La figura 3.1b illustra che il silicio amorfo idrogenato non mostra un ordine strutturale a lungo raggio come nel caso del silicio monocristallino. Tuttavia qualcosa di simile c'è nella configurazione atomica su scala atomica locale: la maggior parte degli atomi di silicio hanno legami covalenti con quattro atomi vicini. Il silicio amorfo idrogenato ha la stessa disposizione a corto raggio del silicio monocristallino ma manca di disposizione a lungo raggio. I piccoli scostamenti negli angoli e nelle lunghezze dei legami tra atomi vicini nel $a\text{-Si:H}$ portano ad una perdita completa della struttura localmente ordinata su una

scala maggiore di poche distanze atomiche. La risultante struttura atomica del $a\text{-Si:H}$ è detta reticolo casuale continuo. A causa della disposizione a corto raggio nel reticolo casuale continuo del silicio amorfo idrogenato, il concetto comune di semiconduttore di bande energetiche di stato, rappresentate dalla banda di conduzione e dalla banda di valenza, può ancora essere usato.

Le deviazioni più grandi negli angoli e nelle lunghezze dei legami tra atomi vicini nel $a\text{-Si:H}$ provocano i cosiddetti legami deboli o sforzati. L'energia dei legami deboli è più alta dell'energia dei legami covalenti ottimali del silicio monocristallino. Quindi i legami deboli si possono facilmente rompere e creare dei difetti o "mancanze" nel reticolo atomico, cioè ci sono dei legami liberi negli atomi di silicio. Si nota che nel reticolo casuale continuo la definizione di un difetto è modificata rispetto alla struttura cristallina. Se in un cristallo ogni atomo che è fuori posto nel reticolo forma un difetto, in un reticolo casuale continuo invece un atomo non può essere fuori posto perché non ha un posto prestabilito. Siccome l'unica caratteristica strutturale specifica di un atomo in un reticolo casuale continuo è la coordinazione con i suoi vicini, un difetto nel silicio amorfo idrogenato è la mancanza di coordinazione. Questo avviene quando un atomo ha troppi o troppi pochi legami. Nel $a\text{-Si:H}$ i difetti sono maggiormente rappresentati da atomi di silicio che hanno legami covalenti con solo tre altri atomi di silicio ed hanno un elettrone spaiato, un cosiddetto

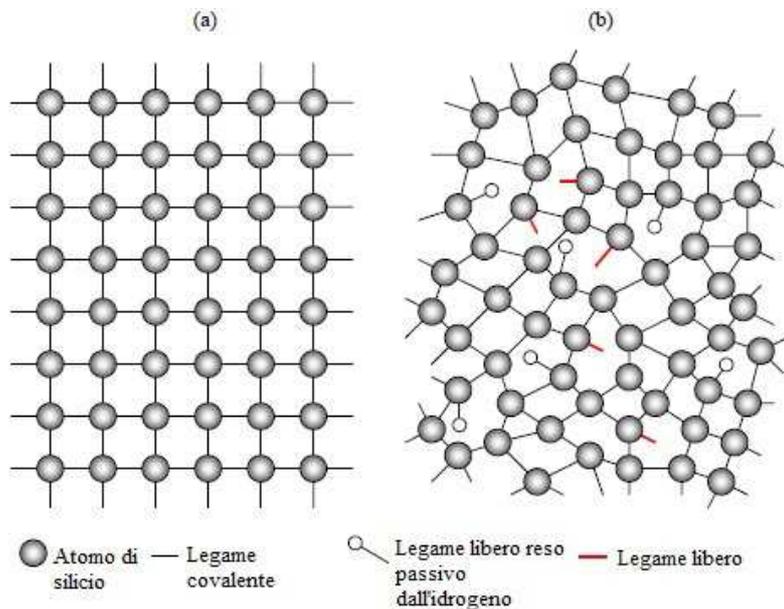


Figura 3.1: Rappresentazione schematica della struttura del silicio monocristallino (a) e del silicio amorfo idrogenato (b).

“legame penzolante”, cioè un elettrone libero. Poiché questa configurazione è il difetto dominante nel a-Si:H, i difetti nel silicio amorfo idrogenato sono spesso relativi ai legami penzolanti.

Quando il silicio amorfo viene depositato su un substrato in modo tale che l'idrogeno possa essere incorporato nel reticolo, allora gli atomi di idrogeno si legano con la maggior parte dei legami liberi. Si dice che i legami penzolanti (liberi) vengono resi passivi dall'idrogeno. L'idrogeno che si lega ai legami liberi degli atomi di silicio (passivazione a idrogeno) riducono i legami penzolanti da circa 10^{21}cm^{-3} nel a-Si puro (silicio amorfo che non contiene idrogeno) a $10^{15}\text{-}10^{16}\text{cm}^{-3}$ nel silicio amorfo idrogenato, cioè meno di un legame libero su un milione di atomi di silicio. Dispositivi di qualità al a-Si:H contengono tra l'1 e il 10 di percentuale atomica di idrogeno. Variando la percentuale di idrogeno le proprietà elettriche e ottiche del a-Si:H possono essere manipolate. In sintesi, la disposizione a corto raggio nel reticolo del silicio amorfo idrogenato e la passivazione a idrogeno dei legami penzolanti sono responsabili delle proprietà da semiconduttore del silicio amorfo.[8]

3.1.2 Stati energetici

La differenza nella struttura atomica tra silicio monocristallino e silicio amorfo idrogenato conduce a diverse distribuzioni di densità degli stati energetici consentiti come illustrato in figura 3.2. La figura 3.2a mostra le bande energetiche per il silicio monocristallino: a temperatura ambiente ha un *energy gap* di 1,12 eV. Come mostra la figura 3.2b, nel caso del silicio amorfo idrogenato, c'è una densità di distribuzione continua delle bande e non esiste una ben definita *energy gap* tra la banda di valenza e la banda di conduzione. A causa del disordine nella disposizione a lungo raggio della struttura atomica del a-Si:H, la banda di valenza e la banda di conduzione si diffondono nell'*energy gap* e formano una regione che viene chiamata band tail (banda di coda). La banda di coda rappresenta gli stati d'energia degli elettroni che formano legami deboli nel reticolo del silicio amorfo idrogenato. La larghezza della band tail è una misura per la quantità di disordine nei materiali di silicio amorfo idrogenato. Maggior disordine nel silicio amorfo idrogenato significa che le bande di coda sono più ampie. In aggiunta, i legami liberi introducono bande d'energia che sono localizzati nella regione centrale tra la banda di valenza e gli stati di banda di conduzione.

Le funzioni d'onda dell'elettrone¹ e della lacuna sono caratteristiche per gli

¹In meccanica quantistica, la funzione d'onda rappresenta uno stato fisico del sistema quantistico. È spesso una funzione complessa delle coordinate spaziali e del tempo e il suo significato è quello di ampiezza di probabilità. Il suo modulo quadro quindi rappresenta la densità di probabilità dello stato sulle posizioni. Max Born mise in correlazione il concetto di

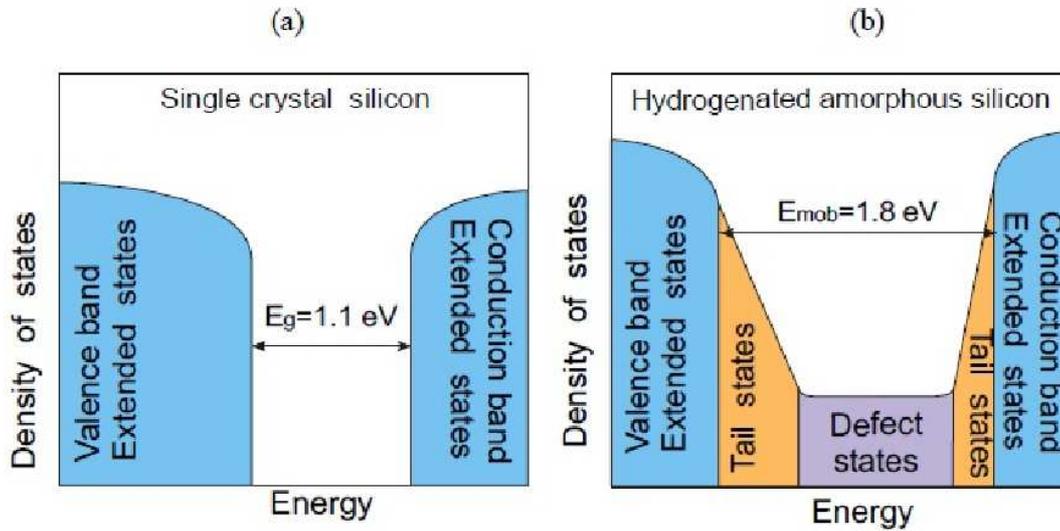


Figura 3.2: Rappresentazione schematica della distribuzione di densità degli stati energetici concessi per elettroni nel silicio monocristallino (a) e a-Si:H (b).

stati energetici, in cui i portatori di carica possono essere considerati come portatori liberi. Questi stati non sono localizzati, cioè non sono noti, e sono definiti *extended states* (stati estesi). Le funzioni d'onda relative agli stati energetici della banda di coda (*tail states*) ed agli stati delle "mancanze" (*defect states*) sono localizzati nella struttura e quindi questi stati vengono definiti stati localizzati (*localised states*). Di conseguenza la mobilità che caratterizza il trasporto di portatori attraverso gli stati localizzati è fortemente ridotto. Questa caratteristica del forte calo di mobilità di portatori negli stati localizzati nel silicio amorfo idrogenato viene usata per definire il suo *energy gap*. Questo *energy gap* è indicato con il termine *mobility gap*, E_{mob} , perché la presenza di una considerevole densità di stati in questo *gap* entra in conflitto con il classico concetto di *energy gap*. I livelli d'energia che separano gli stati estesi dagli stati localizzati nel silicio amorfo idrogenato sono detti margini di mobilità per la banda di valenza e per la banda di conduzione. La *mobility gap* del a-Si:H è maggiore dell'*energy gap* del silicio monocristallino ed ha un valore tipico di

funzione d'onda con la probabilità di rinvenire una particella in un punto qualsiasi dello spazio basandosi sull'analogia con la teoria ondulatoria della luce. Secondo Born risulta possibile determinare la probabilità con la quale un elettrone possa essere rinvenuto all'interno di un volume elementare $d\tau$. Deve essere verificata la condizione che afferma che l'elettrone è presente da qualche parte nell'universo, cioè che la probabilità di trovare un elettrone corrisponde al 100% solamente all'interno del volume che rappresenta il dominio su cui l'elettrone può muoversi, che in principio può anche non essere necessariamente infinito.

1,8 eV. Gli stati energetici localizzati relativi alla banda di coda ed ai legami liberi hanno un effetto maggiore sulle proprietà elettroniche del a-Si:H. Gli stati della band tail si comportano come centri di intrappolamento e costruiscono una carica spaziale nel dispositivo, invece i legami liberi si comportano come centri di ricombinazione molto efficienti e influenzano in particolare il tempo di vita dei portatori di carica.[8]

3.1.3 Proprietà ottiche

Le proprietà ottiche del silicio amorfo idrogenato sono caratterizzate dal suo coefficiente d'assorbimento e da un valore dell'*energy gap* ottico. In figura 3.3 viene mostrato il coefficiente d'assorbimento del silicio amorfo idrogenato in funzione dell'energia dei fotoni incidenti. La figura dimostra che il a-Si:H è circa cento volte più efficiente nell'assorbire le radiazioni solari rispetto al silicio

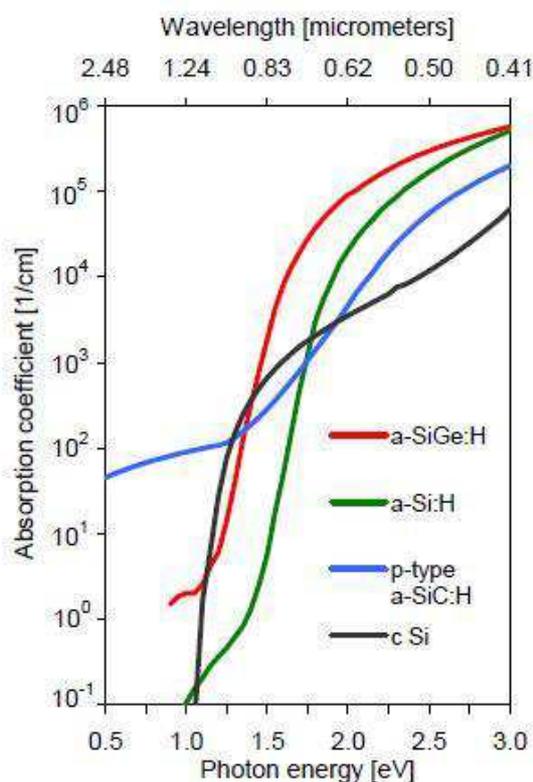


Figura 3.3: Coefficiente d'assorbimento in funzione dell'energia dei fotoni per a-Si:H, a-SiC:H di tipo-p e a-SiGe:H fabbricati alla Delft University of Technology. Per riferimento è mostrato il coefficiente d'assorbimento.

crystallino, cioè una pellicola un micrometro di spessore assorbe tanto quanto una cella di silicio cristallino di 100 micrometri di spessore. La causa di questo alto assorbimento è il disordine nella struttura atomica del a-Si:H, che si comporta come un semiconduttore a *energy gap* diretta. Tutto questo significa che lo strato di 1 μm di spessore è sufficiente ad assorbire il 90% dell'energia della luce solare utilizzabile. In pratica lo spessore di una cella fotovoltaica di silicio amorfo idrogenato è inferiore di 0,5 μm , che è circa 100 volte meno dello spessore di una tipica cella di silicio monocristallino. Tutto questo risulta in un importante risparmio sia in materiali che in energia per la fabbricazione di celle fotovoltaiche al silicio amorfo idrogenato.

Un altro vantaggio del silicio amorfo idrogenato è che l'assorbimento ottico può essere leggermente cambiato variando il suo contenuto d'idrogeno, e può essere cambiato di molto legando il a-Si:H con carbonio o germanio. In partenza, l'assorbimento del a-Si:H è alto perché ha l'*energy gap* diretto. I coefficienti d'assorbimento del carburo di silicio amorfo idrogenato (a-SiC:H) e della lega di germanio e silicio amorfo idrogenato (a-SiGe:H) sono mostrati in figura 3.3. Questa caratteristica del a-Si:H di legarsi facilmente con altri materiali permette di progettare strutture di celle fotovoltaiche nelle quali le leghe di materiali basati sul silicio amorfo idrogenato, con diverse proprietà d'assorbimento, possono essere usate come strato attivo.

Dal coefficiente d'assorbimento dei materiali basati sul a-Si:H viene determinata il cosiddetto *energy gap* ottico. L'*energy gap* ottico è un utile parametro del materiale che permette di confrontare i materiali basati sul a-Si:H per quanto riguarda le loro proprietà d'assorbimento della luce. In generale, un materiale con *energy gap* ottico più alto assorbe di meno.[8]

3.1.4 Proprietà elettriche

Le proprietà elettriche del silicio amorfo idrogenato sono solitamente caratterizzate in termini di conducibilità di buio (quando nessun fotone sta entrando il materiale) e fotoconducibilità. Le misure di queste due proprietà è un approccio comune per ottenere informazione sulla qualità del materiale basato su a-Si:H per applicazioni nelle celle fotovoltaiche. Danno anche informazione sul prodotto mobilità- tempo di vita e sull'influenza delle impurità nel a-Si:H. Le mobilità dei portatori di carica negli stati estesi del a-Si:H è di circa due ordini di grandezza minore di quelle nel silicio monocristallino. Tipicamente, la mobilità degli elettroni è $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e la mobilità delle lacune è $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nel a-Si:H intrinseco. Questi bassi valori della mobilità degli elettroni e delle lacune portano ad una bassa conducibilità di buio, la quale in dispositivi di qualità al a-Si:H intrinseco è minore di $10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Questo materiale è inoltre caratterizzato da un'eccellente fotoconducibilità che è maggiore di 10^{-5}

$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, misurata usando la condizione AM1,5 e con una potenza incidente di 100 mW/cm^2 . [8]

3.1.5 Drogaggio

Lo scopo del drogare il silicio amorfo idrogenato è di manipolare la conducibilità elettrica aggiungendo una controllata quantità di speciali atomi d'impurità. I principali elementi droganti usati per il a-Si:H sono gli stessi usati per il silicio cristallino: boro per drogaggio di tipo-p e fosforo per il tipo-n. Il drogaggio riduce notevolmente il tempo di vita dei portatori minoritari nelle celle a a-Si. Quindi viene utilizzata una struttura p-i-n (positivo, intrinseco, negativo) per la formazione della cella in modo tale che la luce solare è assorbita nella regione-i non drogata e genera una coppia elettrone lacuna nello stesso *layer*. Gli strati drogati hanno due funzioni nelle celle solari basate sul a-Si:H. La prima è che instaurano un campo elettrico interno attraverso lo strato attivo intrinseco di a-Si:H. Il campo elettrico dovrebbe essere abbastanza alto da garantire che i portatori foto-generati nel *layer* intrinseco vengano raccolti. La forza del campo elettrico dipende dal livello di drogaggio dei *layer* drogati di tipo-p e di tipo-n e dallo spessore del *layer* intrinseco. La seconda funzione dei *layer* drogati è che creano dei contatti elettrici ohmici a bassa perdita tra la parte delle celle fotovoltaica al a-Si:H e l'elettrodo esterno.

Nel 1975 Spear e LeComber dimostrarono che era effettivamente possibile drogare il silicio amorfo idrogenato aggiungendo boro e fosforo, ed è stato un importante passo in avanti perché i ricercatori fino a quel momento avevano creduto che tale drogaggio non poteva essere effettuato. Spear e LeComber ritenevano che il reticolo casuale continuo del a-Si:H poteva facilmente incorporare atomi d'impurità, come fosforo e boro, con legami covalenti che corrispondevano alla configurazione di legami con energia minore. Questa proprietà del reticolo disordinato è in contrasto con la struttura cristallina, nella quale, a causa della disposizione a lungo raggio, gli atomi d'impurità (accettori e donatori) sono forzati ad adottare il modo di disporsi nel reticolo cristallino degli atomi ospiti; cioè il fosforo che ha cinque come numero di valenza, nel reticolo cristallino del silicio è obbligato a fare quattro legami con gli atomi vicini. Invece, nel reticolo casuale continuo il numero ottimale di legami covalenti, che indichiamo con Z , per un atomo con N elettroni di valenza è

$$\begin{aligned} Z &= 8 - N && \text{per } N \geq 4 \\ Z &= N && \text{per } N < 4 \end{aligned}$$

Per esempio, un atomo di fosforo con cinque elettroni di valenza incorporerebbe se stesso nel reticolo casuale continuo del a-Si:H formando tre legami covalenti con gli atomi vicini, come mostrato in figura 3.4a. Questo atomo di

fosforo con tre legami covalenti risulta neutro. Nel silicio amorfo idrogenato la maggior parte di atomi di fosforo sono incorporati seguendo questa legge. Adottano il triplice e ottimale legame covalente che rappresenta lo stato di non drogaggio e così è elettricamente inattivo. L'efficienza di drogaggio nel a-Si:H, che è definita come la frazione di atomi droganti con quadrupli legami covalenti, è piuttosto bassa. In confronto con il silicio monocristallino dove l'efficienza di drogaggio a temperatura ambiente è quasi unitaria, nel a-Si:H è tra 10^{-2} e 10^{-3} . Questo significa che devono essere introdotte concentrazioni di atomi di fosforo relativamente alte per ottenere un materiale con alta conducibilità. Un atomo di fosforo può anche essere incorporato nel reticolo casuale continuo del a-Si:H come donatore neutro, cioè che fa quattro legami covalenti con atomi vicini come nel caso del silicio monocristallino (figura 3.4c); ma questa configurazione è caratterizzata da energia molto maggiore rispetto alla configurazione ottimale del fosforo che fa tre legami covalenti, e quindi è instabile nel reticolo disordinato del silicio amorfo idrogenato. La maggior parte degli atomi di fosforo che contribuiscono al drogaggio non sono donatori neutri, ma atomi di fosforo caricati positivamente che fanno quattro legami covalenti. La formazione di questi atomi caricati positivamente è accompagnata dalla formazione di legami liberi del silicio carichi negativamente, come illustrato nella figura 3.4b. Questa configurazione è energeticamente più favorevole del donatore neutro. Tutto questo avviene anche negli atomi di boro ed è il principale meccanismo di drogaggio del silicio amorfo idrogenato. Il risultato di questo meccanismo è che il drogaggio del a-Si:H porta inevitabilmente alla creazione di legami liberi.

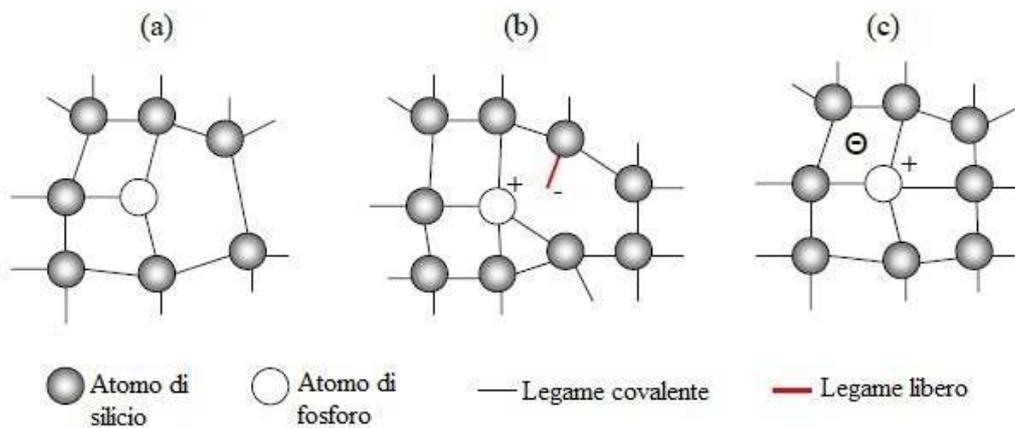


Figura 3.4: Possibili configurazioni dell'atomo di fosforo nel reticolo del a-Si:H. (a) stato di non drogaggio, (b) atomo di fosforo carico positivamente e legame del silicio carico negativamente, (c) donatore neutrale.

Il silicio amorfo idrogenato drogato ha densità di legami liberi due o tre ordini di grandezza maggiore in confronto al a-Si:H intrinseco. La lunghezza di diffusione dei portatori di carica nel a-Si:H drogato è molto piccola in paragone al silicio monocristallino. Per questa ragione le celle fotovoltaiche al silicio amorfo idrogenato non possono funzionare con successo come una giunzione p-n, e così un *layer* intrinseco relativamente privo di difetti deve essere inserito tra i *layer* di tipo-p e quello di tipo-n. Siccome il processo di effetto fotovoltaico (assorbimento della luce e separazione delle cariche fotogenerate) avviene nel *layer* intrinseco, questo *layer* è chiamato *layer* attivo nelle celle solari al silicio amorfo idrogenato.[8]

3.2 Il silicio microcristallino

I film a silicio amorfo sono preparati usando la tecnica a deposizione su superfici PECVD. Se i gas utilizzati in questa procedura sono diluiti in idrogeno, il *layer* depositato consiste in regioni di silicio cristallino immerse in una struttura amorfa. Questo tipo di materiale bifase è detto silicio microcristallino ($\mu\text{c-Si}$) o silicio nanocristallino.

Il silicio microcristallino è una forma di silicio simile al silicio amorfo, per que-

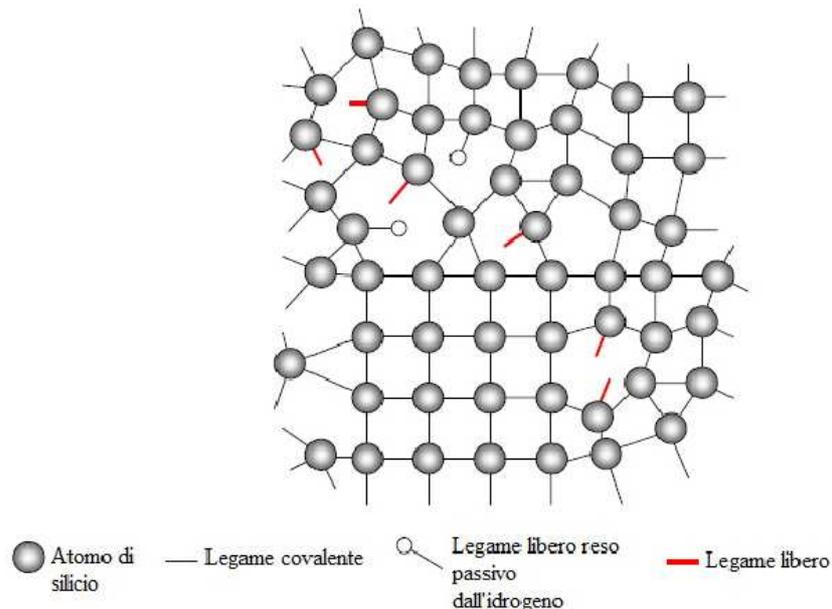


Figura 3.5: Struttura schematica del silicio microcristallino idrogenato ($\mu\text{c-Si:H}$).

sto possiede una fase amorfa. La differenza tra le due, tuttavia, sta nel fatto che il $\mu\text{c-Si}$ ha piccoli granuli di silicio cristallino nella fase amorfa, cioè piccoli cristalli di silicio altamente ordinato nel *range* di decine di nanometri sono incorporati nella struttura amorfa, come mostrato in figura 3.5. Al contrario il silicio policristallino è costituito esclusivamente da granuli di silicio cristallino, separati da confini granulari. La differenza deriva unicamente dalla loro dimensione granulometrica cristallina.

Il silicio microcristallino ha molti utili vantaggi rispetto al silicio amorfo. Uno di questi è che, se coltivato correttamente, può avere una maggiore mobilità elettronica, a causa della presenza di cristalliti (grani cristallini) di silicio. Inoltre mostra un aumento di assorbimento nelle lunghezze d'onda rossa e infrarossa. Uno dei vantaggi più importanti del silicio microcristallino è che ha una maggiore stabilità rispetto al a-Si, anche per il fatto di avere una bassa concentrazione di idrogeno. Sebbene attualmente non si possa raggiungere la mobilità che può avere il silicio policristallino, si ha il vantaggio rispetto a questo di essere più facile da fabbricare, in quanto può essere depositato con le convenzionali tecniche di deposizione di a-Si a bassa temperatura, come appunto la PECVD. La vista schematica di un modulo a film sottile a $\mu\text{c-Si:H}$ è mostrata in figura 3.6, dove lo spessore totale di tutto il modulo a thin film è minore di $3\ \mu\text{m}$.

L'ossido di zinco (ZnO) è un ossido trasparente conduttivo (TCO dall'acronimo

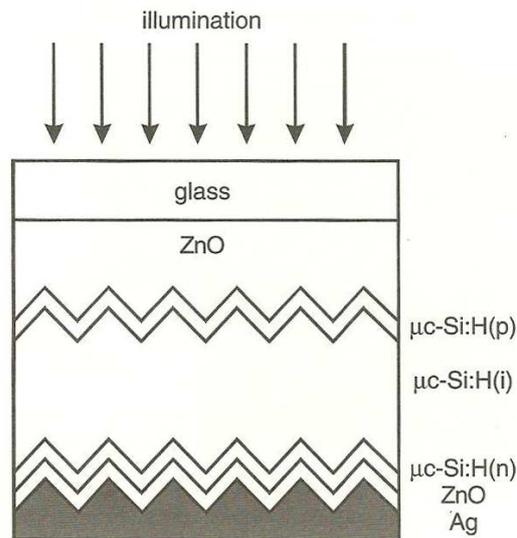


Figura 3.6: Schema della struttura a *layer* di una cella a thin sottile al silicio microcristallino idrogenato ($\mu\text{c-Si:H}$).

inglese *Transparent Conductive Oxide*) che ha la funzione di pellicola trasparente conduttiva (TCF dall'acronimo inglese *Transparent Conducting Film*). Le pellicole trasparenti conduttive sono *layer* sottili di ossidi di metalli con drogaggio di tipo-n otticamente trasparenti e elettricamente conduttivi (TCO). Queste pellicole fungono da finestra per la luce, per raggiungere il materiale attivo sottostante (dove la carica è generata), e come contatto ohmico per l'uscita della carica dal sistema fotovoltaico. I materiali trasparenti possiedono *energy gap* con energia corrispondente alle lunghezze d'onda inferiori dello spettro visibile (380 - 750 nm). In tal modo i fotoni con energia inferiore a questa differenza di banda non sono assorbiti da questi materiali che verranno così attraversati dalla luce visibile. L'ossido di zinco è un semiconduttore con *energy gap* di 3,37 eV, corrispondente alla lunghezza d'onda dello spettro solare di 368 nm a temperatura ambiente, al confine violetto profondo/ultravioletto. I film sottili di questo semiconduttore con drogaggio di tipo-n sono utilizzati come TCO. L'ossido di zinco infatti è trasparente e conduttivo, e può dunque essere usato come un elettrodo trasparente.[3][8]

3.3 La struttura a diodo PIN

Un diodo PIN è un diodo con una ampia regione di semiconduttore intrinseco tra una regione di semiconduttore di tipo-p e una di semiconduttore di tipo-n. Le regioni di tipo-n e di tipo-p sono tipicamente pesantemente drogate perché sono usate anche come contatto ohmico.

L'ampia regione intrinseca è in contrasto con un ordinario diodo a giunzione p-n. Questa regione intrinseca rende il diodo PIN un raddrizzatore scadente (tipica funzione di un diodo), ma lo rende adatto per attenuatori, commutatori veloci, fotorivelatori, e applicazioni elettroniche ad alta potenza e voltaggio.

Un diodo PIN opera sotto la condizione conosciuta come alto livello d'iniezione. In altre parole, la regione intrinseca 'i' viene sommersa dai portatori di carica dalle regioni positive e negative. La sua funzione può essere paragonata al riempimento di un secchio di acqua con un foro su un lato. Una volta che l'acqua raggiunge il livello del buco incomincerà ad uscire dal secchio. Allo stesso modo il diodo conduce corrente una volta che gli elettroni e le lacune che hanno sommerso la regione-i raggiungono un punto di equilibrio, cioè che il numero di elettroni sia uguale al numero di lacune. Quando il diodo è polarizzato direttamente, la concentrazione di portatori iniettati nella regione intrinseca è tipicamente di diversi ordini di grandezza più alta del livello di concentrazione dei portatori intrinseci. A causa di questo alto livello di iniezione, che a sua volta è causato dal processo di svuotamento, il campo elettrico si estende

in profondità nella regione intrinseca (quasi per tutta la lunghezza). Questo campo elettrico aiuta ad accelerare il trasporto dei portatori di carica dalla regione positiva alla regione negativa, la quale risulta un'operazione più veloce rispetto al diodo comune.

Il vantaggio di un diodo PIN è che la regione di carica spaziale esiste quasi completamente all'interno della regione intrinseca, che presenta una larghezza costante (o quasi costante) indipendentemente dai disturbi applicati al diodo. La regione intrinseca può essere realizzata larga a piacere, aumentando l'area in cui le coppie di lacune possono essere generate.

Un diodo PIN ha l'equazione standard del diodo per segnali a bassa frequenza. A frequenze più alte il diodo PIN si comporta come un resistore quasi perfetto, cioè la sua caratteristica è molto lineare, perfino per segnali molto ampi. Il diodo ha tanta carica immagazzinata nella regione intrinseca; infatti a basse frequenze tale carica può essere rimossa ed il diodo di conseguenza si spegne. Invece ad alte frequenze non c'è abbastanza tempo per rimuovere la carica, così il diodo non si spegne mai.

La resistenza ad alta frequenza è inversamente proporzionale alla corrente continua di polarizzazione che attraversa il diodo. Quindi un diodo PIN, opportunamente polarizzato, si comporta come un resistore variabile. Questa resistenza ad alta frequenza può variare su un ampio *range*, da $0,1 \Omega$ a $10\text{k}\Omega$ in alcuni casi, sebbene il *range* utile sia più piccolo.

L'ampia regione intrinseca implica anche che il diodo avrà una bassa capacità in polarizzazione inversa.

Nel diodo PIN la regione di carica spaziale sta quasi completamente nella regione intrinseca. Questa regione di svuotamento è molto più grande di quella in un normale diodo PN ed è quasi di dimensione costante, cioè indipendente dalla tensione di polarizzazione inversa applicata al diodo. Questo aumenta il volume dove le coppie elettrone-lacuna possono essere generate da un fotone che colpisce la regione intrinseca.

La progettazione del diodo porta ad alcuni compromessi progettuali. Aumentare la dimensione della regione intrinseca, e quindi la carica immagazzinata, permette al diodo di assomigliare ad un resistore a frequenze più basse. Questo influisce negativamente sul tempo necessario a spegnere il diodo.

La cella fotovoltaica a struttura PIN lavora in polarizzazione inversa. Infatti, in polarizzazione inversa il diodo solitamente non conduce corrente (a parte una piccola e trascurabile corrente di perdita). Un fotone che entra nella regione intrinseca scinde un legame elettrone-lacuna in un atomo liberando portatori di carica. Il campo elettrico generato dalla polarizzazione inversa porta via rapidamente i portatori di carica fuori dalla regione e crea una corrente.

Il vantaggio di usare una struttura PIN rispetto alle tradizionali giunzioni di semiconduttori è la miglior risposta a lunghezze d'onda più ampie. In questo

caso, i fotoni penetrano più in profondità nella cella. Ma solo quelle coppie elettrone-lacuna generate nella regione di carica spaziale o vicino a essa contribuiscono alla generazione di corrente, infatti la regione di carica spaziale di una struttura PIN si estende attraverso la regione intrinseca in profondità nel dispositivo. Questa larghezza della regione di svuotamento più ampia permette la generazione di portatori di carica in profondità all'interno del dispositivo. Tutto questo aumenta l'efficienza della cella.[9]

3.4 Celle fotovoltaiche al silicio a film sottile

3.4.1 Confronto tra celle fotovoltaiche al c-Si e al a-Si:H

C'è una fondamentale differenza tra le celle al silicio cristallino e quelle basate sul silicio amorfo. Una tipica cella fotovoltaica al c-Si, mostrata in figura 3.7a, consiste in un wafer di tipo-p, che ha spessore da 300 a 500 μm , con un sottile *layer* di tipo-n in cima al wafer, i quali formano una giunzione p-n. La larghezza della regione di carica spaziale (o regione di svuotamento) della giunzione è minore di 0,5 μm . La regione di svuotamento, all'interno della quale si

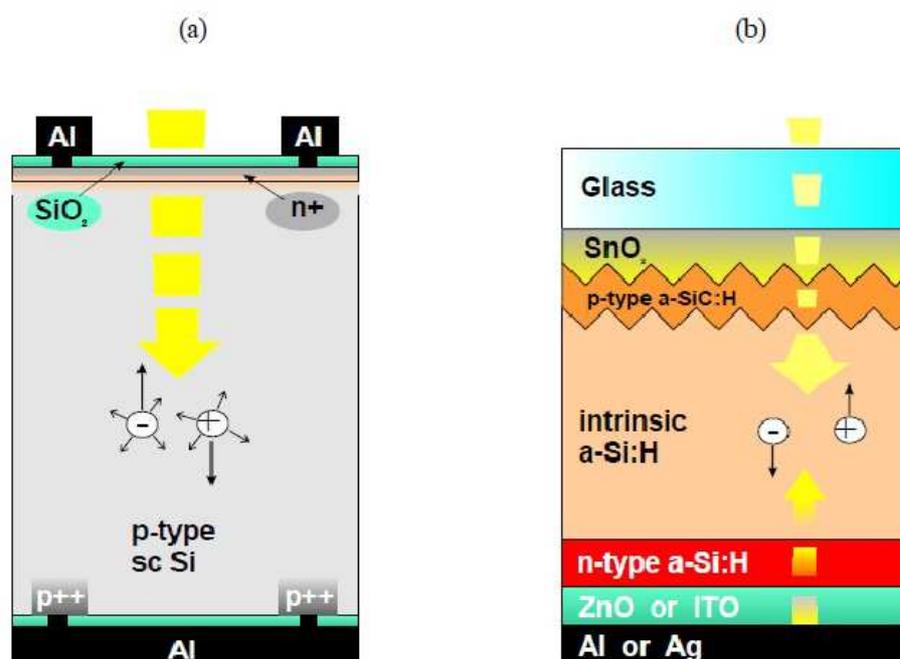


Figura 3.7: Tipica struttura di una cella fotovoltaica al c-Si (a) ed al a-Si:H (b).

crea un campo elettrico, rappresenta solo una minuscola parte del wafer. Molte coppie elettrone-lacuna sono generate nel bulk della regione-p, cioè nella parte di regione di tipo-p elettricamente neutra. Gli elettroni, che sono i portatori minoritari nella regione di tipo-p, si diffondono verso la giunzione p-n e quando entrano nella regione di carica spaziale vengono trasportati nel *layer* di tipo-n sotto l'azione del campo elettrico interno. Questa cella fotovoltaica è detta dispositivo a diffusione perché il meccanismo di trasporto dominante dei portatori fotogenerati è la diffusione. Quindi la lunghezza di diffusione dei portatori minoritari (cioè gli elettroni nel silicio di tipo-p) è un parametro importante del materiale che determina la progettazione e le prestazioni della cella solare al silicio cristallino. Tipici valori della lunghezza di diffusione degli elettroni nel wafer di silicio monocristallino di tipo-p sono nel *range* di 250-700 μm .

Nel silicio amorfo idrogenato la lunghezza di diffusione dei portatori di carica è più corta di quella nel silicio monocristallino. In dispositivi di qualità, nella regione intrinseca del a-Si:H, la lunghezza di diffusione varia da 0,1 a 0,3 μm . Nei *layer* del a-Si:H drogato, nei quali la densità di legami liberi a causa del drogaggio è di due o tre ordini di grandezza più alta rispetto a quella nel a-Si:H intrinseco, la lunghezza di diffusione dei portatori minoritari è ancora più bassa. La struttura di una cella fotovoltaica basata sulla diffusione dei portatori minoritari nella regione elettricamente neutra dei *layer* drogati (dove non c'è campo elettrico) come nel caso del c-Si non funziona anche nel caso del silicio amorfo idrogenato. I portatori fotogenerati si ricombinerebbero tutti nei *layer* drogati prima di raggiungere la regione di carica spaziale della giunzione p-n a causa della lunghezza di diffusione molto corta. Quindi una cella fotovoltaica basata sul a-Si:H è progettata diversamente. Una configurazione schematica di questa cella è mostrata in figura 3.7b. Il dispositivo attivo consiste in tre *layer* di silicio amorfo idrogenato: uno di tipo-p, uno intrinseco e uno di tipo-n. I *layer* drogati sono di solito molto sottili, quello di tipo-p è spesso circa 10 nm e quello di tipo-n è circa 20 nm. Il *layer* attivo in una cella fotovoltaica al silicio amorfo idrogenato è quello intrinseco il quale è tipicamente spesso da 300 a 500 nm. Questo *layer* intrinseco è messo in mezzo tra i due *layer* drogati in modo tale che un campo elettrico interno è presente in tutto lo strato intrinseco. Le coppie elettrone-lacuna che vengono generate nel *layer* intrinseca del a-Si:H subiscono immediatamente l'azione del campo elettrico interno che separa elettroni e lacune. I portatori separati vengono trasportati dal campo elettrico verso i *layer* drogati (elettroni verso il *layer* di tipo-n e lacune verso quello di tipo-p) e sono raccolti dagli elettrodi. Il meccanismo di trasporto di portatori di carica fotogenerati dominante è la deriva nel campo elettrico interno e quindi una cella fotovoltaica al silicio amorfo idrogenato è detta dispositivo a deriva. Uno stack consistente in tre *layer* di a-Si:H rispettivamente di tipo-p, intrinseco e di tipo-n forma la giunzione p-i-n. Questa struttura di una cella fo-

tovoltaica basata sul a-Si:H è rappresentata in figura 3.7b ed è chiamata cella al silicio amorfo idrogenato a singola giunzione.

I diagrammi delle bande energetiche delle celle fotovoltaiche al silicio cristallino ed al silicio amorfo idrogenato sono rispettivamente rappresentati in figura 3.8a e 3.8b e inoltre dimostrano la differenza tra i tipi di cella fotovoltaica a diffusione e a deriva.

Lo spessore della cella fotovoltaica al silicio amorfo idrogenato è paragonabile allo spessore della regione di carica spaziale nella cella a silicio cristallino, cioè circa $0,5 \mu\text{m}$. Come già detto precedentemente, questo piccolo spessore è sufficiente ad assorbire la parte visibile della radiazione solare. Il piccolo spessore comporta una grande riduzione di materia e di consumo d'energia per produrla in confronto alla cella al silicio cristallino. Inoltre, una volta depositato il a-Si:H su un leggero substrato come un foglio flessibile, il peso dei moduli diminuisce fortemente.

La figura 3.9 mostra le caratteristiche densità di corrente-tensione (J-V) di celle fotovoltaiche al silicio cristallino e al silicio amorfo idrogenato sia nel caso

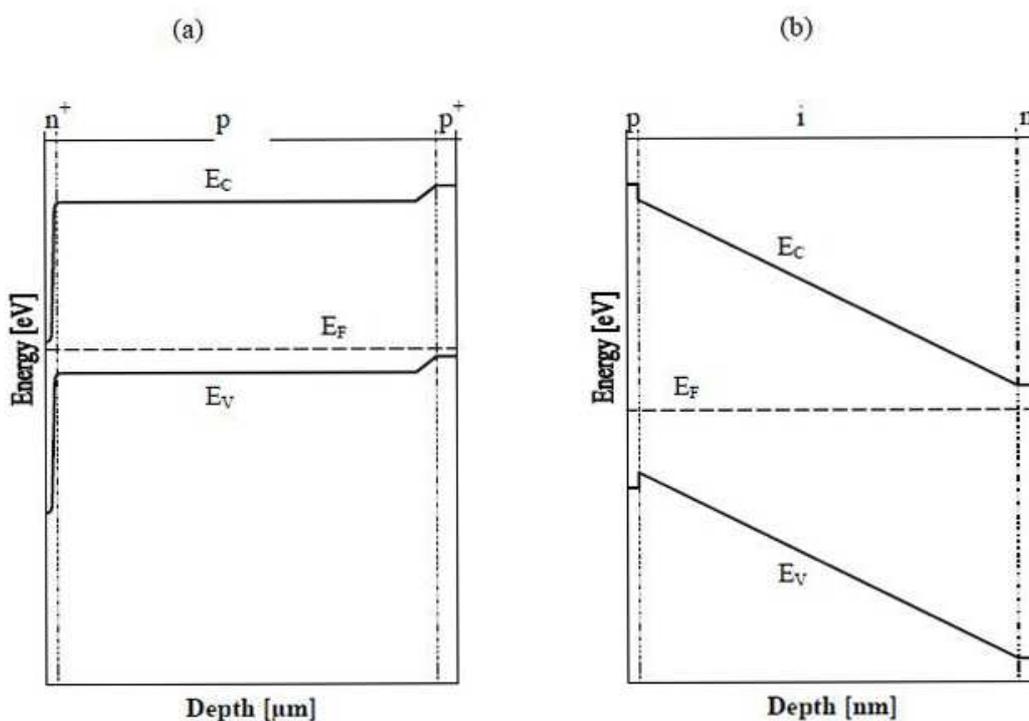


Figura 3.8: Diagrammi delle bande energetiche per una cella a c-Si (a) ed una a singola giunzione basata sul a-Si:H (b).

di buio che nel caso siano illuminate. La corrente di buio (dark current) è una corrente relativamente piccola che fluisce attraverso la cella quando non ci sono fotoni entranti in essa. Nei dispositivi non ottici è conosciuta come corrente di dispersione di polarizzazione inversa ed è presente in tutti i diodi. Fisicamente la corrente di buio è causata dalla generazione casuale di elettroni e lacune nella regione di svuotamento della cella i quali vengono poi portati via dal campo elettrico. La differenza tra i dispositivi a diffusione ed a deriva si riflette nel comportamento delle due curve come illustrato in figura 3.9. Nelle celle al silicio cristallino i portatori, che sono generati al di fuori delle regione di svuotamento, determinano la fotocorrente. Questi sono portatori che sono generati nel bulk del wafer, il quale è elettricamente neutro. Quindi la fotocorrente è quasi indipendente dalla tensione applicata. In polarizzazione diretta la corrente totale della cella sotto condizioni d'illuminazione, che è la somma della fotocorrente e della corrente di buio, è minore della corrente di buio. Perciò le due curve non si incrociano. Nel caso delle celle fotovoltaiche al silicio idrogenato la fotocorrente è determinata dai portatori generati nel *layer* intrinseco che è parte della regione di carica spaziale. La fotocorrente, che per la maggior parte è la corrente di drift, dipende dal campo elettrico nella regione di carica spaziale e quindi anche dalla tensione applicata. Ad una certa tensione di polarizzazione diretta, V_T , la fotocorrente è nulla. Per tensioni più alte di V_T il

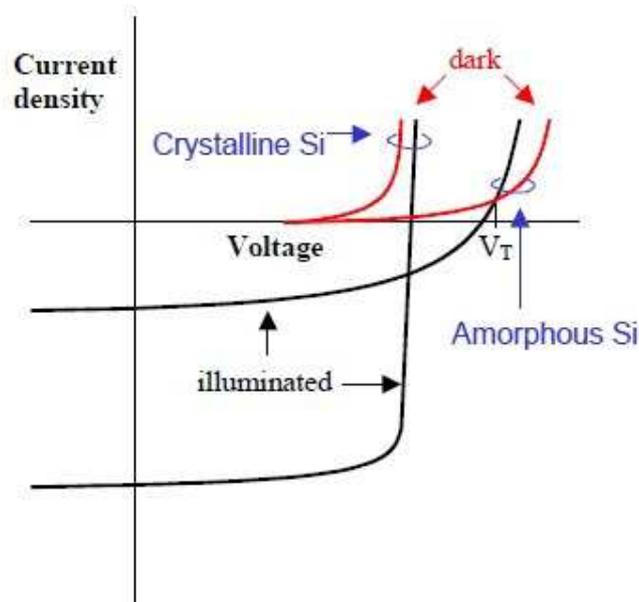


Figura 3.9: Caratteristica J-V in condizioni di illuminazione e di buio delle celle fotovoltaiche c-Si e a-Si:H.

campo elettrico nella regione di svuotamento si inverte, il cui risultato è che la fotocorrente viene sommata alla corrente di buio. La corrente totale risultante della cella è più alta della corrente di buio e del punto d'incrocio delle curve di buio e d'illuminazione.

La figura 3.10 mostra la differenza nelle caratteristiche J-V per una cella al silicio cristallino ed una al silicio amorfo idrogenato misurate sotto la condizione d'illuminazione standard AM1,5. Entrambe le curve rappresentano il miglior risultato nel campo delle celle fotovoltaiche al silicio cristallino e al silicio amorfo idrogenato e sono stati ottenuti rispettivamente dalla University of New South Wales (UNSW) in Australia e dalla United Solar System Corporation (USSC) negli Stati Uniti d'America.

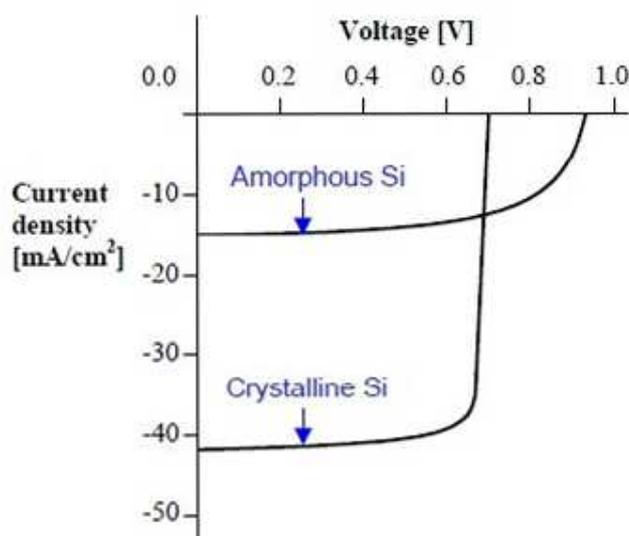


Figura 3.10: Caratteristiche J-V delle celle solari a giunzione singola al c-Si e al a-Si:H.

I parametri esterni delle celle sono riportati nella tabella 3.1. Va notato che la cella a c-Si genera una corrente di cortocircuito molto alta in confronto a quella al a-Si:H ed anche il fill factor è alto. D'altra parte, a causa dell'alto *energy gap*, la cella al a-Si:H raggiunge una più alta tensione a circuito aperto.[8]

	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	Fill Factor	Efficienza [%]
Cella al silicio monocristallino	42,2	0,706	0,828	24,7
Cella al silicio amorfo idrogenato	14,3	0,965	0,672	9,3

Tabella 3.1: Parametri esterni delle migliori celle fotovoltaiche al silicio cristallino ed al silicio amorfo testate in laboratorio.

3.4.2 Celle fotovoltaiche a-Si:H a singola giunzione

Una tipica cella fotovoltaica a-Si:h è rappresentata da una cella a singola giunzione. Ci sono due configurazioni della cella a-Si:H a singola giunzione, cioè la configurazione p-i-n e la configurazione n-i-p. Il tipo di configurazione riflette la sequenza di deposizione degli strati di base di silicio amorfo idrogenato. Nella configurazione p-i-n il *layer* di tipo-p è depositato per primo, dopo c'è il *layer* intrinseco e l'ultimo che viene depositato è quello di tipo-n. Nella configurazione n-i-p invece la sequenza di deposizione è invertita. La configurazione p-i-n viene usata quando come substrato sono utilizzati vetro o un altro materiale trasparente. Nel caso di acciaio inossidabile o un altro materiale non trasparente viene applicata la sequenza di deposizione n-i-p.

La cella fotovoltaica a singola giunzione al silicio amorfo idrogenato con struttura p-i-n viene depositata su un substrato di vetro rivestito con ossido conduttivo trasparente (TCO). Il TCO forma l'elettrodo superiore mentre come elettrodo inferiore viene usato alluminio o argento. Poiché solo il *layer* intrinseco contribuisce alla generazione della corrente, la progettazione ottica ottimale della struttura della cella massimizza l'assorbimento della luce nel *layer* intrinseco e minimizza l'assorbimento negli altri *layer*. Una cella standard a-Si:H con struttura p-i-n che è stata costruita alla Delft University of Technology viene progettata per avere un *layer* di tipo-p sottile (0,01 μm), uno spesso *layer* intrinseco (0,45 μm) ed un sottile *layer* di tipo-p (0,02 μm).

Ci sono alcuni importanti approcci pratici di progettazione per rendere alta l'efficienza della cella a-Si:H raffigurata in figura 3.7b. Questi approcci, di seguito descritti, portano ad un aumento dell'assorbimento della luce nel *layer* intrinseco di silicio amorfo idrogenato.

1. Il substrato che è usato per la deposizione dei layers a-Si:H è praticamente sempre di struttura fibrosa/porosa. In figura 7b il substrato è rappresentato dal vetro con biossido di stagno (SnO_2) come TCO. La struttura fibrosa introduce interfacce ruvide nella cella. Quando la luce entra nella

cella e raggiunge un'interfaccia ruvida, una parte di essa verrà sparsa in varie direzioni invece di propagarsi in un'unica direzione. In questo modo il percorso medio della luce in un *layer* è aumentato e l'assorbimento della luce è maggiore.

2. In celle fotovoltaiche a-Si:H più pratiche la luce entra nella cella attraverso il *layer* di tipo-p. La ragione di questo la si deve alla minore mobilità delle lacune rispetto agli elettroni nel a-Si:H. Poiché la maggior parte dei portatori foto-generati sono creati nella parte frontale della cella, le lacune devono viaggiare su una distanza media più corta rispetto agli elettroni per raggiungere i rispettivi elettrodi (le lacune foto-generate verso il *layer* di tipo-p e gli elettroni verso quello di tipo-n). In questo modo l'efficienza di raccolta delle lacune è maggiore.
3. Siccome la luce entra nella cella attraverso il *layer* di tipo-p, c'è un effettivo assorbimento in questo *layer*. I portatori fotogenerati nel *layer* di tipo-p non contribuiscono però alla fotocorrente perché gli elettroni, che qui sono portatori minoritari, si ricombinano velocemente in questo *layer*. È quindi desiderato minimizzare l'assorbimento nel later di tipo-p il quale viene realizzato legando il a-Si:H con il carbonio. Il *layer* di tipo-p al a-SiC:H ha *energy gap* ottico alto e viene nominato *window layer*.
4. Allo scopo di inserire una banda di offset tra il *layer* di tipo-p al a-SiC:H e il *layer* intrinseco e per prevenire una diffusione di ritorno degli elettroni fotogenerati nel *layer* di tipo-p, un *layer* sottile viene introdotto all'interfaccia tra lo strato positivo e quello intrinseco. Questo *layer* è chiamato *buffer layer*.
5. La cella è completata dall'elettrodo posteriore che spesso consiste da un *layer* di ossido di zinco (ZnO), che è un TCO, seguito da un metallo, si solito argento, sul fondo del *layer* di a-Si:H di tipo-n. È stato dimostrato che questa combinazione si traduce in un contatto posteriore altamente riflettente che migliora l'assorbimento della luce nella regione delle lunghezze d'onda più lunghe (lunghezze d'onda superiori a 600 nm).[8]

3.4.3 Degradazione delle celle fotovoltaiche al a-Si:H

Il silicio amorfo idrogenato mostra cambiamenti nelle proprietà del materiale quando è soggetto ad alcune sollecitazioni esterne come l'illuminazione. Queste variazioni possono essere successivamente rimosse temprando il materiale (procedura di *annealing*) per pochi minuti a a 150-200 °C. Staebler e Wronski riportarono nel 1977 le prime misure nelle quali scoprirono una diminuzione nella fotoconducibilità durante l'illuminazione ed una diminuzione della conducibilità di buio dopo l'illuminazione. Questo effetto è conosciuto da allora

come effetto Staebler-Wronski. Quando le celle fotovoltaiche sono esposte all'illuminazione si osserva una lenta degradazione delle loro prestazioni che è proprio legata all'effetto Staebler-Wronski. Questo effetto è un esempio della creazione poco stabile di difetti (legami liberi) aggiuntivi nel materiale in fase d'illuminazione. Nelle celle questi difetti aggiuntivi si comporteranno come ulteriori centri di intrappolamento e di ricombinazione. Come risultato dell'intrappolamento viene modificata la distribuzione di carica spaziale nel *layer* di a-Si:H intrinseco in modo tale che il campo elettrico interno viene distorto. Questo porta ad una deriva inferiore e così ad una minore efficienza di raccolta delle cariche fotogenerate.

Attualmente viene speso molto sforzo per trovare una soluzione per evitare l'effetto Staebler-Wronski nelle celle fotovoltaiche. C'è una continua ricerca di materiali basati sul silicio amorfo idrogenato che abbiano proprietà stabili e anche di nuove tecniche di deposizione che rendano il a-Si:H più stabile.

Le prestazioni delle celle al a-Si:H diminuiscono durante lungo la fase iniziale di funzionamento a causa della degradazione indotta dalla luce. Dopo un'iniziale degradazione le prestazioni si stabilizzano. Le prestazioni stabilizzate per celle fotovoltaiche ad alta qualità sono il 70-90% delle prestazioni iniziali. La degradazione può essere recuperata attraverso il procedimento di *annealing*. Pertanto deve essere prestata attenzione se l'efficienza della cella fotovoltaica a-Si:H riportata si riferisce all'efficienza iniziale o all'efficienza stabilizzata (dopo un test di degradazione). In paesi diversi vengono definite condizioni diverse per effettuare il test di degradazione. In Giappone l'efficienza stabilizzata è valutata dopo 310 ore di esposizione sotto le seguenti condizioni: intensità del sole AM1,25, temperatura 48°Ce condizione di circuito aperto. Negli USA l'efficienza stabilizzata è definita come l'efficienza dopo 600 ore di esposizione continua al sole in condizioni AM1 a 50°Ca circuito aperto.

La miglior efficienza iniziale riportata per una cella fotovoltaica di laboratorio al silicio amorfo idrogenato a singola giunzione è 13,4 % ed è stata raggiunta dalla azienda LG Electronics nel 2012[4]. La più alta efficienza stabilizzata riportata dalla USSC è 9,3%. Un esempio di caratteristica J-V in condizioni d'illuminazione per l'efficienza iniziale e dopo la degradazione è mostrata in figura 3.11 e si riferisce ad una cella standard al a-Si:H fabbricata alla Delft University of Technology. I parametri esterni della cella sono anch'essi riportati nella figura 3.11.[8]

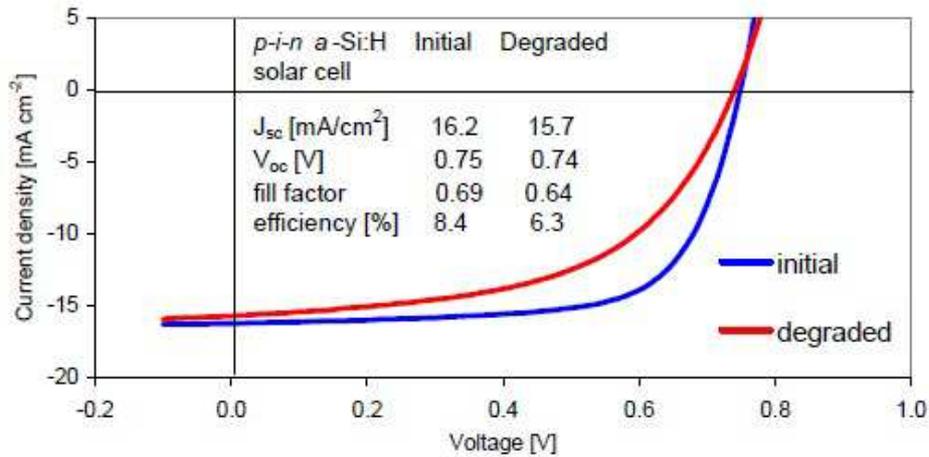


Figura 3.11: Caratteristica J-V iniziale e degradata in condizioni d'illuminazione di una cella a-Si:H a singola giunzione con struttura p-i-n.

3.5 Celle solari a-Si:H multigiunzione

I moduli fatti con celle a struttura p-i-n hanno un'efficienza maggiore del 12%, ma quando sono esposti alla luce del sole per un periodo di qualche mese la loro efficienza diminuisce a meno del 5% a causa dell'effetto Staebler-Wronski. Il problema della degradazione delle celle fotovoltaiche al silicio amorfo idrogenato può essere parzialmente risolto usando *layer* intrinseci più sottili perché in questo caso il campo elettrico interno è più alto e perciò meno sensibile a qualsiasi distorsione. Tuttavia, usando un *layer* intrinseco più sottile decresce l'assorbimento della luce nella cella. Una soluzione per ottenere celle con una stabilità migliore ed almeno un assorbimento simile al caso di cella convenzionale a singola giunzione è di impilare una in cima all'altra due o più celle a singola giunzione con *layer* intrinseco sottile. Questo approccio è chiamato concetto multigiunzione.

Le celle solari multigiunzione sono celle solari in forma di stack contenente alcune giunzioni p-n. Ogni giunzione ha la propria *energy gap* ed è perciò regolata ad una differente lunghezza d'onda della luce, riducendo una delle più grandi fonti di perdita, e con ciò aumentando l'efficienza. Nel caso di due giunzioni si parla di cella tandem o cella a doppia giunzione, uno stack di tre giunzioni è chiamato cella a tripla giunzione.

Lo spessore totale di una cella multigiunzione è simile a quello di una convenzionale cella a singola giunzione, ma ogni cella che la compone è più sottile e quindi meno sensibile al degrado ed ai difetti indotti dalla luce. Un ulterio-

re e più importante vantaggio della struttura di celle a multigiunzione è che ogni sottocella può essere fatta su misura per una specifica parte dello spettro solare. Con ciò è possibile estendere la parte utilizzabile dello spettro e aumentare l'efficienza di conversione della cella fotovoltaica. In pratica ogni sottocella della struttura multigiunzione ha i *layer* intrinseci a differenti *energy gap*. In questo modo ogni strato attivo, che ha il proprio *energy gap*, assorbe i fotoni con quell'energia e vengono liberati elettroni in ogni *layer*. Cioè i fotoni con un'energia tale da non portare elettroni in banda di conduzione nei *layer* superiori, arrivano ai *layer* inferiori liberando elettroni quando trovano il *layer* che ha *energy gap* uguale alla propria energia. Attualmente tale costruzione su misura delle sottocelle per una certa lunghezza d'onda è realizzata dal a-SiGe:H, cioè, per produrre *layer* con *energy gap* graduati, il silicio è legato a formare una lega con il germanio. Questo effetto è illustrato in figura 3.12. Il silicio amorfo idrogenato intrinseco ha *energy gap* ottico di circa 1,70 eV ed assorbe efficacemente solo i fotoni con energia sopra tale valore. I fotoni con energia più bassa non vengono assorbiti e così vengono persi per la conversione energetica. Una parte dei fotoni con energia minore di 1,70 eV può essere assorbita da un *layer* di a-SiGe:H che ha *energy gap* ottico di 1,45 eV. La messa a punto della risposta desiderata allo spettro solare viene raggiunta variando la concentrazione del germanio nel a-SiGe:H, cioè viene abbassata l'*energy gap* ottico del materiale.

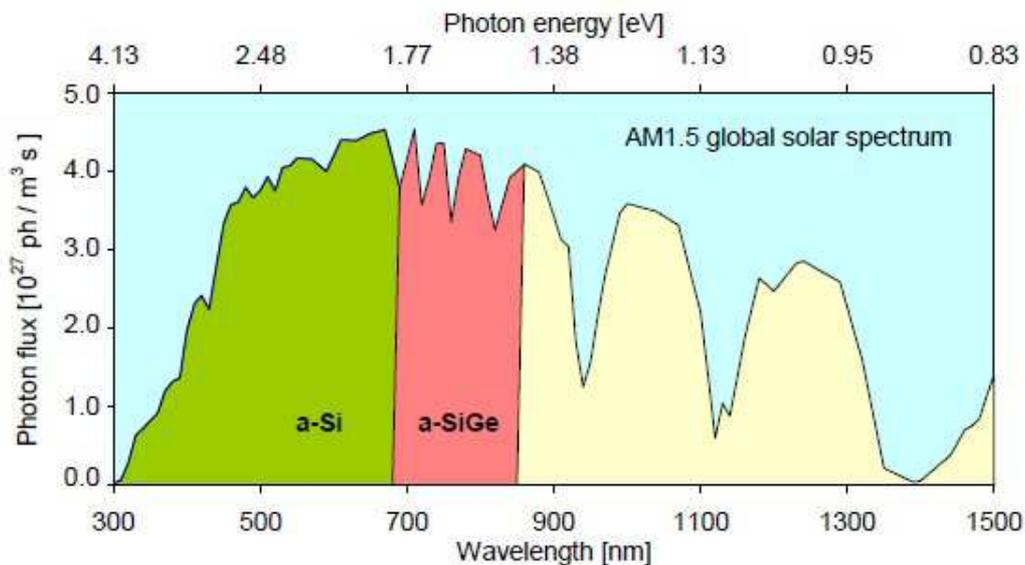


Figura 3.12: Spettro solare in condizioni AM1,5 e fotoni dello spettro che vengono utilizzati dal a-Si:H e dal a-SiGe:H.

Le celle fotovoltaiche multigiunzione sono molto più complesse di una convenzionale cella a singola giunzione. Ci sono due fondamentali requisiti per un buon funzionamento della cella multigiunzione:

1. la corrente generata al punto di massima potenza deve essere uguale in ogni sottocella;
2. una giunzione tunnel tra le sottocelle deve avere come caratteristiche basse perdite elettriche e ottiche.

Il primo requisito riflette il fatto che le celle che compongono la multigiunzione funzionano come generatori di corrente che sono connessi in serie. Quindi c'è bisogno che ogni sottocella generi la stessa corrente. La corrente generata dipende principalmente dallo spessore del *layer* intrinseco. Per generare la stessa corrente lo spessore di ogni *layer* intrinseco di ogni sottocella necessita di essere attentamente regolato.

Il secondo requisito riguarda l'interfaccia tra le sottocelle. Tale interfaccia è di fatto un diodo n-p, il quale è connesso in polarizzazione inversa quando le sottocelle operano in diretta. Per il corretto funzionamento nella cella fotovoltaica è necessario un contatto ohmico tra le sottocelle. Il problema può essere risolto con una giunzione tunnel. La giunzione tunnel è una barriera tra due materiali conduttori elettrici. Gli elettroni passano attraverso la barriera per l'effetto tunnel. Nella fisica classica un elettrone ha probabilità nulla di passare attraverso una barriera se non ha l'energia necessaria per farlo. La meccanica quantistica, invece, prevede che una particella abbia una probabilità, piccola ma finita, di attraversare spontaneamente una barriera arbitrariamente alta. Lo scopo principale della giunzione tunnel è di fornire una connessione tra due sottocelle a bassa resistenza elettrica e a basse perdite ottiche. Senza di essa, il *layer* di tipo-n della cella superiore sarebbe direttamente connesso con il *layer* di tipo-p della seconda cella. Quindi apparirebbe una giunzione n-p con direzione opposta a quelle delle sottocelle. Di conseguenza la tensione ai capi della cella a multigiunzione sarebbe minore rispetto a quella che ci sarebbe senza il diodo n-p parassita. Per diminuire questo effetto viene appunto usata una giunzione tunnel, che è semplicemente un diodo pesantemente drogato e con grande *energy gap* perchè ovviamente deve anche essere trasparente alla lunghezze d'onda assorbite dalle sottocelle sottostanti. Il drogaggio alto riduce l'ampiezza della regione di svuotamento e quindi gli elettroni possono facilmente passare attraverso tale regione di svuotamento. Questa giunzione assicura che gli elettroni che arrivano al *layer* di tipo-n della cella superiore e le lacune che arrivano al *layer* di tipo-p della cella di fondo si ricombinano completamente in questa giunzione. La ricombinazione a questa interfaccia dei portatori fotogenerati mantiene la corrente che fluisce attraverso la cella. Un campo elettrico molto alto in questa giunzione p-n inversamente polarizzata

facilita il passaggio nel centro della giunzione dei portatori attraverso i defect state. L'effettiva ricombinazione dei portatori si svolge attraverso questi stati. Una giunzione tunnel è di solito realizzata usando silicio microcristallino per almeno uno dei *layer* drogati e incorporando un sottile *layer* di ossido all'interfaccia all'interfaccia tra le due sottocelle interessate per aumentare la densità delle "mancanze".

Un esempio di cella tandem a-Si:H/a-SiGe:H è mostrata in figura 3.13(a). La sua caratteristica J-V in condizioni d'illuminazione ed i suoi parametri esterni sono presentati in figura 3.13(b). La sottocella a-Si:H assorbe i fotoni con energia maggiore di 1,70 eV, mentre i fotoni con energia minore, i quali passano attraverso la cella superiore al silicio amorfo idrogenato, possono essere assorbiti dalla cella inferiore di a-SiGe:H.

Allo scopo di ottenere accoppiamento di corrente tra le sottocelle, lo spessore del *layer* intrinseco di a-Si:H nella cella superiore è circa 100 nm e lo spessore

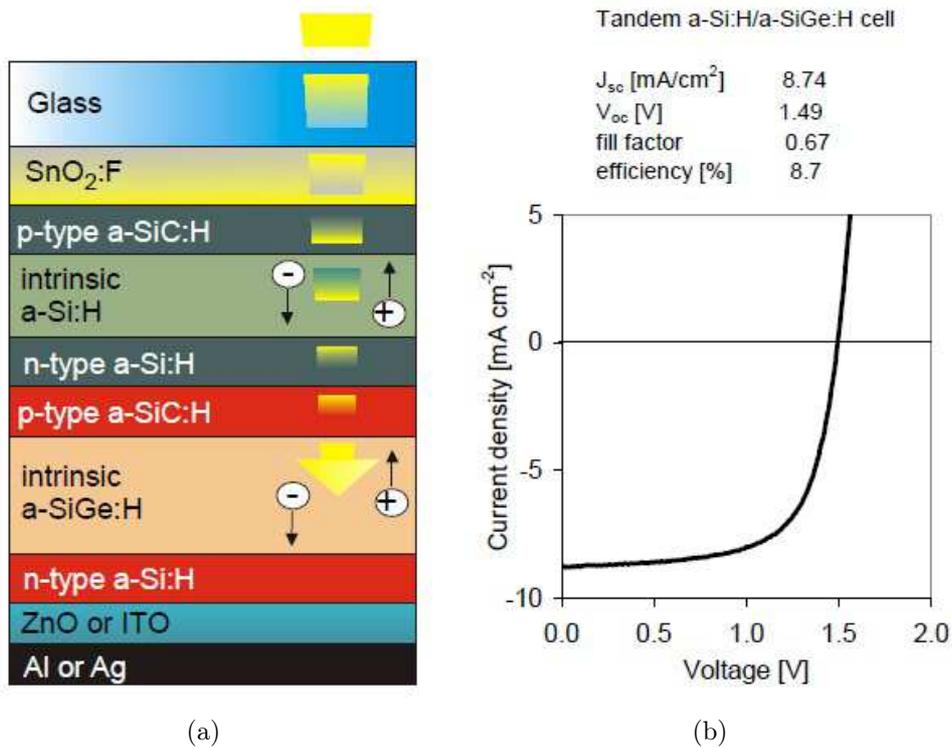


Figura 3.13: (a) Tipica struttura di una cella tandem a-Si:H/a-SiGe:H; (b) Caratteristica J-V e parametri esterni in condizione di illuminazione di una cella tandem a-Si:H/a-SiGe:H fabbricata alla Delft University of Technology.

del *layer* intrinseco di a-SiGe:H nella cella di fondo è circa 150 nm. Significa che lo spessore totale della cella tandem è inferiore rispetto allo spessore di una cella a-Si:H a singola giunzione, nella quale lo spessore del *layer* intrinseco varia tra 300 e 450 nm. Come spiegato precedentemente, l'uso di a-SiGe:H per il *layer* intrinseco della cella di fondo in una struttura tandem aumenta la risposta della cella nella regione delle lunghezze d'onda più lunghe. D'altronde l'uso del a-SiGe:H introduce un grande offset di *energy gap* vicino alle interfacce p-i e i-n. Per esempio, c'è un offset d'*energy gap* di 0,5 eV tra un *layer* di a-SiC:H di tipo-p con un tipico *energy gap* ottico di 1,95 eV e un *layer* di a-SiGe:H intrinseco con *energy gap* ottico di 1,45 eV. Si ritiene che questi offset di energia ostacolano l'effettiva raccolta di portatori fotogenerati. Allo scopo di superare questo ostacolo, una sagomatura della concentrazione di germanio viene effettuata in una regione vicino alle interfacce. Viene usato il termine *layer* graduato per definire una regione rimodellata.

La più alta efficienza stabilizzata per una cella fotovoltaica basata sul silicio amorfo idrogenato è stata dimostrata con una struttura a tripla giunzione. La

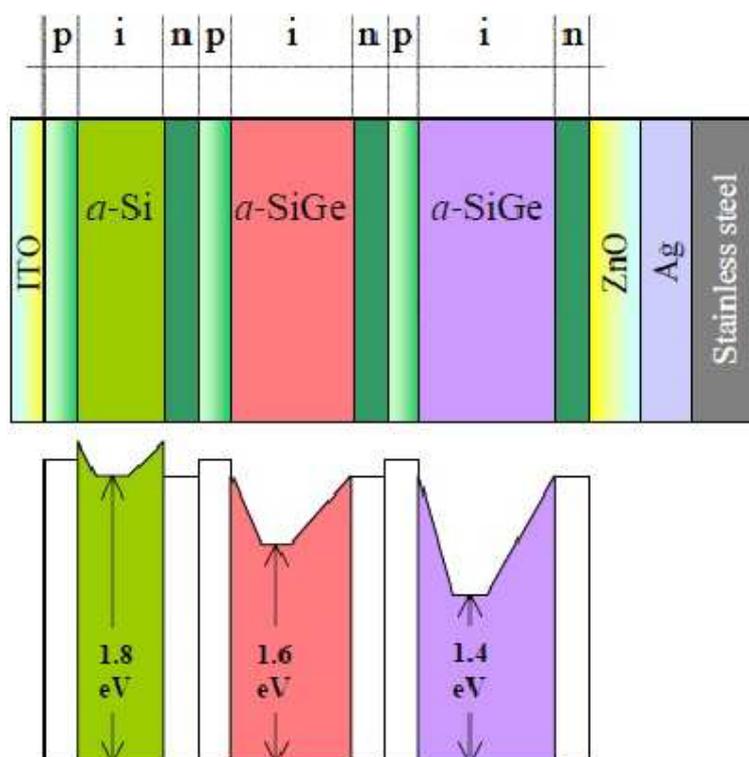


Figura 3.14: Cella fotovoltaica a tripla giunzione con un corrispondente diagramma delle bande energetiche.

tipica struttura di una cella a tripla giunzione è una pila in cui l'*energy gap* decresce dal *layer* più in alto a quello più in basso. Questo tipo di struttura è mostrata in figura 3.14. Il *layer* della cella superiore ha l'*energy gap* più alto per catturare i fotoni che hanno energia maggiore che sono quelli relativi al colore blu; è costruito con a-Si:H che fornisce un'*energy gap* di circa 1,8 eV per il *layer* intrinseco. Il *layer*-i della cella centrale è una lega di silicio amorfo e germanio (a-SiGe:H) con circa il 10-15% di germanio; l'*energy gap* è circa 1,6 eV, il quale è idealmente adatto per assorbire i fotoni relativi al colore verde. La cella in fondo riesce a catturare i fotoni delle lunghezze d'onda relative all'infrarosso e al colore rosso. Il *layer* intrinseco è una lega di a-SiGe:H con circa il 40-50% di germanio, corrispondente ad un *energy gap* di circa 1,4 eV. La luce che non viene assorbita dalle celle è riflessa dal riflettore posteriore costituito da ossido di argento o dall'ossido di zinco, il quale di solito ha una struttura fibrosa per prendere in trappola più facilmente la luce. Per illustrare la complessità della struttura della cella, che è formata da *layer* graduati e materiali differenti per i *layer* attivi, il corrispondente diagramma delle bande energetiche della cella è stato incluso nella figura 3.14. USSC ha segnalato che l'efficienza stabilizzata di una cella di area piccola (0,25 cm²) è 13 %. L'efficienza iniziale di questa cella era 14,6 %. Recentemente un'efficienza iniziale del 15,2 % è stata segnalata da questo gruppo, il quale indica che sono possibili ulteriori miglioramenti nell'efficienza stabilizzata.

Confrontando i parametri esterni della cella a singola giunzione (figura 3.11) e della cella tandem (figura 3.13(b)) si nota che per la cella tandem la J_{sc} è minore mentre la V_{oc} è maggiore. Questo è addirittura più pronunciato per celle a tripla giunzione. Per applicazioni pratiche, i parametri esterni di celle fotovoltaiche a tripla giunzione sono vantaggiosi in confronto a celle a singola giunzione, perché la corrente più bassa significa minori perdite negli elettrodi, specialmente nel TCO, e la tensione d'uscita più alta permette una progettazione più flessibile di un modulo con la tensione richiesta.

Il silicio microcristallino ha circa la stessa *energy gap* del silicio cristallino, che è circa 1,12 eV, e quindi può essere combinato in strati sottili con il a-Si, creando una specie di cella tandem. La cella in alto del silicio amorfo assorbe la luce visibile perché ha *energy gap* maggiore e lascia la parte infrarossa dello spettro per la cella inferiore del silicio microcristallino.[8]

3.6 Produzione delle celle fotovoltaiche al silicio amorfo

Sono notevoli i progressi fatti riguardo le celle solari a silicio amorfo, inclusa l'emergente tecnologia delle celle solari al silicio microcristallino. La tendenza a lungo termine nell'efficienza delle celle stabilizzate in laboratorio basate sul silicio amorfo idrogenato ha avuto un aumento di circa 0,6% all'anno. La recente tendenza nell'efficienza della singola cella al a-SiGe:H, misurata nella finestra spettrale assegnata al *layer* di fondo nelle celle a tripla giunzione, ha avuto un aumento di circa 0,16% all'anno. Questi miglioramenti hanno reso a portata di mano il traguardo di un'efficienza del 15%.

Le celle solari di silicio amorfo idrogenato e silicio microcristallino appartengono alla seconda generazione del fotovoltaico, cioè sono celle a film sottile. I vantaggi delle celle multigiunzione sono che è sottile, possono essere realizzati su ampie superfici, e sono costruiti a basse temperature. Tali basse temperature variano da circa 150 a circa 400°C. Offrono flessibilità nella scelta dei substrati, i quali includono piastre di vetro e lamine di alluminio o plastica. Un notevole vantaggio delle celle basate sul silicio amorfo è la flessibilità. Se infatti la deposizione dei *layer* avviene su un substrato flessibile, la cella acquista una certa flessibilità. Quindi si può adattare a qualsiasi superficie su cui viene montata. La tecnica standard di deposizione industriale del a-Si:H e μ c-Si:H è il metodo PECVD.

Il processo *roll-to-roll* è il metodo di deposizione PECVD per la produzione

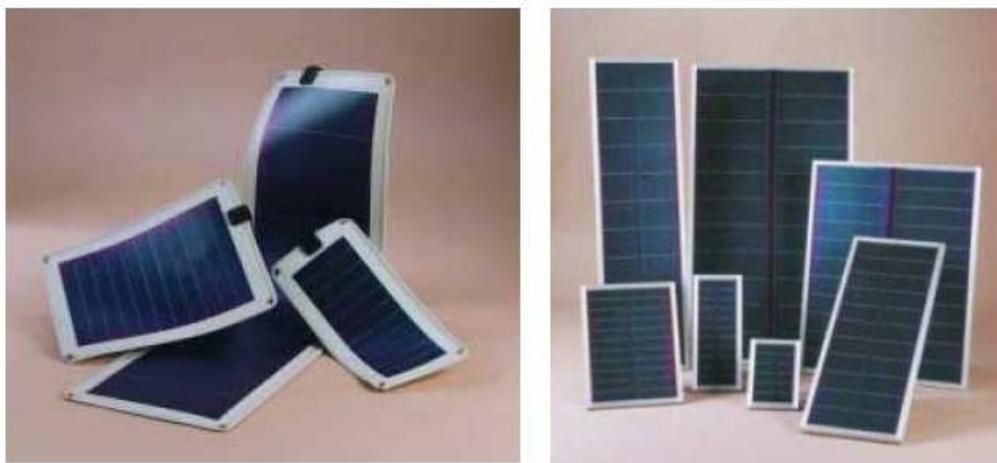


Figura 3.15: Esempio di celle flessibili e rigide di a-Si:H prodotte dalla USSC.

di celle al silicio amorfo più usato. Questo processo è usato dalla USSC per produrre celle tandem e a tripla giunzione. In figura 33 è mostrato un esempio di celle flessibili e rigide prodotte dalla USSC. Il *roll-to-roll* è un metodo potenzialmente a buon mercato, però di sono alcuni svantaggi. Per esempio durante le fasi del processo ci sono rischi che si verifichi una contaminazione incrociata tra i *layer*.

Nel 1997 è iniziato in Olanda un progetto con lo scopo di sviluppare il metodo di produzione *roll-to-roll* per celle di a-Si:H a film sottile, chiamato progetto Helianthos. Questo metodo di produzione è basato su un nuovo concetto. La struttura p-i-n del a-Si:H viene depositata su un supporto temporaneo rivestito di SnO₂:F che ha la funzione di TCO. Come supporto temporaneo della cella è usato un foglio di alluminio. Dopo la deposizione completa della cella, incluso il contatto posteriore, viene deposta su un supporto permanente. Rimuovendo il foglio d'alluminio, la luce può entrare nella cella attraverso il *layer* TCO superiore. Un'ampia varietà di rivestimenti trasparenti possono essere usati per ultimare il prodotto che possono essere flessibili o rigidi. La praticabilità di questo nuovo concetto di produzione è stata dimostrata depositando una cella con efficienza iniziale del 6 %.[8]

3.7 Cella HIT (*Heterojunction with Intrinsic Thin layer*)

La cella HIT è una importante cella ad alta efficienza che si sta avendo un notevole interesse nel mercato e nella ricerca. Nella sua struttura sono combinati sia il silicio amorfo che quello cristallino, come mostrato in figura 3.16. La prima azienda a costruire e che sta ancora sviluppando la cella HIT è la SANYO Electric Co. nel 1992. Nel 2008 una cella HIT della SANYO ha raggiunto il record d'efficienza del 23 %[4].

L'eterogiunzione al silicio è una giunzione p-n tra materiali a base di silicio con *energy gap* diversi. Di conseguenza presenta differenti barriere di potenziale per gli elettroni e le lacune, al contrario delle omogiunzioni. La cella HIT, dallo stesso nome, è un'eterogiunzione formata tra silicio monocristallino (c-Si) e silicio amorfo idrogenato (a-Si:H). Nella struttura della cella HIT, un *layer* intrinseco di a-Si:H, seguito da un *layer* di a-Si:H drogato di tipo-p, è depositato su un wafer di c-Si drogato di tipo-n per formare un'eterogiunzione p-n. Sul lato opposto del silicio monocristallino, sono depositati un *layer* intrinseco e uno drogato di tipo-n di a-Si:H per ottenere la struttura BSF (*Back Surface Field*). Su entrambi i lati esterni dei *layer* di silicio amorfo idrogenato drogato vengono depositati un *layer* di TCO ed infine anche una griglia di elettrodi

metallici.

Poiché le proprietà di trasporto dei portatori di carica sono alquanto scarse nel a-Si:H a causa della grande quantità di legami liberi e della bassa mobilità dei portatori, i *layer* di silicio amorfo idrogenato sono usati per formare le giunzioni, ma il loro spessore deve essere tenuto molto basso. Il *layer* di a-Si:H frontale deve essere molto sottile per minimizzare l'assorbimento dei fotoni entranti e per privilegiare l'assorbimento nel silicio monocristallino. Una caratteristica fondamentale dell'eterogiunzione al silicio è la proprietà di passivazione molto buona della superficie del c-Si da parte del a-Si:H. Infatti la ricombinazione sulla superficie del silicio a causa dei legami liberi comporta una perdita d'efficienza significativa e quindi si deve rendere passiva la superficie del silicio. Questo meccanismo di passivazione è perfino migliorato inserendo un *layer* intrinseco sottile. Questo *layer* limita la ricombinazione sulla superficie e conduce ad una tensione a circuito aperto molto alta. Nell'eterogiunzione gli *energy gap* dei due materiali hanno un offset, il quale dà luogo ad un buco di potenziale che influenza la raccolta delle cariche. Questa situazione è mostrata in figura 3.17.

Nel maggio del 2009 la SANYO è riuscita a raggiungere il record del 23 % d'efficienza con uno spessore del wafer di silicio monocristallino maggiore di 200 μm . Nella tabella 3.2 sono riportati i parametri esterni[11].

L'alta V_{oc} della cella HIT è stata raggiunta principalmente grazie alla passivazione dei legami liberi sulla superficie del c-Si da parte del a-Si:H intrinseco di alta qualità. Nell'eterogiunzione tra a-Si:H di tipo-p e c-Si di tipo-n senza il *layer* intrinseco di a-Si:H, il passaggio di elettroni per effetto tunnel è causato dai molti stati energetici localizzati presenti nei *layer* drogati. Di conseguenza

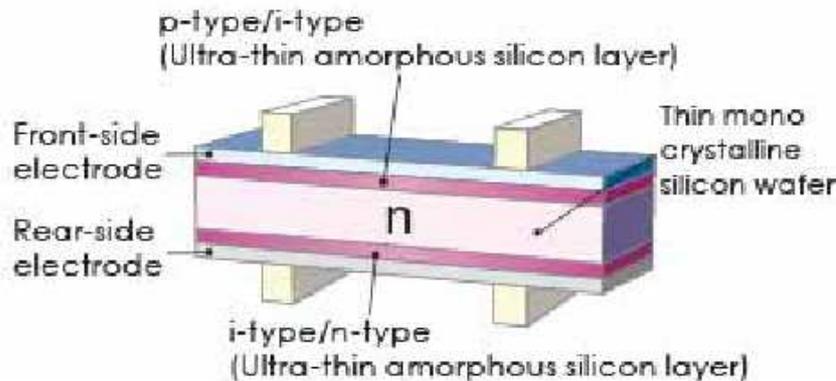


Figura 3.16: Struttura della cella HIT della SANYO.

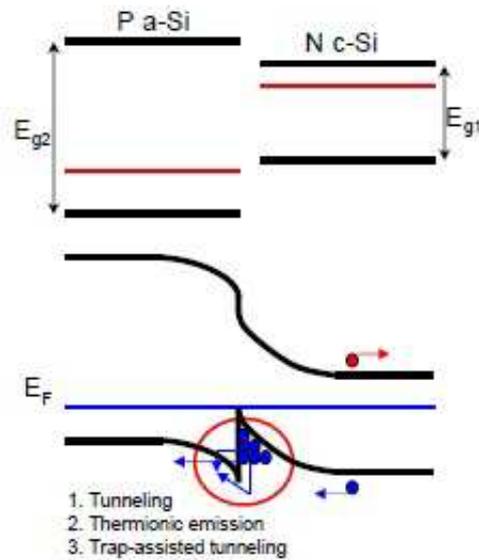


Figura 3.17: Offset tra *energy gap* del a-Si:H e del c-Si nella eterogiunzione.

un'alta V_{oc} non può essere raggiunta. Inserendo il *layer* intrinseco di alta qualità, invece, il passaggio di elettroni per effetto tunnel può essere represso e così si possono ottenere eccellenti proprietà d'interfacciamento. Inoltre, inserendo un *layer* intrinseco di a-Si:H nell'interfaccia posteriore tra il c-Si di tipo-n ed il a-Si:H di tipo-p, la velocità di ricombinazione all'interfaccia nella struttura BSF diminuisce, permettendo un'alta V_{oc} . Quindi, per conseguire un alto valore di tensione a circuito aperto, 'e molto importante aver *layer* di silicio amorfo idrogenato di alta qualità ed eccellenti interfacce a-Si:H/c-Si.

Per valori maggiori della densità di corrente di cortocircuito (J_{sc}) e del fill factor (FF), la griglia di elettrodi richiede simultaneamente minor resistenza e linee sottili per una maggior apertura. Inoltre, per una maggiore J_{sc} , si devono ridurre le perdite ottiche come l'assorbimento nel a-Si:H e nel TCO. In particolare le perdite ottiche nella regione delle lunghezze d'onda più corte sono causate

	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	Fill Factor	Efficienza [%]
Cella HIT del 2009	39,5	0,729	0,8	23

Tabella 3.2: Patametri esterni della cella HIT della SANYO prodotta nel 2009.

dell'assorbimento del silicio amorfo idrogenato; mentre le perdite ottiche nella regione delle lunghezze d'onda più lunghe sono causate dall'assorbimento dei portatori di carica liberi del TCO. Quindi, la soluzione per ridurre le perdite ottiche sono *layer* di leghe di alta qualità e di ampio *energy gap* come l'a-SiC:H e un ossido trasparente conduttore di alta qualità con alta mobilità di portatori e relativamente bassa densità di portatori.

L'efficienza della cella HIT è anche strettamente collegata allo spessore dei *layer* di a-Si:H intrinseco e drogato. Infatti la J_{sc} è sensibile allo spessore del *layer* di a-Si:H di tipo-p: più spesso è il *layer* più rapida è la riduzione della J_{sc} e del FF.

La struttura simmetrica della cella, oltre a poter reprimere gli stress termici e meccanici, ha la funzione di assorbire sia la luce solare diretta che quella ambientale e diffusa, come mostrato in figura 3.18. Per ridurre i costi di pro-

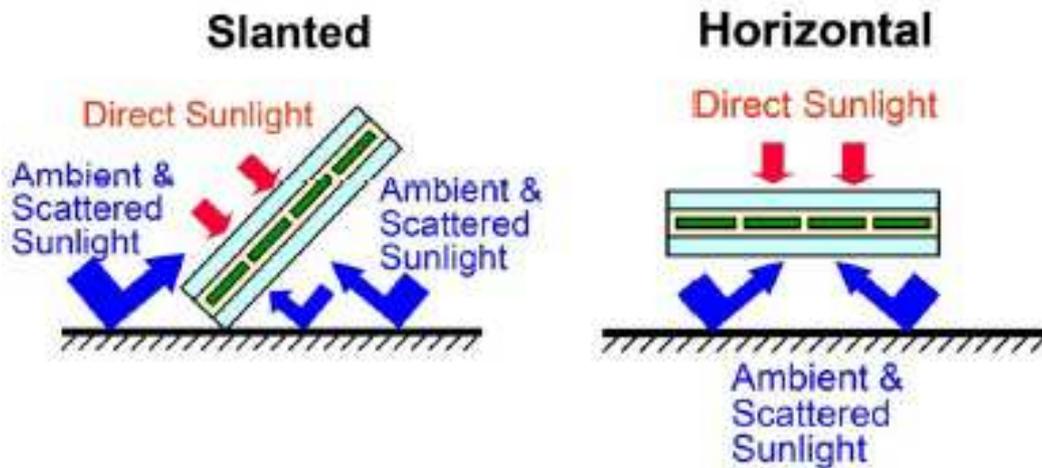


Figura 3.18: La cella HIT in posizione inclinata e orizzontale può funzionare anche in condizione di scarsa luminosità o luce diffusa.

duzione la SANYO e altre aziende stanno sviluppando celle HIT sempre più sottili. Figura 3.19 mostra una cella HIT della SANYO con un wafer di silicio monocristallino dello spessore di circa 70 μm . La cella è flessibile e non mostra alcun arco sulla superficie perché l'effetto dello stress termico è annullato dalla sua struttura simmetrica. Diminuendo lo spessore del c-Si, ovviamente diminuisce il *layer* attivo dove i fotoni possono liberare coppie elettrone-lacuna, e quindi diminuisce l'efficienza. La J_{sc} diminuisce perché appunto è diminuita la luce assorbita. Però, d'altra parte, la V_{oc} non diminuisce a causa dell'eccellente

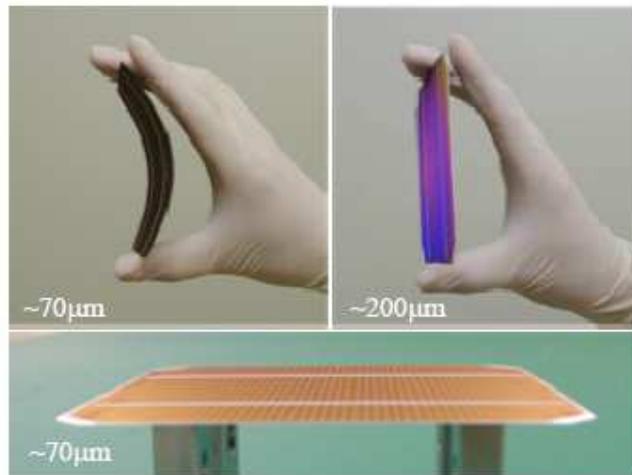


Figura 3.19: Foto di una cella HIT della SANYO con spessore del wafer di c-Si di circa 70 μm .

effetto di passivazione sulla superficie del c-Si.
[10][11][12]

Capitolo 4

Celle fotovoltaiche a film sottile

La tecnologia delle celle solari a film sottile è conosciuta come la seconda generazione del fotovoltaico. La loro caratteristica è un abbattimento dei costi di produzione dovuto all'uso contenuto di materiali. A differenza delle celle al silicio mono e policristallino, le celle a film sottile richiedono spessori di materiale dell'ordine di qualche decina di micrometri, appunto per questo motivo si deve la loro denominazione. Le tecniche di produzione di queste celle richiedono lavorazioni poco complesse a differenza della produzione del silicio monocristallino e le celle possono proprio essere letteralmente “stampate” su supporti rigidi o flessibili di notevoli dimensioni. I materiali semiconduttori con cui sono fatte le celle a film sottile sono anch'essi di semplice produzione ed hanno la proprietà d'aver un'*energy gap* diretto ed un elevato coefficiente d'assorbimento, cioè sono in grado d'assorbire la luce di un grande intervallo dello spettro solare anche in una porzione piccolissima di spessore. Fanno parte del fotovoltaico di seconda generazione le celle a silicio amorfo di cui si è ampiamente discusso nel capitolo precedente e le celle organiche di cui si avrà luogo di parlarne nel capitolo successivo. In questo capitolo ci focalizziamo su altre due categorie di celle a film sottile: tellururo di cadmio (CdTe) e diseleniuro di rame, indio e gallio (CIGS). Le celle fotovoltaiche basate su questi due materiali assorbono anche l'energia della radiazione solare a bassa intensità ed in condizione di luce diffusa, cioè sono in grado di produrre corrente elettrica anche in condizioni di nuvolosità e nelle ore di alba e tramonto, quando invece le celle al silicio cristallino mostrano un netto calo di prestazioni. Inoltre queste celle patiscono meno l'aumento di temperatura e producono più corrente con il caldo dei mesi estivi. Tutti questi fattori hanno portato le celle CdTe e CIGS ad avere un'alta efficienza, quasi paragonabile a quella delle celle al silicio cristallino, e quindi a guadagnarsi una buona fetta di mercato.

4.1 Tellururo di Cadmio

Il tellururo di cadmio è un materiale semiconduttore, composto da elementi del secondo e sesto gruppo della tavola periodica, simile all'arseniuro di gallio o al silicio, ma molto meno costoso in quanto sia il cadmio che il tellurio sono considerati materiali di scarto nei processi di estrazione dei minerali non ferrosi. Le celle al tellururo di cadmio sono soprattutto usate in grandi impianti fotovoltaici, cioè per applicazioni su larga scala, perché sono in grado di offrire prestazioni migliori a temperature più elevate ed il costo di produzione è davvero basso. Quindi sono le uniche celle a film sottile che sono riuscite a superare in convenienza le celle al silicio cristallino, perché hanno un buon rapporto tra prestazioni e costo necessario per la produzione. Cioè, nonostante le celle al tellururo di cadmio siano poco costose, sono in grandi impianti sono in grado di fornire un'ottima potenza.

Il tellururo di cadmio ha un'*energy gap* diretta di circa 1,5 eV che è quasi perfettamente accoppiata con la distribuzione energetica dei fotoni nello spettro solare (si veda figura 1.17). Questo *energy gap* ottimale e un alto coefficiente d'assorbimento rendono questo semiconduttore capace d'assorbire le lunghezze d'onda dall'ultravioletto fino ai fotoni con lunghezze d'onda più corte, cioè quei fotoni con energia superiore all'*energy gap* del CdTe. [13]

4.1.1 Struttura della cella

La figura 4.1 mostra la struttura base di una cella al tellururo di cadmio. La parte fotoattiva della cella è un'eterogiunzione tra il tellururo di cadmio drogato di tipo-p il solfuro di cadmio (CdS) drogato di tipo-n. Anche il CdS ha *energy gap* diretta, ma del valore di circa 2,42 eV. Sopra al substrato di vetro viene depositato un *layer* di ossido trasparente conduttivo a bassa resistività che funge da contatto superiore; è un ossido di indio e stagno ($\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{Sn}$) ed è per questo denominato ITO (dall'inglese indium-tin oxide). Il *layer* di solfuro di cadmio deve essere il più sottile possibile per permettere ad un alta percentuale di fotoni con energia superiore del suo *energy gap* di raggiungere il CdTe e quindi ottenere un alta densità di fotocorrente nella cella. Uno spessore maggiore del *layer* di CdS assorbirebbe i fotoni di luce utile per liberare la coppia elettrone-lacuna nel CdTe, dove il campo elettrico interno si estende maggiormente. Infatti lo spessore del *layer* di CdS è di circa 0,5 μm , mentre il *layer* di tellururo di cadmio è molto più spesso. Il secondo *layer* TCO (diossido di stagno SnO_2) depositato tra l'ITO e il *layer* di CdS ha un'altra resistività per impedire alla corrente diretta diventi troppo alta. [13]

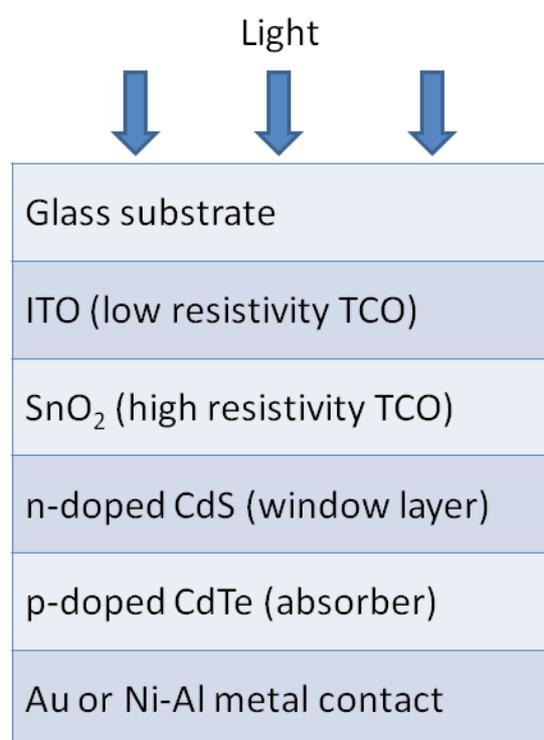


Figura 4.1: Struttura di una cella a film sottile di CdTe.

4.1.2 Efficienza

La massima efficienza raggiunta in laboratorio per una cella al tellururo di cadmio è del 17,3 %, raggiunta nel 2011 dalla First Solar[4]. Però i moduli commerciali hanno ovviamente un'efficienza minore che si stabilizza attorno al 10 %. In realtà la resa pone questa tecnologia in fondo alle tabelle di comparazione, dove si intende come efficienza il miglior rapporto tra potenza di picco e superficie del dispositivo in metri quadri, con valori inclusi tra il 6% e 9%. Questo tipo di tecnologia è quasi arrivato al limite in quanto non sono più possibili netti miglioramenti, anche perché recentemente le ricerche sul film sottile si sono focalizzate sul fotovoltaico organico. Però, poiché il CdTe ha un *energy gap* diretto ottimale per i dispositivi a singola giunzione, con altri piccoli miglioramenti potrebbe avvicinarsi ad un'efficienza del 20 %, quota già raggiunta e superata dalle celle CIGS. In questo modo i moduli si assesterebbero sul 15 %. I settori migliorabili per le celle CdTe sono la qualità della giunzione perfezionando il drogaggio, i contatti e soprattutto i processi di produzione. Infatti, l'ottimizzazione dei processi di produzione permetterebbe un miglior volume

di produzione a costi minori. Tipici miglioramenti riguardano l'uso di substrati più ampi e di *layer* sempre più sottili per risparmiare materiale e quindi costi e tempi di produzione. [13]

4.1.3 Problemi e svantaggi del CdTe

Il cadmio è un materiale estremamente tossico, soprattutto nella forma di solfuro di cadmio. Quindi l'unico grande problema di queste celle non è solo l'uso del cadmio, ma soprattutto il riciclo. Sebbene la quantità di cadmio utilizzata nelle celle CdTe è bassa, ciò non basta a non far allarmare le persone. Così le aziende produttrici, tra cui l'americana First Solar che ne è il leader produttore, si sono auto-imposte un regime di riciclaggio provvedendo a un budget per coprire i costi di trasporto e riciclaggio dei loro prodotti alla fine della loro vita utile (superiore a 30 anni). Comunque le esposizioni al cadmio sono simili, se non minori, in natura e grandezza alle esposizioni a altri agenti tossici (gas, solventi o saldature al piombo) nelle produzioni di altri tipi di celle fotovoltaiche. [13]

4.1.4 Mercato delle celle al CdTe

Le celle al tellururo di cadmio hanno avuto un gran successo nel mercato perché sono basate su una tecnologia a basso costo che comunque offre un'adeguata efficienza di conversione dell'energia solare in energia elettrica. Però il singolo modulo non assicura il recupero del prezzo d'installazione. In generale, i moduli a film sottile sono molto meno efficienti rispetto a quelli in silicio cristallino che hanno un'efficienza tra il 13 e il 20 %. Invece il modulo CdTe ha un'efficienza intorno al 10 %, anche se un recente modulo prodotto dalla First Solar ha raggiunto un'efficienza del 12,5 %. Quindi, in parità di condizioni, moduli di efficienza minore richiedono più superficie per produrre la stessa potenza. Di conseguenza il prezzo per l'installazione dell'impianto aumenta, ma resta comunque molto competitivo.

Recenti installazioni di grandi sistemi fotovoltaici di CdTe da parte della First Solar hanno confermato la competitività della tecnologia al tellururo di cadmio a confronto con gli altri materiali e ad altre forme d'energia solare. Per esempio in Germania è stato installato un impianto in grado di produrre 40 MW: al momento del suo annuncio era l'impianto al fotovoltaico più grande e a basso costo al mondo. Il prezzo era di 3,25 euro al watt prodotto, molto minore di ogni altro impianto conosciuto. [13]

4.2 CIGS

Il CIGS è la tecnologia più promettente nel fotovoltaico. CIGS sta per *Copper Indium Gallium (di)Selenide*, cioè (di)seleniuro di rame, indio e gallio. La combinazione di questi quattro materiali rendono le potenziali prestazioni delle celle CIGS molto più alte di ogni altro film. Infatti queste celle producono più corrente dalla stessa quantità di luce rispetto agli altri film sottili e perciò hanno un'alta efficienza, che è anche molto stabile nel tempo (cioè le prestazioni non decadono nel tempo). Le celle CIGS derivano dalle celle CIS (*Copper Indium (di)Selenide*, cioè (di)seleniuro di rame e indio), che già posseggono un'alta capacità di assorbire le radiazioni in un vasto intervallo dello spettro solare e quindi sono un ottimo materiale per il fotovoltaico. Le celle CIS posseggono anche ottime prestazioni anche in condizioni di poca illuminazione, cioè luce diffusa oppure se parzialmente coperti e inoltre soffrono poco delle variazioni di temperatura. Quindi le celle CIS sono adatte alle applicazioni con intensità d'irradiazione solare variabile. Inoltre sono adatte all'integrazione architettonica verticale sulle pareti degli edifici, in quanto possono essere prodotte in forme e dimensioni variabili. L'efficienza delle celle CIS è intorno al 15 %, ma aggiungendo una piccola quantità di gallio al diseleniuro di rame e indio l'efficienza aumenta di molto perché aumenta l'intervallo dello spettro solare che questo materiale può assorbire.

L'alto coefficiente d'assorbimento e l'*energy gap* diretto del semiconduttore CIGS permettono alle celle fatte con questo materiale di essere estremamente sottili e quindi viene usato molto meno materiale rispetto alle celle al silicio cristallino. Inoltre la cella CIGS ha un costo di produzione molto basso dovuto all'uso di materiali meno costosi del silicio e a tecnologie di produzione economiche. La deposizione del *layer* di CIGS su substrati flessibili rendono i moduli di CIGS di facile integrazione anche su superfici curve. [6]

4.2.1 Proprietà del CIGS

Il CIGS è un materiale semiconduttore policristallino dei gruppi I,II e VI della tavola periodica composto da rame, indio, gallio e selenio. Il CIGS è una soluzione solida di diseleniuro di indio e rame (CIS) e di diseleniuro di rame e gallio, con formula chimica $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$. Il valore di 'x' può variare da 1 in cui si ha il CIS (CuInSe_2) a 0 in cui si ha diseleniuro di rame e gallio (CuGaSe_2). Il CIGS è un semiconduttore con legami tetraedrici e con la struttura del cristallo di calcopirite, cioè i legami tra gli atomi formano angoli di 120° con l'atomo centrale, come mostrato in figura 4.2. L'*energy gap* varia in modo continuo a seconda del valore di x nella formula: 1,0 eV per il CIS e circa 1,7 eV per il diseleniuro di rame e gallio. Il CIGS ha un coefficiente d'assorbimento molto

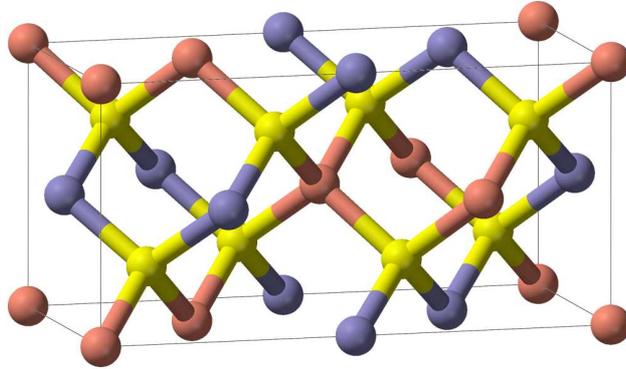


Figura 4.2: Struttura tetraedrica dei legami nel CIGS. Di colore rosso sono gli atomi di rame, giallo di selenio e blu di indio o gallio.

alto: più di 10^5 cm^{-1} per i fotoni che hanno energia maggiore o uguale a 1,5 eV. [14][15]

4.2.2 Struttura della cella fotovoltaica CIGS

In figura 4.3 è rappresentata la struttura base delle celle a film sottile al diseleniuro di rame indio e gallio. Il substrato più comune è una lastra di vetro di spessore relativamente grande, 1-3 mm, rispetto allo spessore degli altri *layer*. Il vetro è usato per tradizione nelle fotovoltaiche per dare una certa solidità alla struttura. Comunque il substrato di vetro può essere sostituito con altri substrati più leggeri e flessibili come delle plastiche o fogli metallici. Sul substrato di supporto è depositato un *layer* di molibdeno (Mo) che funge da contatto posteriore ed ha anche la funzione di riflettere la luce che non è ancora stata assorbita verso il CIGS. La parte fotoattiva della cella è un'eterogiunzione tra il semiconduttore CIGS e l'ossido di zinco. Sopra al molibdeno è depositato uno spesso *layer* di CIGS drogato di tipo-p. In cima al CIGS viene aggiunto un sottile *buffer layer* di CdS drogato di tipo-n dello spessore di $0,05 \mu\text{m}$. Sopra al *buffer layer* vengono depositato un *layer* sottile di ossido di zinco (ZnO) intrinseco e da un più spesso *layer* di una lega di ossido di zinco e alluminio (ZnO:Al). Quest'ultimo *layer* ha la funzione di ossido conduttore trasparente (TCO) e deve assorbire meno luce possibile; quindi il *layer* di ZnO:Al è il contatto superiore della cella che serve a raccogliere gli elettroni foto-generati. Invece la funzione della *layer* intrinseco di ZnO è di prevenire il contatto tra lo strato conduttore superiore e il CIGS. Il CIGS è un semiconduttore con drogaggio di tipo-p per difetti intrinseci, mentre la lega tra ossido di zinco e alluminio

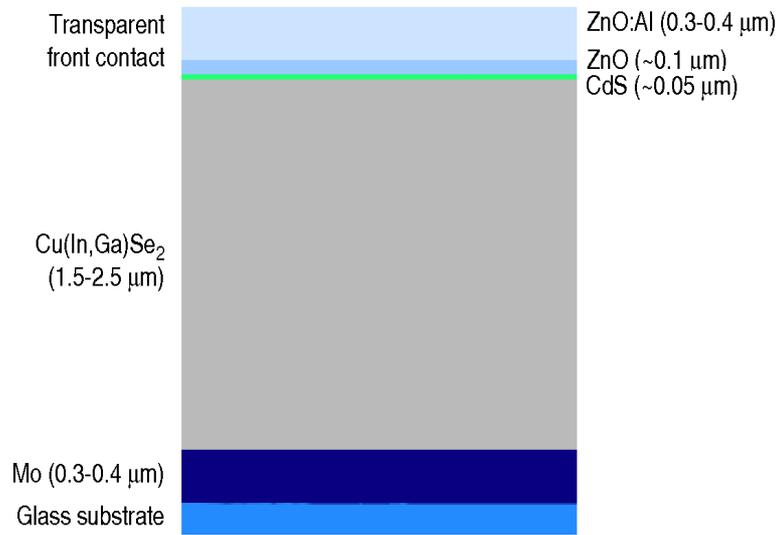


Figura 4.3: Vista trasversale della struttura della cella CIGS.

è un semiconduttore pesantemente drogato di tipo-n proprio a causa dell'incorporazione dell'alluminio. Questo drogaggio asimmetrico fa sì che la regione di carica spaziale si estenda molto di più nel CIGS, la quale quindi genera in quasi tutto il *layer* di CIGS il campo elettrico interno che causa la deriva dei portatori fotogenerati. Il *layer* CIGS con drogaggio di tipo-p non è uniforme: è formato sia da diseleniuro di rame e indio (CuInSe_2) che da diseleniuro di rame e gallio (CuGaSe_2) per poter assorbire più fotoni possibili tra i rispettivi *energy gap* di 1,0 eV e 1,7 eV. I *layer* superiori, chiamati *window layer*, devono essere il più sottili possibili e con *energy gap* alto per non assorbire i fotoni; se infatti si generasse una coppia elettrone lacuna in questi *layer* si ricombinerebbe subito perché qui non vi è l'azione del campo elettrico interno e quindi non contribuirebbero alla fotocorrente. Per questo motivo l'*energy gap* dell'ossido di zinco è 3,2 eV e quello del solfuro di cadmio è 2,4 eV.

I dispositivi a più alta efficienza mostrano un alto grado di porosità del materiale, cioè un'orientazione dei cristalli ottimizzata per far passare e riflettere la luce all'interno del *layer* di CIGS per farle fare più strada possibile e quindi aumentarne l'assorbimento. Il semiconduttore CIGS con cui è costruito il *layer* assorbente della cella ha un complessiva carenza di rame che fa aumentare la concentrazione delle lacune che sono i portatori maggioritari nel CIGS. Questa mancanza di atomi di rame fa aumentare quindi il numero di legami liberi, cioè di lacune del rame, che si comportano come accettori di elettroni. Inoltre quando il CIGS è ricco di indio e carente di rame lo strato superficiale del *layer* forma un *Ordered Defect Compound* (ODC, cioè composto con difetti ordinati) con formula CuIn_3Se_5 . Questo composto è di tipo-n e forma un'omogiunzione

p-n nel *layer* di CIGS all'interfaccia con gli altri cristalli del semiconduttore che sono di tipo-p. La velocità di ricombinazione all'interfaccia tra CIGS e solfuro di cadmio viene diminuita proprio dalla presenza di questa omogiunzione creata a causa della formazione dell'ODC. Nei *layer* di CIGS carente di rame la ricombinazione nel bulk è il maggior meccanismo di perdite, mentre nei *layer* ricchi di rame la principale perdita è la ricombinazione all'interfaccia tra CIGS e CdS.

Per aumentare le prestazioni del semiconduttore CIGS è necessaria anche l'incorporazione del sodio (Na) in un'ideale concentrazione di circa lo 0,1 %. Il sodio viene fornito comunemente dal vetro sodico-calcico usato come substrato di supporto, ma nei processi che usano altri substrati, per esempio quelli con substrato plastico o metallico flessibile, il sodio deve essere necessariamente aggiunto. Le funzioni del sodio sono quelle di aumentare la conducibilità di tipo-p e la porosità del materiale. Inoltre l'incorporazione del sodio permette il mantenimento delle prestazioni attraverso i vari submateriali di cui è composto il CIGS (CuInSe_2 e CuGaSe_2). Il sodio inoltre si ritiene che funga da catalizzatore per l'assorbimento dell'ossigeno, cioè ne velocizza l'assorbimento. L'ossigeno ha la funzione di rendere passivi i legami liberi del selenio, che altrimenti agirebbero come centri di ricombinazione.

Come già detto, il CIGS è una lega di CIS (diseleniuro di rame e indio, CuInSe_2) e di CGS (diseleniuro di rame e gallio, CuGaSe_2); questa lega ha la proprietà d'aver un *energy gap* ottimale. Però per raggiungere questo *energy gap* ideale per una cella a singola giunzione (1,5 eV) sarebbe ottimale avere un rapporto $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ approssimativamente di 0,7. Tuttavia per rapporti superiori a circa 0,3 le prestazioni del dispositivo registrano un calo. L'industria attualmente punta al rapporto $\text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ di 0,3, che dà come risultato *energy gap* tra l'1,1 e l'1,2 eV. [16][15]

4.2.3 Efficienza, deposizione e produzione commerciale

Nel 2008 la National Renewable Energy Laboratory (NREL) raggiunse il record d'efficienza in laboratorio della cella CIGS con il 19,9 % [4]. Nell'agosto del 2010 questo record è stato battuto dalla ZSW (Centro ricerca energia solare e idrogeno di Stoccarda, Germania) infrangendo la barriera del 20 %. Infatti la cella CIGS della ZSW di $0,5 \text{ cm}^2$ d'area e della spessore di soli $4 \mu\text{m}$ ha un'efficienza del 20,3 %. Tenendo conto che l'efficienza massima raggiunta con una cella al silicio policristallino è del 20,4 % [4], cioè solo un decimo in meno della cella CIGS, si può prevedere che le celle CIGS presto avranno una grossa fetta di mercato del fotovoltaico, soprattutto andranno a sostituire gradualmente il silicio cristallino. I moduli commerciali avranno efficienza tra l'11 e il 15 %, valori molto buoni per delle celle fotovoltaiche a film sottile [6].

Diversamente dalle celle di silicio basate su una omogiunzione, la struttura delle celle CIGS è un sistema più complesso a eterogiunzione. Le celle solari CIGS non sono così efficienti come le celle solari di silicio monocristallino, per le quali il record di efficienza si colloca al 25 % [4], ma ci si aspetta che siano sostanzialmente più economiche grazie al costo molto inferiore del materiale e della fabbricazione. Essendo un materiale a *energy gap* diretto, il CIGS ha un assorbimento della luce molto forte, tanto che solo 1-2 micrometri di CIGS sono sufficienti ad assorbire la maggior parte della luce solare. Per lo stesso assorbimento è richiesto uno spessore di silicio cristallino molto maggiore. Quindi, rispetto alle celle al silicio cristallino, per le celle CIGS viene usato notevolmente meno materiale e quindi si risparmia sui processi di produzione dei materiali, caratteristica che rende la tecnologia a film sottile estremamente economica. Il semiconduttore CIGS può essere depositato in una forma policristallina direttamente su fogli di vetro rivestito di molibdeno o su supporti flessibili di metallo o plastica. Questo utilizza meno energia che coltivare grandi cristalli, il che è un passo necessario nella produzione delle celle solari al silicio monocristallino. Inoltre, a differenza del silicio cristallino, questi substrati possono essere flessibili. Le altre tecnologie a film sottile, tellururo di cadmio e silicio amorfo, hanno efficienze molto inferiori rispetto alle celle CIGS per celle ad alta prestazione su scala di laboratorio, che sono rispettivamente 17,3 % e 13,4 % [4]. Un altro vantaggio del CIGS in confronto al CdTe è la minore quantità di materiale tossico di cadmio presente nelle celle CIGS.

Le nuove tendenze delle ricerche sulle celle CIGS riguardano soprattutto i metodi di deposizione a basso costo su supporti flessibili perché l'efficienza raggiunta è già molto alta ed è difficile da incrementare ancora di più. La tecnologia più all'avanguardia per la deposizione del CIGS è l'elettrospray, cioè spruzzamento assistito da un campo elettrico di inchiostro contenente nanoparticelle di CIGS direttamente sul substrato e poi la sinterizzazione in ambiente inerte. I vantaggi di questo processo includono l'uniformità su grandi superfici, l'attrezzatura non sottovuoto e l'adattabilità alla fabbricazione su rotoli di plastica flessibile o di lamina metallica (tecnica *roll-to-roll*). [6]

Pur avendo il CIGS il vantaggio sul CdTe, che risente negativamente dei problemi sia dell'uso del metallo pesante cadmio che della disponibilità della terra rara tellururo, lo sviluppo del CIGS commercialmente resta indietro rispetto al CdTe. In laboratorio, su un mezzo flessibile è stata raggiunta un'efficienza del 18,7% con celle CIGS, sebbene rimanga da vedere quanto bene possano essere raggiunti i valori della produzione di massa con una qualsiasi cella CIGS. A Berlino, in Germania, la produzione commerciale di celle flessibili CIGS è iniziata, dopo i lotti iniziali, su un impianto della capacità di 35 MW annuali. [17][18]

Capitolo 5

Il fotovoltaico di terza generazione

Mentre il fotovoltaico è stato dominato per anni da dispositivi a giunzione allo stato solido, di solito fatti di silicio cristallino o amorfo, e approfittando dall'esperienza e dalla disponibilità di materiali proveniente dall'industria dei semiconduttori, c'è una crescente consapevolezza dei possibili vantaggi che possono dare i dispositivi basati sui semiconduttori organici e sull'inorganico nanoscopico. Questi dispositivi sono formati per esempio da ossidi inorganici nanocristallini, liquidi ionici, conduttori organici o dispositivi di polimeri conduttori, i quali offrono le prospettive di costi di fabbricazione molto bassi senza costosi processi ad alta tensione, ad alta temperatura e ad alta intensità energetica, di compatibilità con substrati flessibili, e di una varietà di rappresentazioni e forme che facilitano l'ingresso nel mercato sia per dispositivi domestici che in applicazioni architettoniche e decorative. Allora è ora possibile allontanarsi completamente dalle classiche celle allo stato solido, che saranno rimpiazzate da dispositivi basati su un nuovo tipo di giunzione, dove la luce viene assorbita da un sensibilizzante¹, che è ancorato alla superficie di un semiconduttore a largo *energy gap* spesso in forma di nanostruttura. La presenza di una giunzione nanoscopica avente un'interfaccia con area molto vasta dota questi sistemi di affascinanti proprietà optoelettroniche. Al contrario di quello che ci si aspetta, questi dispositivi basati su nuovi tipi di giunzione di semiconduttori nanoscopici hanno mostrato efficienze di conversione sorprendentemente alte, che competono con quelle di dispositivi convenzionali. Il prototipo di questa nuova famiglia di dispositivi è una cella fotovoltaica *dye-sensitized* (DSC), cioè sensibilizzata con un colorante, che prende il nome di cella di Grätzel dal suo costruttore, che la inventò nel 1991 all'École Polytechnique Fédérale di Losanna, in Svizzera. Questa cella realizza i processi d'assorbimento ottico e di separazione della carica attraverso l'associazione di un sensibilizzante come un materiale fotoassorbente con un semiconduttore di ampia *energy gap* di morfo-

¹Un sensibilizzante è un composto chimico in grado di emettere cariche elettriche dopo aver ricevuto energia dall'esterno.

logia nanoporosa o nonacristallina. In linea di principio il funzionamento della DSC si basa sull'iniezione di elettroni dal sensibilizzante molecolare nell'ossido semiconduttore di morfologia nanocristallina che ha un'ampia *energy gap*.

Lo sviluppo di questi nuovi tipi di celle è favorito dalla crescente pubblica consapevolezza che le riserve petrolifere della terra si esauriranno in questo secolo. Siccome il fabbisogno energetico del pianeta almeno raddoppierà nei prossimi 50 anni, la scena è pronta per una grave penuria di fornitura energetica finché le energie rinnovabili non saranno in grado di ricoprire il deficit energetico che i combustibili fossili non saranno più in grado di fornirci. Per fortuna la fornitura di energia dal sole alla terra è enorme, cioè 3×10^{24} J/anno o circa 104 volte di più di quello che l'uomo attualmente consuma. In altre parole, coprendo solo lo 0,1 % della superficie terrestre con celle fotovoltaiche con un'efficienza del 10 % sarebbe sufficiente il nostro corrente fabbisogno. Attingere a questa enorme riserva energetica del sole costituisce, tuttavia, una grande sfida per l'umanità. Nel tentativo di comprendere e simulare il processo della fotosintesi, nel 1960 fu scoperto che, nelle celle elettrochimiche, l'illuminazione di coloranti organici genera elettricità agli elettrodi. Questo fenomeno fu studiato alla UC Berkeley con la clorofilla estratta dagli spinaci. Sulla base di questi esperimenti, nel 1972 fu dimostrata e discussa la generazione di potenza elettrica nelle celle solari sensibilizzate con un colorante. [19]

5.1 Cella di Grätzel

Le celle di Grätzel (o DSSC o DSC, dall'inglese *Dye-Sensitized Solar Cell*) sono delle particolari celle fotoelettrochimiche costituite da due elettrodi, separati da uno strato di biossido di titanio (TiO_2), dal materiale attivo e dalla soluzione elettrolitica. Una cella fotoelettrochimica è una cella solare che ricava energia elettrica dalla luce, compresa quella visibile. È costituita da uno o più elettrodi; almeno uno di tali elettrodi è un fotoelettrodo (fotoanodo o fotocatodo), cioè un particolare elettrodo costituito da un materiale (in genere semiconduttore) in grado di sviluppare corrente elettrica in seguito all'assorbimento di energia luminosa. Il funzionamento di una cella fotoelettrochimica è simile a quello di una cella elettrochimica, con la differenza che la reazione redox che avviene in corrispondenza del fotoelettrodo sfrutta l'energia luminosa per il suo avanzamento. Con la reazione di ossidoriduzione o redox (composto dall'inglese reduction, riduzione e oxidation, ossidazione), in chimica, si descrivono tutte quelle reazioni chimiche in cui cambia il numero di ossidazione degli atomi, cioè tutte le reazioni in cui si abbia uno scambio di elettroni da una specie chimica ad un'altra.

La cella di Grätzel è anche una cella fotovoltaica ibrida (in inglese hybrid solar cells), cioè un tipo di cella solare che combina i vantaggi dei semiconduttori organici e di vari tipi di semiconduttore inorganico. I sistemi fotovoltaici ibridi hanno materiali organici che consistono di polimeri che assorbono i fotoni della luce solare e trasportano le lacune. I materiali inorganici nelle celle ibride sono utilizzati come accettori e trasportatori di elettroni nella struttura. I dispositivi fotovoltaici ibridi hanno un potenziale significativo non soltanto nella fabbricazione *roll-to-roll*, ma anche nella produzione di energia fotovoltaica in quantità e prezzi convenienti per l'industria della generazione elettrica.

Nelle celle solari ibride, il materiale organico viene mescolato con un materiale capace di una buona conduzione di elettroni per formare lo strato fotoattivo. I due materiali vengono assemblati assieme in uno strato fotoattivo di eterogiunzione. Mettendo a un materiale a contatto con un altro, l'efficienza della conversione in potenza elettrica può essere molto maggiore che nel singolo materiale. Uno dei materiali agisce come assorbitore di fotoni e donatori di portatori di carica liberi, e l'altro facilita la dissociazione di tali portatori liberi alla giunzione, grazie al trasferimento di cariche.

5.1.1 Configurazione della DSC

Le celle fotovoltaiche sensibilizzate da coloranti consistono in tre parti fondamentali:

1. In cima c'è un anodo trasparente, cioè un TCO, depositato su un supporto trasparente (vetro o un altro supporto flessibile). L'ossido semiconduttore trasparente è fatto di diossido di stagno drogato con fluoro ($\text{SnO}_2:\text{F}$).
2. Dietro all'anodo conduttivo c'è un sottile *layer* di diossido di titanio (TiO_2) che forma una nanostruttura porosa con un'estremamente alta superficie. Questo *layer* viene immerso in un composto colorante fotosensibile. Dopo l'immersione, un sottile *layer* del colorante resta covalentemente legato alla superficie del diossido di titanio.
3. Questo film di TCO e colorante legato all'ossido di titanio è immerso in un sottile *layer* di soluzione elettrolitica e chiuso da un catalizzatore (catodo).

Il diossido di titanio TiO_2 è il materiale inorganico d'elezione per le DSC, perché è facile da sintetizzare e agisce come semiconduttore di tipo-n. Comunque, il titanio assorbe solo una piccola frazione dello spettro solare: l'ultravioletto. Il TiO_2 è un nanomateriale utilizzato come base su cui si agganciano un grande numero di molecole di colorante. Infatti, molecole di colorante (sensibilizzante) sono attaccate alla superficie del semiconduttore per raccogliere una più grande

frazione dello spettro solare. Nel caso di celle DSC al titanio, un fotone assorbito nel colorante induce l'iniezione di un elettrone nella banda di conduzione del titanio, risultando in un flusso di corrente netto. Tuttavia, la ridotta lunghezza di diffusione (il coefficiente di diffusione è $D_n \leq 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) nelle celle solari DSC basate sul titanio riduce l'efficienza di conversione dell'energia solare in energia elettrica. Quindi, per migliorare la lunghezza di diffusione (tempo di vita dei portatori), una varietà di materiali organici vengono attaccati al titanio. [19]

5.1.2 Principi operativi

Una rappresentazione schematica del principio di funzionamento della DSC è data in figura 5.1. Il cuore del sistema è una pellicola di ossido semiconduttore con struttura nanocristallina (TiO_2), che è posto a contatto con un elettrolita redox, cioè che ha la funzione di ossidoriduttore. Attaccato alla superficie della pellicola di biossido di titanio c'è un sottile *layer* di sintetizzatore, cioè il colorante. La luce solare entra nella cella attraverso l'elettrodo trasparente superiore di TCO e colpisce il colorante sulla superficie del diossido di titanio. Dalla fotoeccitazione del sintetizzante ne consegue l'iniezione di un elettrone nella banda di conduzione dell'ossido. I fotoni che colpiscono il colorante con sufficiente energia per essere assorbiti creano uno stato eccitato della molecola del colorante, da cui un elettrone può essere iniettato direttamente nella banda di conduzione del TiO_2 e da lì si muove verso l'anodo (l'elettrodo superiore)

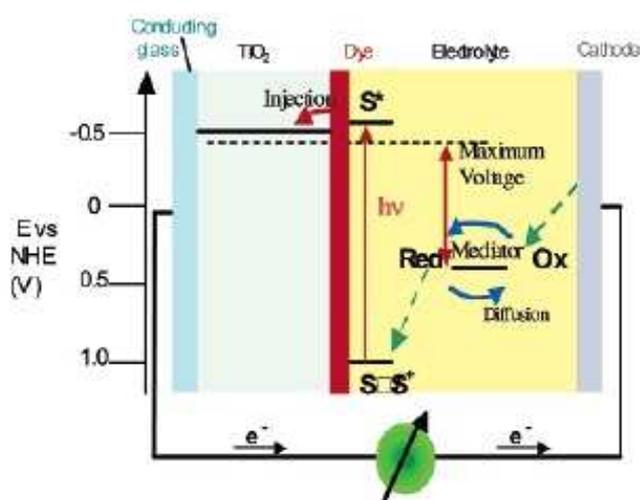


Figura 5.1: Principio di funzionamento della cella solare nanocristallina al colorante sensibilizzato (DSSC).

per diffusione (come risultato del gradiente di concentrazione degli elettroni). In questo modo però la molecola del colorante ha perso un elettrone e si decomporrà se non viene fornito un altro elettrone. Quindi il colorante viene rigenerato (recupera l'elettrone perso) da un elettrone donato dall'elettrolita, di solito un solvente organico che contiene un sistema di ossidoriduzione, come la coppia ioduro/triioduro. Perciò la molecola di colorante recupera l'elettrone perso ossidando lo ione ioduro in triioduro. Questa reazione avviene piuttosto velocemente se paragonata al tempo che impiega l'elettrone iniettato nel TiO_2 per ricombinarsi con la molecola di colorante ossidata. In questo modo si evita la reazione di ricombinazione tra colorante ossidato ed elettrone che abbasserebbe fortemente l'efficienza della cella solare. Lo ione ioduro viene rigenerato a sua volta dalla riduzione del triioduro al controlettrodo, cioè il triioduro recupera il suo elettrone mancante diffondendo verso il fondo della cella, dove il controlettrodo (catodo) reintroduce gli elettroni dopo che sono passati attraverso il circuito esterno. La soluzione elettrolitica quindi ha il compito di permettere il trasporto della lacuna formatasi contemporaneamente all'emissione dell'elettrone quando la molecola di colorante viene colpita da un fotone, in direzione del controlettrodo. In questo modo viene restituito al colorante l'elettrone perso attraverso l'ossidazione e il ciclo si può quindi ripetere indefinitamente. Quindi il TiO_2 funge da accettore di elettroni, il colorante organico è la pompa elettrochimica, mentre la soluzione elettrolitica agisce come donatore di elettroni. Complessivamente, il dispositivo garantisce potenza elettrica dalla luce senza subire alcuna trasformazione chimica permanente.

La prima realizzazione di una DSC in laboratorio aveva una tensione a circuito aperto di 1 V in condizioni d'illuminazione con un proiettore alogeno. Il dispositivo convertiva più del 60 % dei fotoni incidenti in corrente elettrica e l'efficienza di conversione complessiva in piena luce solare era tra l'1 e il 2 %.

[19]

5.1.3 Morfologia del film di ossido semiconduttore

La figura 5.2 illustra la struttura dell'elettrodo di ossido semiconduttore nanocristallino usato nella DSC come raccoglitore di elettroni a sostegno del sensibilizzante molecolare. Il materiale ossido maggiormente utilizzato è il diossido di titanio (TiO_2), sebbene altri ossidi semiconduttori con largo *energy gap* (come ossido di zinco o diossido di stagno) sono stati impiegati. Nanoparticelle dell'ossido vengono depositate su un supporto di vetro o su un supporto di plastica flessibile ricoperti con un ossido conduttore trasparente. Ogni particella viene rivestita con un sottilissimo *layer* di sensibilizzante formatosi da una soluzione colorante. Le nanoparticelle di diossido di titanio mostrano prevalentemente una forma bipiramidale. La loro dimensione media è 20 nm. Un corto processo di sinterizzazione viene di solito applicato per garantire che le

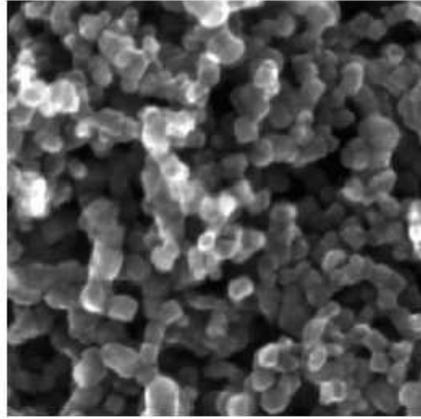


Figura 5.2: Scansione al microscopio elettronico di un film di diossido di titanio.

particelle vengano elettronicamente interconnesse. Per aumentare la capacità di raccolta della luce del film al colorante sensibilizzato nella regione del rosso o vicino all'infrarosso, delle particelle di diossido di titanio più grandi di raggio 200-400 nm vengono o mescolate nel film di nanoparticelle o stampate come un sottile *layer* sopra le particelle più piccole. [19]

5.1.4 Assorbimento della luce e coloranti

L'assorbimento della luce da parte del *layer* di colorante è debole a causa del fatto che l'area occupata da una molecola è più grande della sua sezione ottica per catturare la luce. Una rispettabile efficienza fotovoltaica non può quindi essere ottenuto dall'uso di una superficie piana di semiconduttore ma piuttosto dall'uso di una pellicola porosa e nanostrutturata con una rugosità di superficie molto alta. In questo modo la superficie del diossido di titanio aumenta notevolmente ed così aumenta la superficie il cui il colorante si può fissare. Di conseguenza aumenta l'area attiva. Quando la luce penetra in questo semiconduttore fotosensibilizzato è come se attraversasse centinaia di singoli *layer* assorbenti di colorante.

Oltre a fornire una superficie per aumentare la raccolta della luce da parte del sensibilizzante assorbente, il ruolo del film nanocristallino è di servire come conduttore di elettroni. Il film di ossido semiconduttore ha bisogno di un drogaggio di tipo-n per condurre gli elettroni. La banda di conduzione dell'ossido semiconduttore a largo *energy gap* accetta gli elettroni che vengono iniettati dal colorante sensibilizzato. Questi elettroni si muovono molto rapidamente attraverso il *layer* di TiO₂. Un singolo elettrone iniettato in una particella di

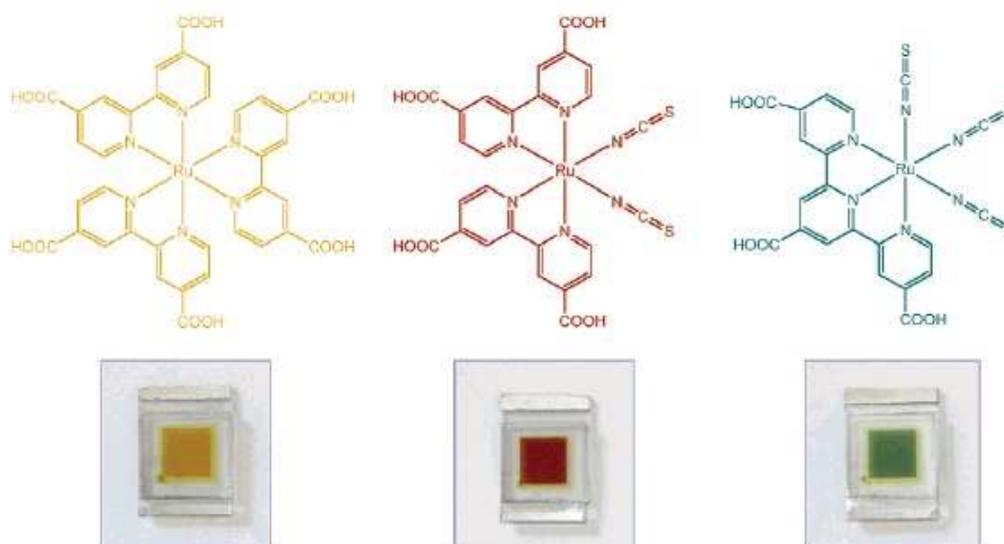


Figura 5.3: Struttura dei sensibilizzanti a base di rutenio. Sotto sono mostrati i film nanocristallini di diossido di titanio caricati con il rispettivo *layer* sottile di colorante sensibilizzato. Lo spessore del film è di 5 μm .

dimensioni 20 nm produce una concentrazione di elettroni di $2,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Questo corrisponde ad una conduttività di $1,6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ se un valore di $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ viene usato come coefficiente di diffusione degli elettroni. Così per attraversare un film di diossido di titanio dello spessore di 10 μm è richiesto il tempo di 10 ms. Durante la diffusione gli elettroni mantengono il loro alto potenziale elettrochimico. Così la principale funzione del TiO_2 , a parte di supporto per il sensibilizzante, è quello di raccogliitore di cariche e conduttore. Il vantaggio d'usare un *layer* di semiconduttore piuttosto che una membrana fosfolipidica come nella fotosintesi naturale è che questo ossido inorganico è molto più stabile e permette trasferimenti veloci degli elettroni. Il trasferimento di carica attraverso la membrana in cui avviene la fotosintesi è meno rapido e, inoltre, più della metà dell'energia dei fotoni assorbiti è sacrificata per far avvenire il processo di ossidoriduzione nella membrana. Invece, nel caso del film di semiconduttore, il prezzo da pagare per un rapido spostamento di carica è piccolo e corrisponde al massimo a 50-100 meV di d'energia per il processo d'iniezione dell'elettrone all'interfaccia tra semiconduttore e sensibilizzante.

Al contrario della clorofilla che viene continuamente sintetizzata nella foglia, il sensibilizzante nella DSC deve essere scelto gli alti requisiti di stabilità che si incontrano nelle applicazioni pratiche. Per esempio un dispositivo fotovoltaico deve essere utilizzato ininterrottamente per almeno 20 anni senza significanti

perdite di prestazioni, corrispondente a circa 100 milioni di cicli per il colorante. I coloranti usati nelle prime celle sperimentali DSSC erano sensibili solo alle alte frequenze, nell'UV e nel blu, cioè alla fine dello spettro solare. Recenti studi di ingegneria molecolare si sono focalizzati su appropriati composti del rutenio per via della loro capacità di assorbire la luce di tutto lo spettro visibile e per la loro eccellente stabilità. Questi composti, chiamati triscarboxy-terpyridine Ru-complex $[\text{Ru}(2,2',2''\text{-(COOH)3-terpy})(\text{NCS})_3]$, hanno una risposta in frequenza molto più ampia e sono efficienti anche nel campo a basse frequenze della luce IR e rossa. L'ampia risposta spettrale ha come conseguenza che il colorante è caratterizzato dall'aver un colore marrone scuro-nero e viene chiamato semplicemente *black dye*. La struttura di alcuni di questi coloranti sensibilizzati è mostrata in figura 5.3. Sebbene non siano state osservate diminuzioni di prestazioni di questi coloranti nei test di laboratorio, essi subiscono un crollo in situazioni di alta intensità luminosa. Negli ultimi anni si è cercato di trovare una serie di nuove formulazioni di coloranti, mentre continuava lo sviluppo sui composti di rutenio. Si sono così trovati il 1-ethyl-3 methylimidazolium tetrocyanoborate $[\text{EMIB}(\text{CN})_4]$, che è estremamente leggero e stabile al variare della temperatura, il copper-diselenium $[\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2]$, che offre maggiori efficienze di conversione, e altri composti con proprietà diversificate per scopi specifici. [19]

5.1.5 Sensibilizzanti basati sui *quantum dot*

I quantum dot sono semiconduttori nanocristallini le cui caratteristiche elettroniche dipendono fortemente dalla dimensione e dalla forma dei singoli cristalli. La nanostruttura dei quantum dot è formata da un'inclusione di un materiale semiconduttore con un certo *energy gap* all'interno di un altro semiconduttore con *energy gap* più grande. Tale struttura genera un pozzo di potenziale tridimensionale che confina i portatori di carica in una piccola regione di spazio in cui i livelli energetici divengono discreti. Generalmente, più piccola è la dimensione dei cristalli del quantum dot, più grande diventa la differenza d'energia tra la banda di valenza e la banda di conduzione, cioè aumenta l'*energy gap*. Quindi c'è bisogno di più energia per portare un elettrone in banda di valenza, ma di conseguenza viene rilasciata più energia quando il cristallo ritorna al suo stato iniziale.

I quantum dot possono sostituire i coloranti come assorbitori di luce nella DSC. L'assorbimento di luce produce una coppia elettrone lacuna; l'elettrone viene successivamente iniettato nell'ossido semiconduttore di supporto, mentre la lacuna viene trasferita all'elettrolita che riempie i pori della struttura nanocristallina del film di ossido semiconduttore. I punti quantici hanno sezione ottica più alta rispetto al sensibilizzante molecolare e dipende dalla loro dimensione. Tuttavia occupano anche un'area maggiore sulla superficie del semiconduttore,

diminuendo quindi la loro concentrazione nel film. Come risultato l'assorbimento di luce è simile a quello osservato per film di semiconduttore caricati con i coloranti.

Una scoperta recente mostra che possono essere prodotte coppie multiple di elettrone-lacuna dall'assorbimento di un singolo fotone da parte di un quantum dot. La sfida è ora trovare il modo per raccogliere tutti gli elettroni generati prima che si ricombinino. [19]

5.1.6 Efficienza, vantaggi e svantaggi delle DSSC

Come descritto dalla formula (1.15), anche l'efficienza complessiva della cella *dye-sensitized* è determinata dalla densità di fotocorrente misurata in condizioni di cortocircuito, dalla tensione a vuoto, dal fill factor e dall'intensità di luce incidente. In condizioni AM1,5 l'intensità della luce è 1000 W/cm^2 e sono state raggiunte dell'intensità di fotocorrente di cortocircuito nel *range* tra 16 e 22 mA/cm^2 con sensibilizzanti al rutenio dell'ultima generazione, mentre la tensione a vuoto varia da 0,7 a 0,8 V ed il valore del fill factor è tra 0,65 e 0,8. Con questi valori, nel 2001, è stata ottenuta e certificata un'efficienza di conversione di potenza complessiva del 10,4 %. Nel 2004 è stata raggiunta un'efficienza superiore all'11 %. La figura 5.4 mostra le curve di tensione e corrente ottenute con questa cella. L'efficienza di conversione in condizioni di piena illuminazione AM1,5 è 11,04 % ed aumenta a 11,18 % al 65 % dell'AM1,5.

Mentre tali misure d'efficienza rendono le DSC competitive con gli altri dispositivi solari convenzionali, un parametro commercialmente più significativo è il tempo di vita del colorante raggiunto in condizioni di lavoro. Un test di stabilità durato 12000 ore di esposizione continua alla luce alla massima intensità ha confermato che questo sistema non mostra nessun segno di instabilità o decadimento di prestazioni, al contrario di quanto avviene nelle celle al silicio amorfo nelle quali a causa dell'effetto Staebler-Wronski avviene una degradazione delle prestazioni.

In termini di efficienza quantica², le celle di Grätzel sono estremamente efficienti. Grazie alla rugosità della nanostruttura, c'è una probabilità molto alta che un fotone venga assorbito. Inoltre il colorante è molto efficiente a convertire un fotone in elettrone. L'efficienza quantica totale è intorno al 90%, dove il 10% è dovuto principalmente alle perdite di conduzione tra il TiO_2 e l'elettrodo oppure dovute alle perdite ottiche nell'elettrodo frontale. L'efficienza quantica delle celle tradizionali varia in dipendenza del loro spessore, ma sono abbastanza simili a quelle delle DSSC. [19]

Sebbene il colorante sia molto efficiente a convertire fotoni in elettroni, solo

²Efficienza quantica: probabilità che un fotone dotato di una certa energia provochi il rilascio di un elettrone.

quegli elettroni con abbastanza energia per superare l'*energy gap* del diossido di titanio porteranno a una produzione di corrente. Questo *energy gap* è leggermente maggiore che nelle celle al silicio, cioè significa che meno fotoni nella luce solare sono utilizzabili per la generazione di corrente. Inoltre, l'elettrolita limita la velocità alla quale le molecole del colorante possono riguadagnare i loro elettroni e diventare nuovamente disponibili per la fotoeccitazione. Questi fattori limitano la corrente generata da un DSSC: infatti una cella solare tradizionale basata sul silicio offre all'incirca 35 mA/cm^2 , mentre la densità di corrente offerta da una DSC è intorno a 20 mA/cm^2 . [19]

Un altro punto importante che influenza l'efficienza della DSC è il processo di iniezione di un elettrone direttamente nel diossido di titanio, che è qualitativamente differente di ciò che accade in una cella tradizionale, dove l'elettrone è "promosso" all'interno del cristallo originale. In teoria, dato un basso tasso di fotoni, nel silicio l'elettrone ad alta energia potrebbe ricombinare con la sua stessa lacuna, restituendo l'energia sotto forma di fotone, quindi senza generare corrente. Tale processo è però poco probabile, mentre più efficiente è la ricombinazione dell'elettrone fotoeccitato con la lacuna prodotta da un'altra fotoeccitazione. Questo è uno dei limiti maggiori all'efficienza delle celle tradizionali. Al contrario, il processo di iniezione usato nelle DSC non introduce una lacuna nel TiO_2 , ma solo un elettrone. Sebbene sia energeticamente possibile che l'elettrone si ricombini nuovamente con il colorante ossidato, la probabili-

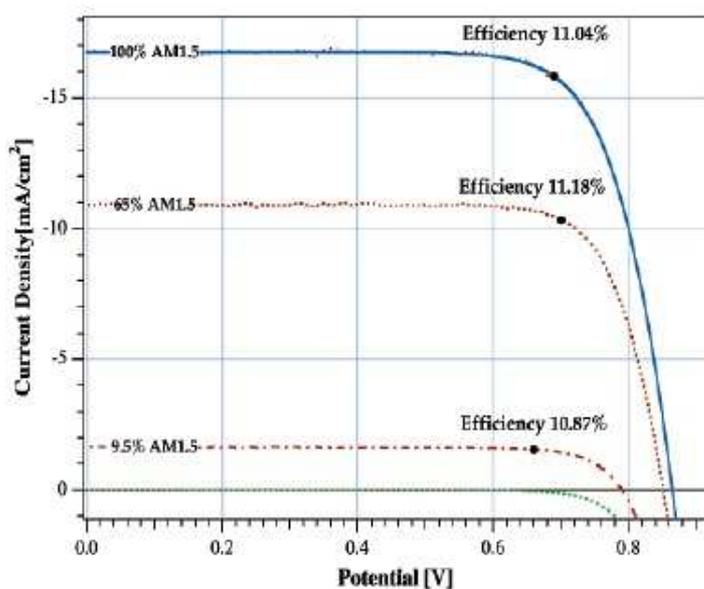


Figura 5.4: Caratteristiche J-V di una DSC a diverse intensità di luce.

tà che ciò avvenga è piuttosto bassa rispetto alla probabilità che il colorante recuperi l'elettrone dalla soluzione elettrolitica perché la velocità del secondo processo è molto maggiore del primo. Inoltre la ricombinazione diretta dal TiO_2 all'elettrolita non è possibile a causa delle differenze nei livelli energetici. Quindi la ricombinazione elettrone-lacuna che colpisce l'efficienza delle celle tradizionali non è presente nel DSSC. [20]

Grazie a basse perdite, a mancanza di ricombinazione e ad una capacità d'assorbire la luce di quasi tutto lo spettro solare, le DSC funzionano anche in condizione di poca luce. Sono quindi in grado di funzionare sotto cieli nuvolosi e non illuminate da luce diretta, a differenza delle celle tradizionali.

Il notevole vantaggio delle DSC rispetto alle celle al silicio è la semplice costruzione, anche se la configurazione dei vari materiali sembra complicata. Questi materiali sembrano più evoluti rispetto al più semplice silicio, ma sono molto meno costosi perché non richiedono particolari processi di fabbricazione. Infatti i coloranti sono molecole organiche derivate da frutta o verdura e il diossido di titanio si trova in dentifrici, vernici idrosolubili e creme solari. [22]

In un qualsiasi semiconduttore, l'aumento della temperatura fa passare alcuni elettroni nella banda di conduzione. Tale fragilità delle celle tradizionali al silicio richiede che siano protette da fattori esterni, tipicamente ricoprendole in una scatola di vetro simile ad una serra, con un supporto in metallo per renderle più resistenti. Tali sistemi producono notevoli diminuzioni d'efficienza quando le celle si scaldano. Invece, le DSC non calano di prestazioni con l'aumentare della temperatura e quindi non hanno bisogno di sistemi di incapsulamento. Infatti sono normalmente realizzate su supporti di plastica, che le rendono flessibili e semitrasparenti. In figura 5.5 sono mostrati alcuni esempi di cella *dye-sensitized*.

L'unico grande svantaggio di questo design è l'utilizzo del liquido elettrolita, che ha problemi di stabilità termica. A basse temperature l'elettrolita può congelare, bloccando la produzione di potenza e causando potenzialmente danni fisici. Al contrario, alte temperature provocano l'espansione del liquido, facendo sì che diventi un problema sigillare i pannelli. Un altro svantaggio è che la soluzione elettrolitica contiene composti organici volatili, cioè solventi che devono essere attentamente sigillati poiché sono rischiosi per la salute dell'uomo e dell'ambiente. Questo, con il fatto che i solventi impregnano le plastiche di cui le celle sono rivestite, impedisce le applicazioni all'aperto su larga scala e l'integrazione in strutture flessibili. [17] Sostituire il liquido elettrolita con un solido è stato finora uno degli aspetti principali della ricerca, poiché l'uso di un elettrolita solido elimina i suddetti problemi ma diminuisce drasticamente l'efficienza di conversione totale e rende la cella non più sensibile a tutte le lunghezze d'onda dello spettro visibile. [21]



Figura 5.5: Esempi di celle sensibilizzate con colorante. Si nota la loro caratteristica di semitrasparenza.

Le DSC sono le celle fotovoltaiche di terza generazione disponibili più efficienti. La loro efficienza è quasi equivalente a quella delle altre celle a film sottile già in commercio. Tutto questo porta all'idea attraente di rimpiazzare l'esistente tecnologia del fotovoltaico con le DSC, almeno per applicazioni locali, come pannelli sui tetti delle abitazioni.

5.1.7 Sviluppi e commercio su larga scala delle DSC

Le celle fotovoltaiche sensibilizzate con colorante sono ancora all'inizio del loro ciclo di sviluppo. Aumenti d'efficienza sono possibili, ma solo recentemente è iniziato ma studio più diffuso. La ricerca sulle DSC coinvolge l'uso dei quantum dot per la conversione di luce in elettroni multipli, elettroliti allo stato solido per una migliore risposta alle variazioni di temperatura, variazioni del drogaggio del diossido di titanio per accoppiarlo meglio con l'elettrolita usato e lo sviluppo di nuovi coloranti più stabili e con una capacità d'assorbimento in un intervallo dello spettro solare sempre maggiore.

Le DSC funzionano come un fotoanodo, dove la fotocorrente è prodotta dal-

l'iniezione di elettroni dal colorante sensibilizzato al semiconduttore di tipo-n; chiamiamo queste celle n-DSC. Dualmente ci sono le celle p-DSC che funzionano in modo inverso, cioè la luce che colpisce il colorante sensibilizzato produce un'iniezione di lacune nel semiconduttore di tipo-p dal sensibilizzante invece che iniezione di elettroni come nelle n-DSC. In altre parole, avviene un rapido trasferimento di elettroni dal semiconduttore di tipo-n al colorante. Queste p-DSC e n-DSC possono essere combinate per formare una cella fotovoltaica tandem (pn-DSC) la cui teorica efficienza dovrebbe andare ben al di là di quella di una DSC semplice. Una cella tandem *dye-sensitized* consiste in una n-DSC e una p-DSC connesse in serie con in mezzo un *layer* elettrolitico. La fotocorrente risultante è perciò controllata dalla cella più debole, mentre la tensione è la somma delle tensioni a vuoto di ogni singola cella. In questo modo, per un'alta efficienza della cella, la fotocorrente d'accoppiamento tra le due celle è il parametro più importante. Infatti la tensione a vuoto della cella tandem è maggiore rispetto a quella della singola cella, ma la corrente che fluisce nelle due celle è la stessa, anzi, anche minore rispetto ad una singola n-DSC in quanto dipende dalla corrente minima fornita tra le due celle. Diversamente dalle n-DSC, la veloce ricombinazione seguente l'iniezione di lacune dal colorante sensibilizzato fornisce una bassa corrente nella p-DSC che così ostacola l'efficienza complessiva del dispositivo. Per ridurre la ricombinazione di cariche seguente all'iniezione di lacune dal sensibilizzante, la ricerca ha trovato alcuni tipo di colorante che migliorerebbero le prestazioni della p-DSC. L'efficienza di una cella tandem *dye-sensitized* è ancora enormemente minore rispetto alle prestazioni di una singola cella di Grätzel. Solo dei netti miglioramenti nelle prestazioni della p-DSC potrebbero eventualmente portare ad una cella tandem con efficienza maggiore della singola n-DSC. [23]

Nel 2006, presso l'École Polytechnique Fédérale di Losanna, si è svolto un esperimento per testare la resistenza chimica e termica della cella con il colorante 1-ethyl-3 methylimidazolium tetracyanoborate. I ricercatori hanno sottoposto la cella a 80 °C al buio per 1000 ore, seguito da un bagno di luce a 60 °C per altrettanto tempo. Dopo questo processo, è stata ottenuta il 90% dell'efficienza fotovoltaica iniziale. È la prima volta che si ottiene una tale stabilità termica per un elettrolita liquido che offre una così alta efficienza di conversione. Contrariamente alle celle solari al Silicio, i cui rendimenti diminuiscono all'aumentare della temperatura, le DSC sono state solo minimamente influenzate dall'aumento della temperatura da quella ambientale fino a 60 °C.

Nell'aprile 2007, Wayne Campbell alla Massey University, in Nuova Zelanda, ha compiuto esperimenti su una vasta gamma di coloranti organici basati sulla porfirina. In natura, la porfirina è il blocco costruttivo base delle emoproteine, che includono la clorofilla nelle piante e l'emoglobina negli animali. Ha ottenuto efficienze dell'ordine del 5,6% usando questi coloranti low-cost. [24]

Nel giugno 2008 Michael Grätzel con colleghi all'accademia cinese delle scienze hanno pubblicato un articolo in *Nature Materials* dove hanno dimostrato d'aver raggiunto efficienze del 8,2%, utilizzando un nuovo elettrolita completamente solido costituito dalla fusione di tre sali. Sebbene l'efficienza con questo elettrolita è più bassa dell'11% ottenuta con le soluzioni già esistenti basate sullo iodio, il team è fiducioso che sia possibile migliorarne ulteriormente l'efficienza. Si noti che l'8,2%, è già alla pari dell'efficienza della maggior parte delle celle a film sottile. [25]

Nel 2010 ricercatori della École Polytechnique Fédérale di Losanna e della Université du Québec a Montréal sostennero d'aver superato due dei maggiori problemi delle DSC:

1. è stato creato un elettrolita liquido o gel, trasparente e non corrosivo, il quale può aumentare la tensione a vuoto e migliorare la stabilità della cella; [26]
2. è stato rimpiazzato il catodo di platino con uno di solfuro di cobalto che è meno costoso, più efficiente, più stabile e più facile da produrre. [17]

Negli ultimi anni è aumentato l'interesse commerciale per le DSC e sono apparsi i primi prodotti commerciali. Un certo numero di industrie, come Konarka negli U.S.A., Aisin Seiki in Giappone, RWE in Germania e Solaronix in Svizzera, stanno attivamente procedendo lo sviluppo di nuovi prodotti. Di particolare interesse sono le applicazioni in dispositivi BIPV, come piastrelle di vetro che producono potenza elettrica. La compagnia australiana Sustainable Technologies International ha prodotto questo tipo di piastrelle su larga scala per un primo test sul campo ed il primo edificio è stato fornito di un muro di questo tipo. [19]

5.2 La cella fotovoltaica organica

Il fotovoltaico organico (OPV) usa materiali completamente organici per la parte attiva delle celle, a differenza delle DSSC che usano solo il colorante come materiale organico. Per questa tecnologia ecosostenibile vengono usati polimeri organici conduttivi e piccole molecole organiche per l'assorbimento delle luce ed il trasporto di cariche con il fine di produrre corrente elettrica per effetto fotovoltaico.

I materiali organici usati nelle celle organiche hanno bassi costi di produzione in volumi elevati, e se combinati con la flessibilità delle molecole organiche, le celle fotovoltaiche organiche diventano dispositivi fotovoltaiche molto economici e convenienti. L'ingegneria molecolare e l'elettronica organica riescono

a manipolare i polimeri e le molecole organiche e così riescono a cambiarne l'*energy gap*. Il coefficiente d'assorbimento ottico delle molecole organiche è alto, e quindi un grande intervallo dello spettro della radiazione luminosa visibile può essere assorbito con un piccolo spessore di materiale. Le principali e più importanti caratteristiche di questa tecnologia sono:

- la flessibilità e la semitrasparenza della cella;
- la produzione con un processo continuo di stampa *roll-to-roll*;
- la copertura di ampie aree;
- la riduzione significativa dei costi in confronto alle tradizionali tecnologie del fotovoltaico;
- vantaggi ecologici ed economici.

I principali svantaggi delle celle organiche sono la bassa efficienza e la bassa stabilità se confrontate con le celle fotovoltaiche inorganiche. [27]

5.2.1 I materiali organici e meccanismo di funzionamento delle celle organiche

Una cella fotovoltaica è uno speciale diodo di materiale semiconduttore che converte la luce visibile in corrente elettrica diretta. Alcune celle riescono a convertire anche le radiazioni alle lunghezze d'onda dell'infrarosso e dell'ultravioletto. Una caratteristica comune sia delle piccole molecole che dei polimeri usati nel fotovoltaico organico è che hanno un grande sistema coniugato, cioè un sistema che viene formato da atomi di carbonio legati con legami covalenti e che alternano legami singoli e doppi. In altre parole questi materiali organici derivano da reazioni chimiche di idrocarburi. Il concetto di *energy gap* c'è anche per questi materiali ed è strettamente collegato agli orbitali che gli elettroni occupano nei legami covalenti di questi idrocarburi. Come banda di valenza viene considerato il più alto orbitale molecolare occupato (HOMO, dall'inglese Highest Occupied Molecular Orbital), mentre la banda di conduzione è il più basso orbitale molecolare non occupato (LUMO, dall'inglese Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Come *energy gap* di questi materiali elettronici organici viene considerata la differenza tra la banda di conduzione e la banda di valenza, proprio come per i semiconduttori inorganici, e quindi è l'energia che separa il LUMO dal HOMO. L'*energy gap* per i materiali organici è tra 1 e 4 eV. Un esempio di questi materiali è mostrato in figura 5.6.

Quando questi materiali assorbono un fotone, una coppia elettrone-lacuna viene creata e confinata in una molecola o in una regione di una catena di polimeri.

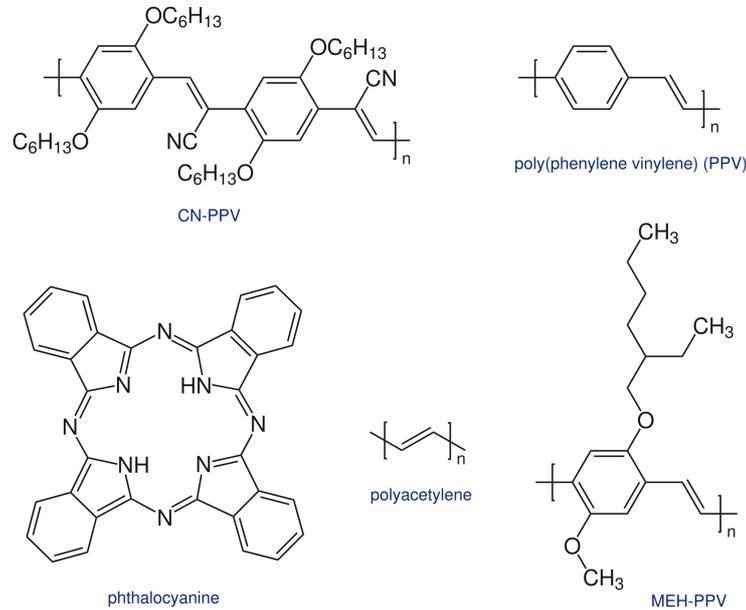


Figura 5.6: Esempi di alcune strutture molecolari dei materiali usati nel OPV.

Nelle celle fotovoltaiche la coppia elettrone-lacuna viene separata creando portatori di carica liberi da un campo elettrico. Nelle celle organiche questo campo elettrico viene creato da un'eterogiunzione tra due materiali organici differenti, un materiale donatore (ha abbondanza di elettroni) che se colpito dalla radiazione luminosa libera una coppia elettrone-lacuna ed un materiale accettore che ha abbondanza di lacune. Quindi il donatore si comporta come assorbitore di luce. Il campo elettrico divide la coppia elettrone-lacuna generata dalla luce nel materiale assorbente (il donatore) e provoca la caduta dell'elettrone dalla banda di conduzione della molecola "donatore" alla banda di conduzione della molecola "accettore". È quindi necessario che il materiale accettore abbia il margine della banda di conduzione minore di quello del materiale donatore. [27][28][29]

5.2.2 Cella organica a *layer* singolo

La cella fotovoltaica organica a *layer* singolo è la più semplice tra le varie forme di celle organiche. Questo tipo di cella è composto di un sottile *layer* di materiale organico-elettronico tra due elettrodi, cioè un anodo composto di ossido di stagno e indio (ITO, dall'inglese *Indium Tin Oxide*) usato come TCO e un catodo metallico. La struttura base di questa cella è illustrata in figura 5.7.

L'ossido di stagno e indio ha un alto valore di lavoro d'estrazione³, mentre il metallo di cui è composto il catodo ha un basso valore di lavoro d'estrazione. La differenza tra i lavori d'estrazione dei due elettrodi instaura un campo elettrico all'interno del *layer* organico. Quando il *layer* organico assorbe la luce, gli elettroni passano alla banda di conduzione del materiale organico, cioè al più basso orbitale molecolare non occupato (LUMO), lasciando lacune nella banda di valenza, cioè nel più alto orbitale molecolare occupato (HUMO), e quindi viene liberata una coppia elettrone-lacuna. Il campo elettrico generato dalla differenza tra i lavori d'estrazione degli elettrodi aiuta a separare la coppia elettrone-lacuna, trainando gli elettroni verso l'anodo e le lacune verso il catodo. Il campo elettrico creato in questo modo è molto debole e quindi non è il modo migliore per separare le coppie elettrone-lacuna generate dai fotoni assorbiti; invece il campo elettrico reale creato in una cella basata su eterogiunzioni è molto più efficace. [28]

Le celle organiche di questo tipo sono state le prima ad essere costruite e sulle quali si sono fatti i primi studi sulla tecnologia OPV, già dal 1958 [30]. È vero che cella fotovoltaica organica a *layer* singolo è estremamente semplice e facile da costruire, ma ha un grande difetto: bassissima efficienza quantica

³Lavoro d'estrazione: energia minima che occorre fornire per estrarre un elettrone dal materiale. Se l'energia viene trasmessa da un fotone, si parla di effetto fotoelettrico; e se tale energia è sufficientemente alta, l'elettrone può non solo passare dalla banda di valenza alla banda di conduzione, ma anche lasciare il materiale. Ovviamente i valori del lavoro d'estrazione sono di qualche eV superiori all'*energy gap*.

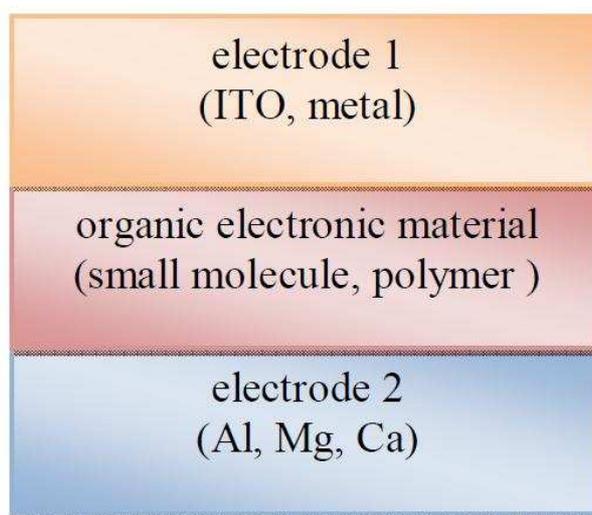


Figura 5.7: Struttura schematica di una cella fotovoltaica organica a *layer* singolo.

(<1 %) e ancora più bassa efficienza di conversione (<0,1 %) [31]. Queste prestazioni estremamente scarse sono dovute al campo elettrico instaurato dalla differenza tra i lavori d'estrazione dei due elettrodi conduttori, il quale è spesso insufficiente a dividere la coppia elettrone-lacuna fotogenerata. Così c'è una probabilità abbastanza alta che gli elettroni si ricombinino con le lacune invece che raggiungere l'anodo ed essere immesso nel circuito esterno. Per far fronte a questo problema, sono state sviluppate celle fotovoltaiche organiche a *multilayer*.

5.2.3 Cella organica a *layer* doppio

Come mostrato in figura 5.8, questo tipo di cella organica contiene due diversi *layer* di materiale organico tra i due elettrodi. Questi due materiali hanno affinità elettronica ed energia di ionizzazione diverse e di conseguenza si genera un campo elettrico all'interfaccia tra i due *layer*. I due materiali sono scelti in modo tale che le differenze tra affinità elettronica ed energia di ionizzazione siano abbastanza grandi così che il campo elettrico interno sia forte e quindi possa separare i portatori di carica liberi più efficientemente rispetto alla cella organica a *layer* singolo. Il *layer* con affinità elettronica ed energia di ionizzazione maggiore è quello accettore, mentre l'altro *layer* è il donatore di elettroni. Questa struttura è anche detta eterogiunzione planare donatore-accettore. A differenza della cella a *layer* singolo, quelle a *layer* doppio hanno un'effi-

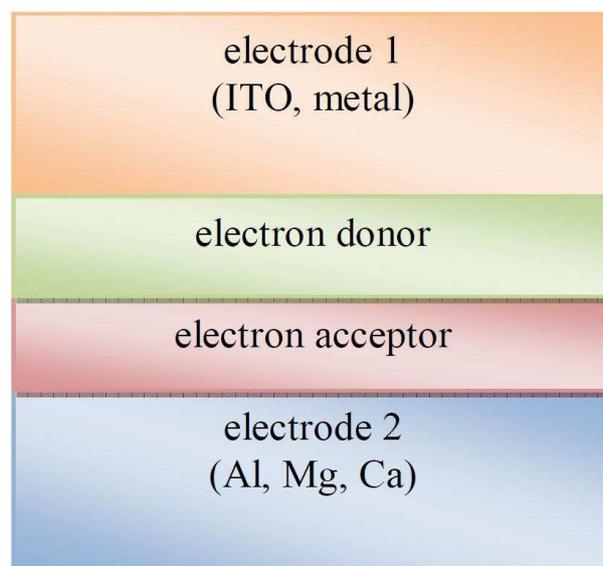


Figura 5.8: Struttura schematica di una cella fotovoltaica organica a *layer* doppio.

cienza di almeno l'1 %. La lunghezza di diffusione dei portatori di carica liberi nel materiale organico è tipicamente dell'ordine di 10 nm. Affinché un numero maggiore di coppie elettrone-lacuna si diffondano nell'interfaccia dei *layer* e si dividano in portatori liberi, lo spessore del *layer* dovrebbe essere dello stesso *range* della lunghezza di diffusione. Comunque, tipicamente un *layer* di polimeri organici ha bisogno di uno spessore di almeno 100 nm. Con uno spessore così grande, solo una piccola parte dei portatori di carica liberi riescono a raggiungere l'interfaccia dell'eterogiunzione. Per ovviare a questo problema è stato progettato un nuovo tipo di celle fotovoltaiche organiche a eterogiunzione, dette celle a eterogiunzione diffusa. [28][29]

5.2.4 Cella organica a eterogiunzione diffusa

In questo tipo di cella organica, il materiale donatore e accettore sono mescolati assieme formando una miscela di polimeri, come mostrato in figura 5.9. Se lo spessore di questa miscela è simile alla lunghezza di diffusione della coppia elettrone-lacuna liberati dal fotone incidente, la maggior parte di tali coppie elettrone-lacuna generate in entrambi i materiali possono raggiungere l'interfaccia dove vengono separati efficacemente. Gli elettroni di muovono verso le regioni del materiale accettore e allora vengono trasportati attraverso il dispositivo e raccolti da un elettrodo, mentre le lacune vengono portate in direzione opposta e raccolte dall'elettrodo opposto. [28][30]

Questo tipo di cella organica ha raggiunto efficienze superiori all'1 % ed efficienze quantiche anche del 45 %.

Le celle dye-sensitized sono considerate un importante esempio di cella or-

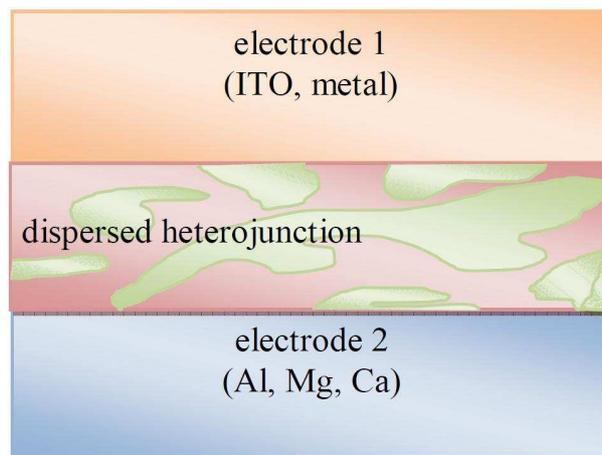


Figura 5.9: Struttura schematica di una cella fotovoltaica organica a eterogiunzione diffusa.

ganica a eterogiunzione diffusa in quanto la molecola organica del colorante è mescolata con il materiale inorganico TiO_2 e immersa in una soluzione elettrolitica.

5.2.5 Cella organica a eterogiunzione graduata

In questo tipo di cella il materiale donatore e quello accettore sono mescolati assieme come nella cella a eterogiunzione diffusa, ma in modo tale che il gradiente di concentrazione di un materiale diminuisca gradualmente man mano che ci si addentra nell'altro materiale. Questo modo di miscelare intelligentemente i materiali combina la corta lunghezza di diffusione degli elettroni verso la regione dell'accettore con il vantaggio del gradiente concentrato di carica delle celle organiche a *layer* doppio.

Con questo tipo di cella è stato raggiunto un'efficienza di conversione del 2,1 % ed un'efficienza quantica del 50 %. [32]

5.2.6 Difficoltà e progressi nella tecnologia OPV

Le difficoltà associate alle celle fotovoltaiche organiche includono lo loro bassa efficienza quantica in confronto agli altri dispositivi fotovoltaici inorganici causata per la maggior parte all'ampio *energy gap* dei materiali organici. Anche instabilità causate da ossidoriduzioni, ricristallizzazioni e variazioni di temperatura possono portare alla degradazione del materiale e quindi ad una diminuzione delle prestazioni con il passare del tempo. Tutto questo si verifica in diversa misura per dispositivi di varia composizione ed è un'area nella quale la ricerca sta avendo corso. Altri importanti fattori riguardano la lunghezza di diffusione dei portatori di carica liberi, la separazione delle cariche, il loro trasporto nel materiale, il loro meccanismo di raccolta, e la loro mobilità, la quale è influenzata dalla presenza di impurità.

Un'eterogiunzione diffusa di materiali organici donatore-accettore ha un'efficienza quantica maggiore in confronto all'eterogiunzione planare perché nella prima è più probabile che per i portatori di carica liberi trovare un'interfaccia con la loro lunghezza di diffusione. Per questo la morfologia del film di materiali organici può avere un grande effetto sull'efficienza quantica del dispositivo e quindi la deposizione dei materiali donatori e accettori non può avvenire a caso ma deve essere controllata. [33]

All'interfaccia tra donatore e accettore avviene la separazione dei portatori di carica liberati, cioè della coppia elettrone-lacuna. Però, mentre una carica si muove verso un elettrodo può ricombinarsi nella rete disordinata dei materiali organici, risultando in una diminuzione dell'efficienza del dispositivo. Per questo la crescita controllata dell'eterogiunzione fornisce un miglior controllo su dove posizionare i materiali donatori e accettori portando perciò ad una

maggior efficienza rispetto alle eterogiunzioni planari o diffuse, come mostrato in figura 5.10b. Invece, nella figura 5.10a si può vedere come senza crescita controllata dell'eterogiunzione non tutti i portatori liberi riescono ad essere raccolti dal rispettivo elettrodo; mentre con una crescita controllata dell'eterogiunzione le interfacce sono più ordinate e nessun portatore di carica libero resta intrappolato o si ricombina in qualche molecola organica isolata. Quindi, per avere un miglior controllo della struttura e della morfologia del film di materiali organici, si devono depositare i materiali organici in un modo adatto a massimizzare l'efficienza di raccolta dei portatori liberi. Di conseguenza i processi di fabbricazione delle celle organiche dovranno migliorarsi in questi ambiti. [34]

Nel 2010 la Plextronics (Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A.) ha annunciato il suo

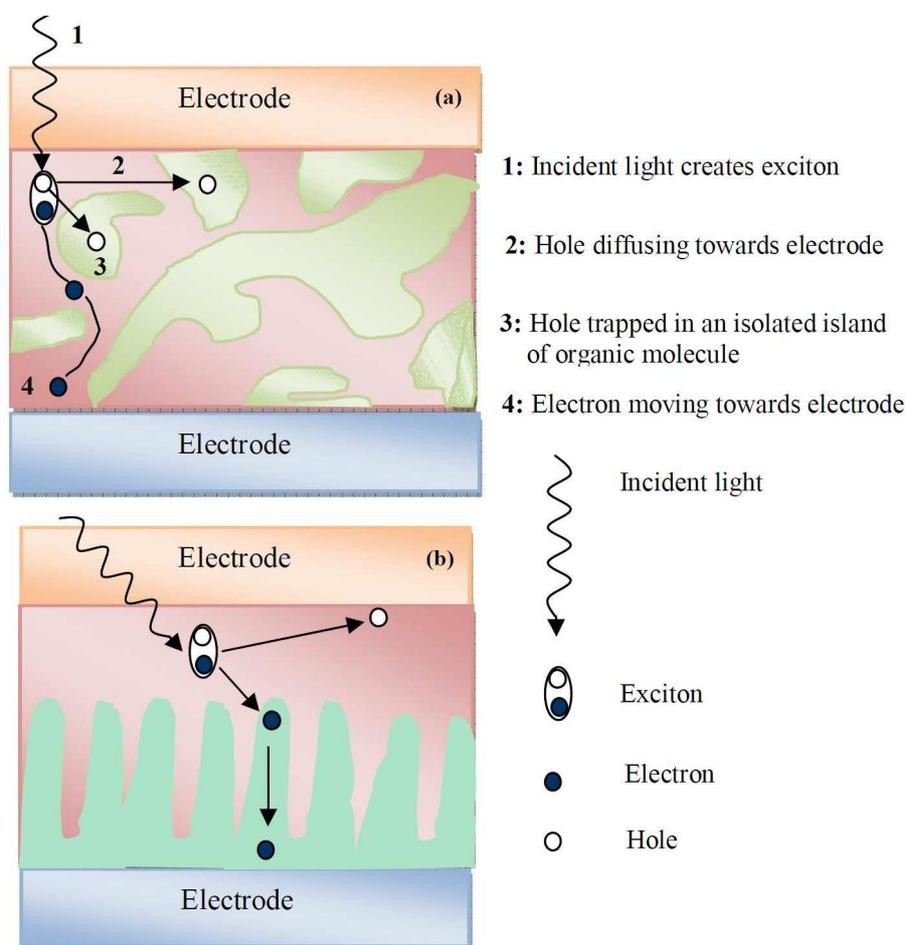


Figura 5.10: Struttura schematica di una cella fotovoltaica organica a eterogiunzione diffusa.

Plexcore PV 2000, un inchiostro solare organico che è in grado di raggiungere alte prestazioni in condizioni d'illuminazione fluorescente in confronto alle celle al silicio amorfo ed è anche in grado di aumentare dal 30 % al 40 % la densità di potenza prodotta in confronto alla tecnologia solare organica classica. Inoltre la Plextronics ha sviluppato un metodo di produzione che permette processi per l'OPV a basse temperature. Di conseguenza non sono più necessari per la produzione substrati rigidi di vetro, ma si possono usare direttamente substrati di supporto flessibili di plastica dove la cella viene stampata con tecniche *roll-to-roll*. [35]

L'efficienza record raggiunta da una cella fotovoltaica organica è del 11,0 %, ottenuta dalla Mitsubishi Chemical (Giappone) nell'estate del 2012 con le sue celle organiche prodotte con tecnica *roll-to-roll*, battendo il suo precedente valore (10,0 %) ottenuto alla fine del 2011 e battendo anche il record della Heliatek (azienda tedesca) di 10,7 %. [36]

Il vantaggio principale dell'OPV è la totale possibilità di riciclo delle celle, riducendo i problemi di smaltimento e i danni ambientali. Infatti i materiali organici usati sono sicuri e non tossici, e differenzia delle piccole quantità di materiali inorganici tossici o inquinanti usati nelle altre tecnologie a film sottile, come il cadmio. Inoltre le celle organiche portano ad un forte abbattimento dei costi grazie alla loro struttura semplice, ai materiali facilmente reperibili e facilmente sintetizzabili ed alle tecniche di produzione economiche (in condizioni ambientali e a basse temperature). Le celle organiche ottenute con la tecnica *roll-to-roll* sono estremamente flessibili e leggere, e quindi molto versatili, cioè adatte a qualsiasi uso. Un sensibilizzante è un composto chimico in grado di emettere cariche elettriche dopo aver ricevuto energia dall'esterno.

Capitolo 6

Conclusioni

Senza ombra di dubbio il futuro del fotovoltaico appartiene alle celle di terza generazione. Infatti l'economicità della produzione e dei materiali del fotovoltaico di terza generazione lo candidano come principale tecnologia fotovoltaica del futuro. La prima generazione (silicio cristallino) del fotovoltaico è destinata ad essere rimpiazzata dalle celle a film sottile, infatti alcune delle celle costruite con alcuni materiali (CIGS) hanno ormai raggiunto l'efficienza delle celle al silicio policristallino. Però la ricerca sui materiali semiconduttori per le celle a film sottile ha ormai quasi raggiunto il massimo livello: l'ottimizzazione di queste celle riguarda solo lo sviluppo di nuove tecniche di deposizione sempre più economiche e che rendano le celle più stabili. Come mostra la tabella delle efficienze della NREL in figura 6.1 [4], gli sviluppi più recenti delle celle a film sottile (in verde) riguardano solo il silicio amorfo, e comunque l'andamento di crescita delle efficienze dei film sottili è solo di qualche decimo di percentuale negli ultimi anni. Invece si nota il rapido incremento dell'efficienza delle celle fotovoltaiche organiche negli ultimi tre anni. Con l'avvento delle nanotecnologie e con gli sviluppi nell'ingegneria molecolare, verranno create sempre più molecole e polimeri organici adatti alle celle organiche. Però il fotovoltaico di terza generazione è ancora una tecnologia giovane e siamo ben lontani da una sua diffusione su larga scala: l'efficienza è ancora troppo bassa. Ma la ricerca in questo campo è molto viva e molte aziende e università puntano sullo sviluppo del fotovoltaico di terza generazione, chi sulle celle dye-sensitized, chi su quelle completamente organiche e chi sui quantum dot. Intanto che continua la ricerca sul fotovoltaico di terza generazione, alcune tecnologie di seconda generazione sono mature per essere diffuse su larga scala. Parlo soprattutto delle celle basate sul CIGS: il basso costo dei materiali facilmente reperibili e i bassi costi di produzione permettono a questo materiale d'essere ottimale soprattutto per gli impianti domestici. La sua versatilità, flessibilità e l'importante proprietà d'assorbire la luce diffusa gli permettono di essere impiegato su varie strutture, ma soprattutto d'essere integrato sulle pareti verticali degli edifici.

Con questi nuovi e innovativi materiali il futuro del fotovoltaico è senza dubbio dei più rosei.

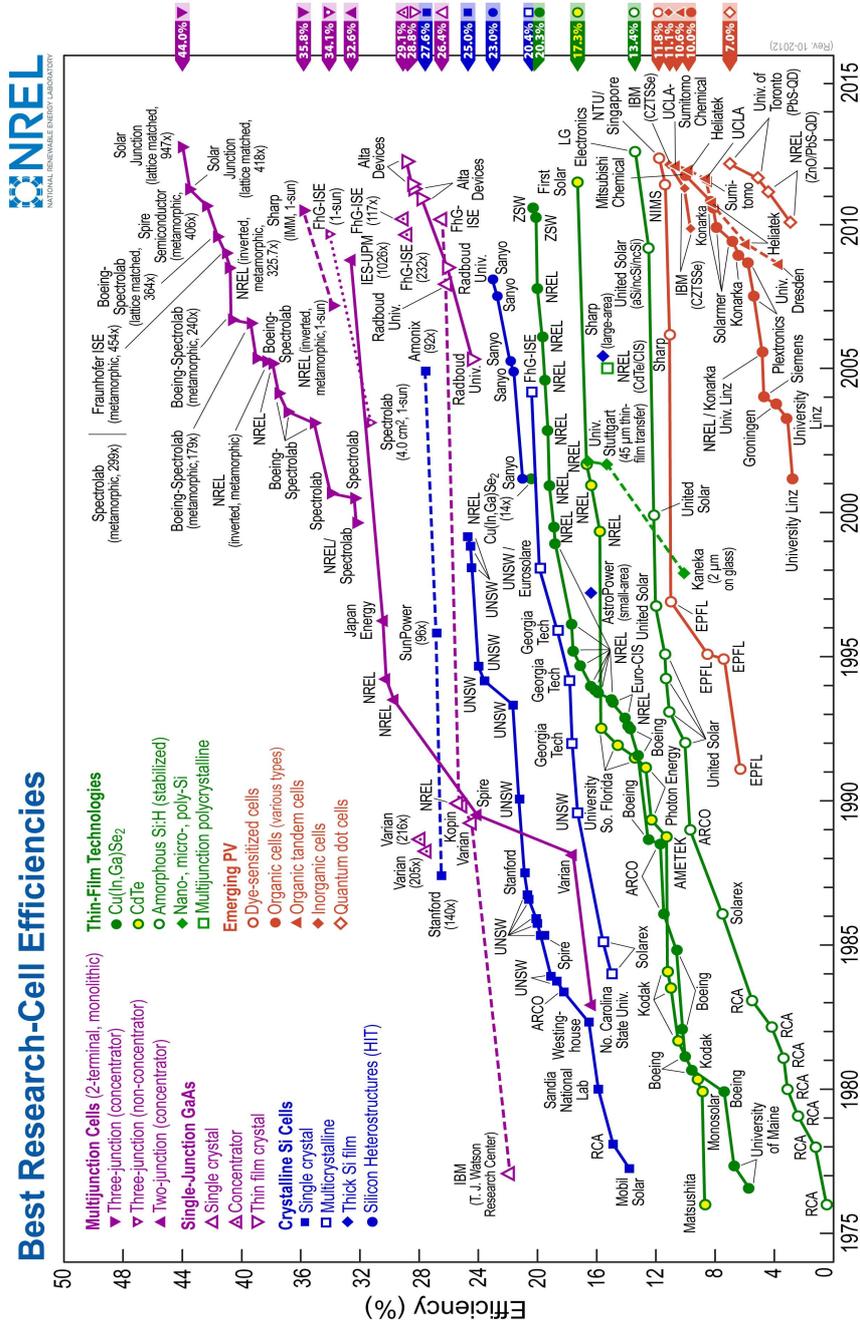


Figura 6.1: Sviluppo delle efficienze di laboratorio delle celle nel corso degli anni.

Bibliografia

- [1] Joseph M. Marshall, Doriana Dimova-Malinovska: *Photovoltaic and photoactive materials - properties, technology and applications*.
- [2] www.enerpoint.it
- [3] P. Jayarama Reddy: *Science and technology of photovoltaics*.
- [4] www.nrel.gov
- [5] www.nextville.it
- [6] www.filmsottile.it
- [7] www.ecocasasrl.com
- [8] http://ocw.tudelft.nl/fileadmin/ocw/courses/SolarCells/res00030/CH7_Thin_film_Si_solar_cells.pdf
- [9] Bill Doherty: *PIN diode Fundamentals*, Micronotes, Microsemi Corporation.
- [10] Jean-Paul Kleider, Jose Alvarez, Alexander V Ankudinov, Alexander S Gudovskikh, Ekaterina Vladimirovna Gushchina, Martin Labrune, Olga A Maslova, Wilfried Favre, Marie-Estelle Gueunier-Farret, Pere Roca i Cabarrocas, Eugene I Terukov: *Characterization of silicon heterojunctions for solar cells*, Kleider et al. *Nanoscale Research Letters* 2011, 6:152, pagine 1,2.
- [11] Yasufumi Tsunomura , Yukihiro Yoshimine, Mikio Taguchi, Toshihiro Kinoshita, Hiroshi Kanno, Hitoshi Sakata, Eiji Maruyama and Makoto Tanaka: *22%-Efficiency Hit Solar Cell*, Advanced Energy Research Center, SANYO Electric Co., Ltd.
- [12] Miro Zeman: *Heterojunction silicon based solar cells*, Photovoltaic Materials and Devices Laboratory, Delft University of Technology.

- [13] Brian E. McCandless , James R. Sites : *Cadmium Telluride Solar Cells*, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, ch14, Edited by A. Luque and S. Hegedus , 2003 John Wiley & Sons, Ltd.
- [14] B. J. Stanbery: *Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices*, Critical Reviews in Solid State and Materials Science 27 (2): 73-117, 2002.
- [15] Kemell, Marianna, Ritala, Mikko, Leskelä, Markku: *Thin Film Deposition Methods for CuInSe2 Solar Cells*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, vol. 30, issue 1, pp. 1-31, 2005.
- [16] H.S. Ullal: *Polycrystalline Thin-Film Solar Cell Technologies*, National Renewable Energy Laboratory, 2009.
- [17] www.sciencedaily.com
- [18] www.semiconductor-today.com
- [19] Micheal Grätzel: *Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells*, Inorganic Chemistry, Vol. 4, No. 20, 2005.
- [20] Jessica Krüger: *Interface engineering in solid-state dye sensitized solar cells*, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.
- [21] Nathalie Rossier-Iten: *Solid hybrid dye-sensitized solar cells: new organic materials, charge recombination and stability*, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2006.
- [22] www.chose.uniroma2.it
- [23] A.Nattestad, A. J. Mozer, M. K. R. Fischer, Y.-B. Cheng, A. Mishra, P. Bäuerle, U. Bach: *Highly efficient photocathodes for dye-sensitized tandem solar cells*, Nature Materials, Volume 9, Issue 1, pp. 31-35, 2010.
- [24] Wayne M. Campbell, Kenneth W. Jolley, Pawel Wagner, Klaudia Wagner, Penny J. Walsh, Keith C. Gordon, Lukas Schmidt-Mende, Mohammad K. Nazeeruddin, Qing Wang, Michael Grätzel, David L. Officer: *Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells*, Journal of Physical Chemistry C, 111 (32), pp 11760-11762, 2007.
- [25] Yu Bai, Yiming Cao, Jing Zhang, Mingkui Wang, Renzhi Li, Peng Wang, Shaik M. Zakeeruddin, Michael Grätzel: *High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts*, Nature Materials, Volume 7, Issue 8, pp. 626-630, 2008.

- [26] Mingkui Wang, Nathalie Chamberland, Livain Breau, Jacques-E. Moser, Robin Humphry-Baker, Benoît Marsan, Shaik M. Zakeeruddin, Michael Grätzel: *An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells*, Nature Chemistry 2, pp 385-389, 2010.
- [27] Christoph J. Brabec : *Organic photovoltaics: technology and market* , Solar Energy Materials & Solar Cells 83 (2004) 273-292.
- [28] Jenny Nelson: *Organic photovoltaic films*, Current Opinion in Solid State and Materials Science Volume 6, Issue 1, pp. 87-95, February 2002.
- [29] Harald Hoppe, Niyazi Serdar Sariciftci: *Organic solar cells: An overview*, Journal of Materials Research, Volume 19, Issue 7, pp 1924-1945, 2004.
- [30] David Kearns, Melvin Calvin: *Photovoltaic effect and photoconductivity in laminated organic systems*, The Journal of Chemical Physics, Vol. 29, No. 4, pp. 950-951, (1958).
- [31] Amal K. Ghosh, Don L. Morel, Tom Feng, Robert F. Shaw, Charles A. Rowe: *Photovoltaic and rectification properties of Al/Mg phthalocyanine/Ag Schottky-barrier cells*, Journal of Applied Physics, Volume 45, Issue 1, pp. 230-236, January 1974.
- [32] Russell J. Holmes, Richa Pandey: *Organic Photovoltaic Cells Based on Continuously Graded Donor-Acceptor Heterojunctions*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Volume 16, Issue 6, pp. 1537-1543, November-December 2010.
- [33] Peter Peumans, Soichi Uchida, Stephen R. Forrest: *Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films*, Nature 425, pp. 158-162, 11 September 2003.
- [34] Fan Yang, Max Shtein, Stephen R. Forrest: *Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell*, Nature Materials 4, pp. 37-41, 2005.
- [35] www.pv-tech.org: *Plextronics announces developments in organic photovoltaics*, June 2010.
- [36] <http://techon.nikkeibp.co.jp>