

UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



DIPARTIMENTO
DI INGEGNERIA
DELL'INFORMAZIONE

TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

Celle fotovoltaiche a film sottile basate su materiali innovativi: CdTe, CIGS, CZTS.

LAUREANDO

Gianluca Puppoli

Matricola: 1140031

RELATORE

Prof. Matteo Meneghini

Università degli studi di Padova

ANNO ACCADEMICO
2022/2023

*Alla mia famiglia
e ai miei amici*

Abstract

Lo scopo di questa tesi è quello di andare ad analizzare le prestazioni delle celle fotovoltaiche in tecnologia Thin Film, con un focus speciale su tre categorie di celle fotovoltaiche: CIGS, CdTe, CZTS. I tre tipi di dispositivi verranno analizzati dal punto di vista dell'efficienza di conversione, delle tecniche di produzione e della reperibilità dei materiali costituenti, ed infine verrà analizzato l'impatto ambientale mantenuto durante il loro intero ciclo di vita.

Indice

Lista figure	v
Lista tabelle	vii
1 Dal fotone alla carica: il processo fotovoltaico	1
1.1 Introduzione	1
1.2 Concetti fondamentali	2
1.2.1 La cella in un semplice circuito elettrico	2
1.2.2 Fotocorrente ed efficienza quantica	3
1.2.3 Corrente oscura e tensione a circuito aperto	4
1.2.4 Efficienza	6
1.2.5 Resistenze parassite	8
1.2.6 Non idealità nel comportamento del diodo	9
2 Semiconduttori e generazione delle cariche	11
2.1 Introduzione	11
2.2 Struttura cristallina dei semiconduttori	11
2.3 Semiconduttori: carica ed energia	12
2.3.1 Livelli energetici, Band gap, portatori	12
2.3.2 Semiconduttori in equilibrio	13
2.3.3 Impurità e drogaggio del semiconduttore	14
2.3.4 Semiconduttori in condizioni di instabilità	15
2.3.5 Equazioni di corrente in termini di Drift - Diffusion	17
3 Trasporto della carica	19
3.1 Introduzione	19
3.1.1 Equazioni di trasporto del semiconduttore	19
3.2 Generazione e ricombinazione	20

INDICE

3.2.1	Concetti di base	20
3.2.2	Generazione e ricombinazione termica	21
3.3	Descrizione dei tassi di Transizione	22
3.3.1	Regola d'oro di Fermi	22
3.4	Fotogenerazione	23
3.4.1	Definizione e tasso di fotogenerazione	23
3.4.2	Termalizzazione	24
3.4.3	semiconduttori a gap diretto e indiretto	24
3.5	Ricombinazione	25
3.5.1	Tipi di ricombinazione	25
3.5.2	Ricombinazione radiativa	25
3.5.3	Ricombinazione Auger	26
3.5.4	Equazioni di trasporto in un cristallo	27
4	Giunzioni e separazione delle cariche	29
4.1	Introduzione	29
4.2	Origine dell'azione fotovoltaica	29
4.3	Tipi di giunzione nel fotovoltaico	31
4.3.1	Giunzioni semiconduttore metallo	31
4.3.2	Giunzione p-n	32
4.3.3	Giunzione p-i-n	32
4.3.4	Eterogiunzione p-n	33
5	Thin Film Photovoltaics	35
5.1	Introduzione	35
5.1.1	Definizione	35
5.2	Materiali di assorbimento	36
5.2.1	Celle monocristalline a-Si	36
5.2.2	Celle policristalline composite	37
5.2.3	Celle di materiale organico	37
6	Thin film PV: CIGS	39
6.1	Introduzione	39
6.2	Realizzazione delle celle CIGS	40
6.3	Efficienza e performance	41
6.3.1	Efficienza di conversione spettrale	42
6.3.2	Efficienza ottica	42

6.3.3	Efficienza elettrica	43
6.3.4	Complessivamente:	43
6.4	Salute e impatto ambientale	44
7	Thin film PV: CdTe	47
7.1	Introduzione	47
7.2	Realizzazione delle celle CdTe	48
7.3	Efficienza e Performance	49
7.4	Salute e impatto ambientale	51
8	Thin film PV: CZTS	53
8.1	Introduzione	53
8.2	Fabbricazione delle celle CZTS	54
8.3	Efficienza e prestazioni	55
8.4	Salute e impatto ambientale	57
9	Conclusioni	59
9.1	Un breve confronto	59
9.2	Diffusione nel mercato	60
9.3	Applicazioni	61
9.4	Prospetti futuri	62
	Bibliografia	63

Lista figure

1.1	Un semplice circuito con cella solare	2
1.2	Curve tensione corrente di una batteria convenzionale contro le celle solari	2
1.3	Quantum efficiency di GaAs paragonata allo spettro solare	3
1.4	Caratteristica tensione-corrente di un diodo ideale alla luce e al buio	5
1.5	Caratteristiche tensione-corrente e tensione-potenza di una cella ideale.	6
1.6	Grafico del rapporto J_{sc} e V_{oc} per le celle listate sopra e rapporto con limite teorico	7
1.7	Circuito equivalente con resistenze in serie e parallelo	8
1.8	Effetti nella crescita della resistenza in serie e parallelo	8
4.1	(a)Profilo del band gap di semiconduttori p,i,n in isolamento (b) profilo giunzione p-i-n in equilibrio	33
4.2	(a)Profilo a bande di un semiconduttore di tipo n (b) Profilo di un'eterogiunzione in equilibrio	34
5.1	Pannello CIGS a substrato flessibile	35
6.1	Andamento dell'efficienza CIGS negli anni	39
6.2	Struttura di una cella CIGS	40
6.3	Efficienza di conversione η_1, η_2 e limite SQ di efficienza come funzione del bandgap in una cella a singola giunzione	42
6.4	EQE in relazione alla lunghezza d'onda per la cella CIGS	42
7.1	Andamento dell'efficienza della tecnologia CdTe nel tempo	47
7.2	Schema trasversale di una cella CdTe/CdS	48
7.3	EQE delle celle con diversi layer di buffering.	50

LISTA FIGURE

8.1	Evoluzione dell'efficienza di conversione di una cella CZTS	53
8.2	Composizione cella CZTS	54
8.3	Performance cella CZTS in relazione al limite SQ	56
8.4	Ege cella CZTS in relazione alla lunghezza d'onda	57
9.1	Produzione in GWp delle celle fotovoltaiche negli anni	60
9.2	Diffusione delle tecnologie thin film negli anni	60

Lista tabelle

1.1	Performance di alcune celle PV	7
6.1	Estrazione dei materiali al termine dell' LCA	44
9.1	Tabella di realizzazione delle celle fotovoltaiche	59

1

Dal fotone alla carica: il processo fotovoltaico

1.1 INTRODUZIONE

La produzione di energia fotovoltaica è un processo di conversione a singolo step che genera energia elettrica dall'energia luminosa la cui spiegazione è fornita dalla teoria quantistica. La luce è fatta da pacchetti di energia, chiamati fotoni, la cui energia dipende solo dalla frequenza (o colore) della luce. L'energia dei fotoni visibili è sufficiente ad eccitare gli elettroni, trasferendoli da livelli energetici solidi e statici a livelli più dinamici, dove gli elettroni sono liberi di muoversi. Un esempio estremo è dato dall'effetto fotoelettrico, il celebre esperimento spiegato da Einstein nel 1905, dove la luce blu o ultravioletta fornisce abbastanza energia per agli elettroni per scappare completamente dalla superficie di un metallo. Normalmente, quando la luce è assorbita dalla materia, i fotoni sono forniti per eccitare gli elettroni verso livelli di energia più alti all'interno del materiale, ma gli elettroni eccitati tendono a ritornare al loro stato non eccitato. In un dispositivo fotovoltaico, ad ogni modo, è presente un'asimmetria che estrae gli elettroni eccitati prima che tornino al loro stato di rilassamento, e li trasferisce in un circuito esterno. L'energia in eccesso degli elettroni eccitati genera una differenza di potenziale, o forza elettromotrice. Questa forza guida gli elettroni attraverso un carico in un circuito esterno per creare lavoro elettrico. L'effettività di un dispositivo PV dipende dalla scelta dei materiali che assorbono

1.2. CONCETTI FONDAMENTALI

la luce e dalla modalità in cui essi sono connessi al circuito esterno. Il processo fotovoltaico si può sintetizzare in tre punti fondamentali: Generazione, Separazione e Trasporto della carica elettrica. Questa tesi ha lo scopo di discutere il modus operandi con cui sono costruiti i dispositivi a film sottile, nonché la loro efficienza e le varie applicazioni su cui essi possono essere impiegati.

1.2 CONCETTI FONDAMENTALI

1.2.1 LA CELLA IN UN SEMPLICE CIRCUITO ELETTRICO

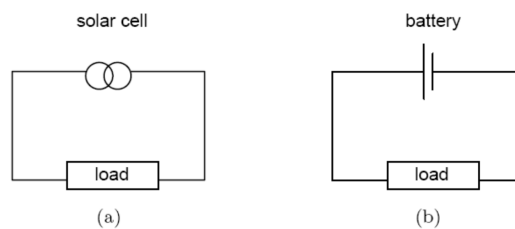


Figura 1.1: Un semplice circuito con cella solare

La cella solare può prendere il posto di una batteria in un semplice circuito elettrico. Al buio la cella nella figura 1.1(a) non fa nulla. Quando è attivata dalla luce essa produce una tensione, o forza elettromotrice, analoga alla forza elettromotrice del circuito della figura 1.1(b). La tensione sviluppata quando i terminali sono isolati (resistenza di carico infinita) è chiamata tensione a circuito aperto V_{oc} . La corrente assorbita quando i terminali sono connessi l'uno con l'altro è invece chiamata corrente di cortocircuito I_{sc} . Per ogni resistenza di carico intermedia R_L la cella sviluppa una tensione V tra 0 e V_{oc} e fornisce una corrente I secondo la relazione $V = IR_L$ dove $I(V)$ è data dalla caratteristica corrente-tensione della cella data una certa illuminazione. Per questo motivo entrambe I e V sono determinate dall'illuminazione e, allo stesso modo, dal carico. Un'altra unità di misura importante è la densità di corrente di cortocircuito J_{sc} . Queste quantità sono descritte per un semplice diodo ideale nella figura 1.2.

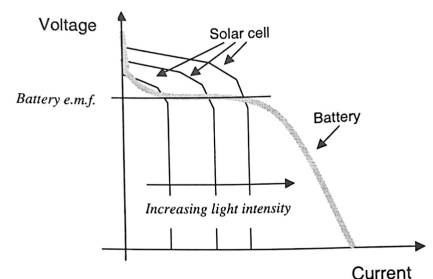


Figura 1.2: Curve tensione corrente di una batteria convenzionale contro le celle solari

1.2.2 FOTOCORRENTE ED EFFICIENZA QUANTICA

La fotocorrente generata da una cella solare illuminata a cortocircuito dipende dalla luce incidente. Per relazionare la densità di fotocorrente J_{sc} allo spettro incidente abbiamo bisogno dell'efficienza quantica della cella (Quantum Efficiency $Q_E(E)$), definita come probabilità che un fotone incidente con energia E fornisca un elettrone ad un circuito esterno, perciò:

$$J_{sc} = q \int b_s(E) Q_E(E) dE \quad (1.1)$$

dove $b_s(E)$ è la densità spettrale del flusso di fotoni, ovvero il numero di fotoni nel range $E + dE$ che incidono su un'unità di area in tempo unitario, mentre q è la carica elettrica. Q_E dipende dal coefficiente di assorbimento del materiale della cella solare, dall'efficienza della separazione di carica e dall'efficienza del raccoglimento di carica all'interno del dispositivo, ma non dipende dallo spettro incidente. È perciò essenziale descrivere la performance della cella solare in condizioni differenti. La figura 1.3 mostra uno spettro tipico paragonato allo spettro dei fotoni solari.

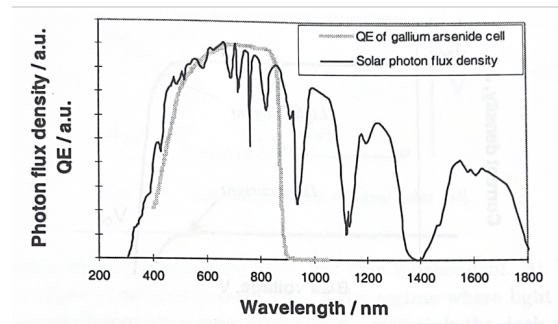


Figura 1.3: Quantum efficiency di GaAs paragonata allo spettro solare

Q_E e spettro possono essere dati come funzione sia dell'energia dei fotoni che della lunghezza d'onda λ . L'energia è il parametro più adatto per misurare le prestazioni della cella solare e verrà quindi utilizzata in maniera più estensiva. La relazione tra E e λ è definita da:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2)$$

1.2. CONCETTI FONDAMENTALI

dove h è la costante di Planck mentre c è la velocità della luce nel vuoto. Una regola conveniente per la conversione dell' energia fotonica tra electron-volt e lunghezza d' onda in nm è $E/eV = 1240/(\lambda/nm)$.

1.2.3 CORRENTE OSCURA E TENSIONE A CIRCUITO APERTO

Quando è presente un carico, una differenza di potenziale si sviluppa tra i terminali della cella. Questa differenza di potenziale genera una corrente che agisce nella direzione opposta della fotocorrente e la corrente circolante è ridotta rispetto al suo valore di cortocircuito. La corrente inversa è solitamente chiamata la "corrente oscura" in analogia con la corrente $I_{dark}(V)$ che scorre attraverso il dispositivo sotto una tensione applicata (o di bias) V al buio. La maggior parte delle celle solari si comportano come un diodo al buio, ammettendo una corrente molto più intensa sotto condizioni di tensione diretta ($V > 0$) rispetto a quando funziona in inversa ($V < 0$). Questo comportamento è una delle caratteristiche dei dispositivi fotovoltaici in quanto serve una giunzione asimmetrica al fine di ottenere la separazione delle cariche. Per un diodo ideale la densità di corrente oscura $J_{dark}(V)$ varia come :

$$J_{dark}(V) = J_o(e^{qV/k_bT} - 1) \quad (1.3)$$

dove J_o è una costante, k_b è la costante di Boltzmann e T è la temperatura in gradi Kelvin. Genericamente, la risposta tensione-corrente della cella (la sua transcaratteristica) può essere approssimata come la somma della fotocorrente di cortocircuito e la corrente oscura. Il primo gradino è conosciuto come approssimazione di sovrapposizione. Anche se la corrente inversa che scorre in risposta alla tensione in una cella illuminata non è formalmente uguale alla corrente che scorre al buio, l'approssimazione è ragionevole per molti materiali fotovoltaici e verrà adottata nella relazione. Il segno per la tensione e la corrente nel fotovoltaico segue il verso positivo della fotocorrente, ovvero l'opposto per i dispositivi convenzionali. Con questa convenzione la densità netta di corrente è:

$$J(V) = J_{sc} - J_{dark}(V) \quad (1.4)$$

che diventa, per un diodo ideale:

$$J = J_{sc} - J_o(e^{qV/k_B T} - 1) \quad (1.5)$$

Quando i contatti sono isolati, la differenza di potenziale ha il suo massimo valore ovvero la tensione di circuito aperto V_{oc} . Questo è equivalente alla condizione in cui la corrente oscura e la fotocorrente di cortocircuito si equivalgono e quindi si cancellano. Per il diodo interno, dall'equazione precedente deriviamo:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (1.6)$$

Quest'equazione mostra che V_{oc} cresce logaritmicamente con l'intensità luminosa. La figura 1.4 mostra che il prodotto tensione corrente è positivo,

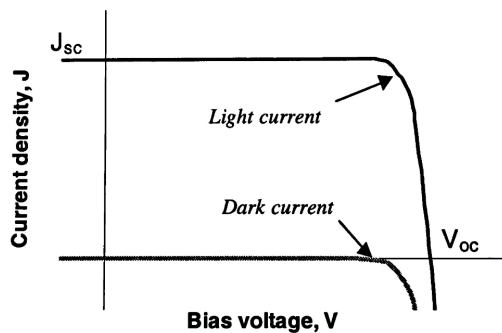


Figura 1.4: Caratteristica tensione-corrente di un diodo ideale alla luce e al buio

e la cella genera potenza quando la tensione è tra 0 e V_{oc} . A $V < 0$ il dispositivo illuminato agisce come un fotorelevatore, consumando corrente per generare una fotocorrente dipendente dalla luce ma indipendente dal bias. A $V > V_{oc}$, il dispositivo consuma di nuovo potenza. Questo è il regime in cui operano i diodi emettitori di luce (LED). In alcuni materiali la corrente oscura è accompagnata dall'emissione

di luce. Elettricamente, la cella solare è equivalente ad un generatore di corrente in parallelo, con un dispositivo resistivo asimmetrico e non lineare, ad esempio un diodo. Quando illuminata, la cella produce una fotocorrente proporzionale alla intensità luminosa. Questa fotocorrente viene divisa tra la resistenza variabile del diodo ed il carico, in un rapporto che dipende dalla resistenza del carico e dal livello di illuminazione. All'aumentare della resistenza vi è una crescita della fotocorrente che scorre attraverso il diodo, ciò comporta un innalzamento della differenza di potenziale tra le celle dei terminali e, come effetto secondario, una riduzione dell'intensità di corrente che scorre attraverso il carico. Il diodo fornisce quindi il processo fotovoltaico e infatti, se non fosse per il diodo, non ci sarebbe nulla a guidare la fotocorrente verso il carico.

1.2. CONCETTI FONDAMENTALI

1.2.4 EFFICIENZA

Il regime operativo di una cella solare è il regime diretto da 0 a V_{oc} , in cui la cella sviluppa potenza. La densità di potenza della cella è data dalla relazione:

$$P = JV \quad (1.7)$$

P raggiunge un massimo al punto operativo della cella o al “massimo punto di potenza”. Questo accade ad una tensione V_m con una corrispondente densità di corrente J_m mostrata in figura 1.5. Il carico ottimale ha quindi resistenza

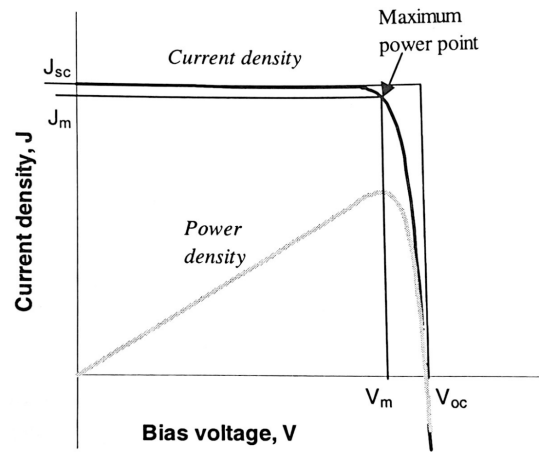


Figura 1.5: Caratteristiche tensione-corrente e tensione-potenza di una cella ideale.

superficiale V_m/J_m . Il “fill factor” è definito come rapporto:

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{sc}} \quad (1.8)$$

e descrive la “quadratura” della curva $J - V$.

L’efficienza η della cella è la densità di potenza fornita al punto operativo come frazione della densità di potenza della luce incidente P_s :

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_s} \quad (1.9)$$

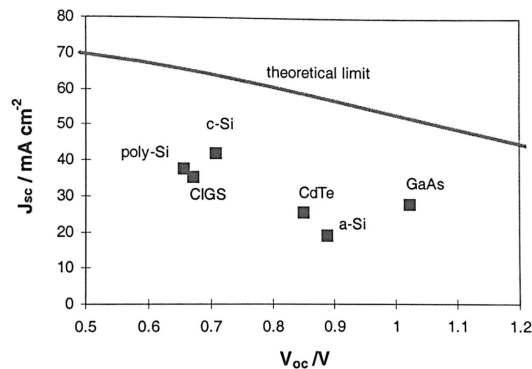
L’efficienza è relazionata alla J_{sc} e alla V_{oc} usando il FF , ottenendo quindi:

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_s} \quad (1.10)$$

Cell Type	V_{oc}	Area(Cm^2)	J_{sc}	FF	Efficiency %
crystalline Si	4.0	0.706	42.2	82.8	24.7
crystalline GaAs	3.9	1.022	28.2	87.1	25.1
poly-Si	1.1	0.654	38.1	79.5	19.8
a-Si	1.0	0.887	19.4	74.1	12.7
CuInGaSe ₂	1.0	0.669	35.7	77.0	18.4
CdTe	1.1	0.848	25.9	74.5	16.4

Tabella 1.1: Performance di alcune celle PV

Queste quattro quantità: J_{sc} , V_{oc} , FF e η sono le caratteristiche chiave per le performance di una cella solare, inoltre, tutte quante devono essere definite per particolari condizioni di illuminazione. Le Condizioni Standard di Test (STC) per le celle solari sono a Air Mass 1.5 dello spettro, come densità di potenza incidentale di $1000 Wm^{-2}$ e una temperatura di $25C$. In tabella 1.1 vengono introdotte le performance caratteristiche per le celle solari più comuni. La figura 1.6 illustra invece la correlazione tra J_{sc} e V_{oc} per le celle in tabella 1.1, il tutto in


 Figura 1.6: Grafico del rapporto J_{sc} e V_{oc} per le celle listate sopra e rapporto con limite teorico

relazione ad una cella con la massima efficienza.

Un'altra caratteristica fondamentale è l'*efficienza di conversione spettrale*, ovvero un indice che rappresenta il bilanciamento di una cella fotovoltaica. L'energia richiesta ad un fotone per produrre azione fotovoltaica deve essere maggiore o uguale al band gap, questo dà la capacità alla cella di produrre corrente. D'altra parte però, l'energia in eccesso rispetto all'energia di generazione della coppia elettrone lacuna viene persa rapidamente in un processo di termalizzazione (ripreso nel capitolo 3). Questo limite teorico si aggira appena al di sotto del 50%.

1.2. CONCETTI FONDAMENTALI

1.2.5 RESISTENZE PARASSITE

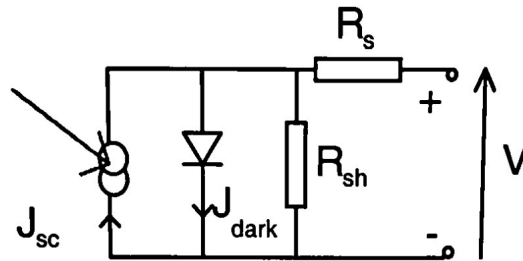


Figura 1.7: Circuito equivalente con resistenze in serie e parallelo

Nelle celle solari reali la potenza viene dissipata attraverso la resistenza dei contatti e attraverso correnti di perdita attorno ai bordi del dispositivo. Questi effetti sono equivalenti elettricamente a due resistenze parassite in serie (R_s) ed in parallelo (R_{sh}) alla cella. (Figura 1.7). La serie delle resistenze deriva dalla resistenza della cella al flusso di corrente, particolarmente attraverso la superficie frontale dei contatti e dai contatti resistivi. La resistenza in serie è un particolare problema ad alte densità di corrente, ovvero sotto alta concentrazione di luce. Il parallelo o resistenza in shunt deriva invece dalla perdita di corrente attraverso la cella, attorno ai bordi del dispositivo e tra i contatti di differente polarità, diventando un problema rilevante in dispositivi con poca rettificazione. Le resistenze in serie e parallelo riducono il fill factor, come si vede in figura 1.8.

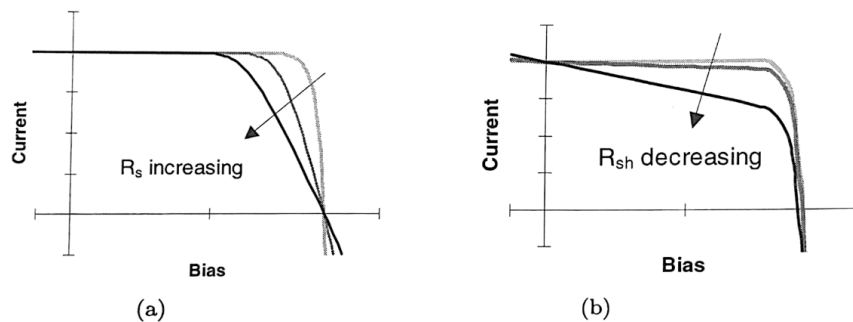


Figura 1.8: Effetti nella crescita della resistenza in serie e parallelo

. Per una cella efficiente vogliamo R_s minore possibile, mentre R_{sh} più grande possibile. Quando le resistenze parassite vengono incluse, l'equazione del diodo diventa :

$$J = J_{sc} - J_0 \left(e^{q(V + JAR_s/kT)} - 1 \right) - \frac{V + JAR_s}{R_{sh}} \quad (1.11)$$

1.2.6 NON IDEALITÀ NEL COMPORTAMENTO DEL DIODO

Il comportamento ideale del diodo è visto molto raramente. È molto comune per la corrente oscura dipendere debolmente dal bias. La vera dipendenza di V è quantificata da un fattore di idealità, m e la caratteristica tensione-corrente è data dall'equazione non ideale del diodo:

$$J = J_{sc} - J_0(e^{qV/mk_B T} - 1) \quad (1.12)$$

in cui m è tipicamente tra 1 e 2.

2

Semiconduttori e generazione delle cariche

2.1 INTRODUZIONE

In questo capitolo verranno introdotte le proprietà ottiche ed elettroniche dei materiali cristallini, assieme a concetti come densità di stato, equilibrio quasi statico, le definizioni di elettroni e lacune e le loro correnti.

2.2 STRUTTURA CRISTALLINA DEI SEMICONDUTTORI

Gli atomi di un semiconduttore sono materiali che appartengono al gruppo IV della tavola periodica o combinazioni di elementi che appartengono ai gruppi III e V (chiamati III-V semiconductors) o gruppi II e VI (chiamati per l'appunto II-VI semiconductors). I semiconduttori come il silicio sono prodotti da una serie di atomi legati assieme da una struttura regolare e periodica, ove ogni atomo è circondato da 8 elettroni. Gli elettroni che circondano l'atomo creano 4 legami covalenti con gli atomi adiacenti, che condividono di fatto 8 elettroni. La struttura di legame di un semiconduttore ne determina le proprietà materiali. Un effetto fondamentale è dato dai livelli di energia che gli elettroni possono occupare e la loro possibilità di muoversi all'interno del reticolo cristallino. Gli elettroni nel legame covalente sono tenuti al loro posto da questo legame e, in questo modo, sono vincolati all'interno della regione che circonda l'atomo. Non

2.3. SEMICONDUTTORI: CARICA ED ENERGIA

è possibile quindi considerare questi atomi come liberi e non possono partecipare nella produzione di corrente, assorbimento o altri processi fisici di interesse nelle celle solari. Ad ogni modo, solamente alla temperatura di 0 gradi Kelvin tutti gli elettroni sono "bloccati" in questo vincolo. A temperature elevate, specialmente quelle in cui operano le celle solari, gli elettroni possono guadagnare un'energia tale da permettere loro di uscire dai vincoli. Alla temperatura ambiente, un semiconduttore ha abbastanza elettroni liberi per partecipare alla conduzione, mentre allo zero assoluto un semiconduttore si comporta come isolante. La presenza di un legame tra gli atomi introduce quindi due livelli energetici distinti, uno in cui l'elettrone è "eccitato" e uno in cui è "vincolato". Si noti che l'elettrone non può ottenere un livello energetico intermedio tra i due, questo fenomeno prende il nome di band gap.

2.3 SEMICONDUTTORI: CARICA ED ENERGIA

2.3.1 LIVELLI ENERGETICI, BAND GAP, PORTATORI

Il band gap di un semiconduttore è la minima quantità di energia richiesta per eccitare un elettrone nel suo stato vincolato e portarlo al suo stato libero ove può partecipare attivamente alla conduzione. La struttura a bande di un semiconduttore ci fornisce le informazioni sul livello energetico di quest'ultimo. Il livello ad energia più bassa è chiamato "banda di valenza" E_v , di equazione mentre quello in cui l'elettrone è considerato libero viene chiamato "banda di conduzione" E_c . Il band gap E_G è l'intervallo di energia tra lo stato vincolato e lo stato libero, tra la banda di valenza e quella di conduzione, perciò il band gap è il cambiamento minimo di energia richiesto per eccitare l'elettrone al fine di farlo muovere e partecipare alla conduzione elettrica. In aggiunta, l'eccitazione di un elettrone allo stato di conduzione permette l'attuazione di altri fenomeni conduttivi. L'eccitazione di un elettrone alla banda di conduzione lascia dietro di sé uno spazio vuoto che permette ad un altro elettrone di occuparlo, un altro elettrone da un atomo vicino si muove, lasciando libero un altro spazio, questo spazio viene chiamato "lacuna", che può essere illustrato come il movimento di una particella caricata positivamente attraverso la struttura cristallina. In conseguenza, l'eccitazione di un elettrone all'interno della banda di conduzione non genera solamente un elettrone in quella banda, ma anche una lacuna nella

banda di valenza. Detto questo, entrambi gli elettroni e le lacune possono partecipare alla conduzione e vengono chiamati “portatori” o “carriers”.

2.3.2 SEMICONDUCTORI IN EQUILIBRIO

Allo zero assoluto gli elettroni non possiedono alcuna energia cinetica e occupano sempre i livelli energetici più bassi, riempiendo gli stati energetici disponibili in virtù della crescita dell’energia. Il limite di energia atto a riempire uno stato è chiamato livello di energia di Fermi E_F . A temperature finite gli elettroni possiedono dell’energia cinetica, e alcuni di loro sono eccitati su livelli al di sopra di E_F , lasciando degli stati sotto ad E_F liberi o parzialmente occupati. Si parla di Equilibrio termico quando non ci sono scambi netti di particelle o energia tra punti differenti del semiconduttore oppure tra il semiconduttore e ciò che lo circonda. Ogni punto del semiconduttore è a temperatura ambiente, ciò permette ai portatori di avere un’energia cinetica (o interna) di $\frac{3}{2}k_B T$ (k_b è la costante di Boltzmann) e l’energia E_F è la stessa ovunque. In queste condizioni di equilibrio la statistica di Fermi Dirac descrive la distribuzione energetica di elettroni più stabile in funzione dei due parametri sopra citati. Per il questo caso specifico f è dipendente solo implicitamente dall’energia degli elettroni, in quanto è indipendente dalla posizione, secondo la relazione:

$$f(k, r) = f_0(E(k), E_f, T) \quad (2.1)$$

dove $f_0(E, E_F, T)$ è la distribuzione di Fermi Dirac, che fornisce la probabilità media in cui un elettrone occupa un certo stato energetico ad una temperatura T .

$$f_0(E, E_F, T) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (2.2)$$

Data quest’equazione possiamo ricavare la densità di elettroni nella banda di conduzione E_C e nella banda di valenza E_v , rispettivamente:

$$n = \int_{E_C}^{\infty} g_c(E) f_0(E, E_F, T) dE \quad (2.3)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) (1 - f_0(E, E_F, T)) dE \quad (2.4)$$

2.3.3 IMPURITÀ E DROGAGGIO DEL SEMICONDUTTORE

Un semiconduttore ideale è un cristallo perfetto che non contiene impurità. Gli unici livelli energetici presenti sono quelli definiti per una k specifica (ove k è un "buon numero quantistico") generati dalla sovrapposizione degli orbitali atomici nei legami cristallini. Le proprietà di questi livelli energetici determinano la posizione del livello di Fermi in equilibrio, E_i e la densità di portatori n_i che hanno abbastanza energia termica da passare il band gap e condurre elettricità. Essi, inoltre, determinano la conduttività in quanto il semiconduttore intrinseco ha n_i elettroni e n_i lacune disponibili per la conduzione e la conduttività σ è data dall'equazione:

$$\sigma = q\mu_n n + q\mu_p p \quad (2.5)$$

in cui μ_n e μ_p sono le mobilità degli elettroni e delle lacune, rispettivamente, e q è la carica elettrica. In equilibrio n e p sono sostituite da n_i nell'equazione qui sopra. La conduttività cresce con il crescere della temperatura e con il calare del band gap in quanto n_i varia come:

$$n_i = e^{-E_g/2k_B T} \quad (2.6)$$

Adesso, supponiamo che il cristallo sia alterato introducendo un'impurità o un difetto strutturale. Con ciò possono venire alla luce legami di forza differente da quelli che creano il cristallo perfetto, e con ciò cambiamenti nella distribuzione locale dei livelli energetici. Se i livelli energetici delle impurità sono presenti all'interno del band gap essi possono influenzare le proprietà elettroniche del semiconduttore. Ad esempio, introducendo delle impurità occupanti livelli al di sopra di E_i , questi portano all'aumentare del livello di Fermi, con il conseguente aumento della densità di elettroni rispetto alle lacune in equilibrio. Allo stesso modo, se troviamo livelli non occupati al di sotto di E_i vanno a ridurre il livello di Fermi e tendono ad aumentare il numero di lacune rispetto alla densità di elettroni. La densità e la natura dei portatori in un semiconduttore può quindi essere controllata aggiungendo definite quantità di impurità con livelli energetici vicini alle bande di valenza o conduzione, questo processo prende il nome di "drogaggio". Il drogaggio di un semiconduttore ha come scopo principale quello di spostare il livello di Fermi verso il livello di conduzione E_c (per un drogaggio di tipo n) oppure verso il livello di valenza E_v (drogaggio di tipo p), ciò ha come effetto quello di produrre un aumento della conduttività del

materiale quando si trova in stato di equilibrio in modo passivo, ovvero senza dover fornire costantemente una quantità di energia mediante illuminazione o riscaldamento. Un effetto secondario del drogaggio dato dall' introduzione di portatori è quello di cambiare le funzioni di densità di stato della banda di valenza e di conduzione, che risultano più vicine al livello di Fermi, creando quindi una riduzione effettiva del band gap.

2.3.4 SEMICONDUTTORI IN CONDIZIONI DI INSTABILITÀ

Fino a questo punto abbiamo considerato il semiconduttore in uno stato di equilibrio, una peculiarità del materiale in questo stato è che non scorre corrente al suo interno. Per comprendere come opera una cella solare bisogna conoscere cosa succede al conduttore quando viene a mancare il suo stato di equilibrio, condizione che si verifica in presenza di fattori esterni, ad esempio l'esposizione della cella solare ad una fonte luminosa. Lo spostamento dalla condizione di equilibrio del semiconduttore influenza la presenza di elettroni e lacune al suo interno, ciò può avvenire mediante un'esposizione a luce di energia $E > E_g$ che porta all'aumento della densità di elettroni e lacune al di sopra dei loro valori all'equilibrio, un altro modo può essere l'iniezione di elettroni e lacune applicate mediante una corrente di bias. In ogni caso, n e p vengono disturbati e non possono più essere descritti dalla funzione di equilibrio di Fermi Dirac, in quanto la condizione $np = ni^2$ non è più verificata. La distribuzione elettronica è quindi regolata dalla funzione di distribuzione generale di equazione:

$$n(r)d^3k = g(k)f(k, r)d^3k \quad (2.7)$$

e, allo stesso modo, cambia la distribuzione di elettroni sia nella banda di valenza $f_c(k, r)$ e $f_v(k, r)$, in quanto la posizione degli elettroni diventa un fattore determinante all'interno delle due funzioni, a seguito del fatto che, dopo il disturbo, il semiconduttore non si trova più in condizione di equilibrio in tutti i punti. Possiamo adesso descrivere una condizione semplificata di disturbo, in cui esso agisce molto lentamente o con un'intensità molto limitata, lasciando il semiconduttore in una situazione di quasi equilibrio termico. Ciò significa che la popolazione di elettroni all'interno della banda di conduzione (e lacune all'interno della banda di valenza) viene distribuita come se ci fosse un equilibrio, con una temperatura ed un livello di Fermi comune, le condizioni di quasi

2.3. SEMICONDUTTORI: CARICA ED ENERGIA

equilibrio termico creano le condizioni per cui possano verificarsi le seguenti relazioni:

$$f_c(k, r) = f_0(E, E_{F_n}, T_n) \quad (2.8)$$

per la banda di conduzione e:

$$f_v(k, r) = f_0(E, E_{F_p}, T_p) \quad (2.9)$$

per la banda di valenza. Questi nuovi livelli di energia verranno chiamati *quasi Fermi levels* E_{F_p} ed E_{F_n} , rispettivamente. L'approssimazione è possibile grazie al fatto che il rilassamento dell'elettrone *all'interno* di ciascuna banda è molto più rapido rispetto al suo analogo *tra* le bande. (I portatori vengono rilassati all'interno delle bande principalmente mediante la diffusione all'interno del reticolo, con l'emissione e l'assorbimento dei fononi, mentre il rilassamento tra le bande accade solo durante l'interazione tra due portatori, con l'emissione di un fotone). Considerando solamente la banda di conduzione al momento, $f_c(k, r)$ non può essere completamente descritto dalla distribuzione di stato di quasi equilibrio termico, ma siccome f_0 è simmetrica in k non è presente flusso di corrente. Per ovviare al problema è necessario introdurre un elemento f_A antisimmetrico in k che viene aggiunto a f_0 . L'equazione prende la forma di:

$$f_c(k, r) = f_0(E, E_{F_n}, T_n) + f_A(k, r) \quad (2.10)$$

dove, la sua distribuzione diventerà:

$$f_0(E, E_{F_n}, T_n) = \frac{1}{e^{(E-E_{F_n})/k_B T_n} + 1} \quad (2.11)$$

f_a può essere trovata risolvendo l'equazione di *Trasporto Di Boltzmann*. Notiamo che grazie alla ben definita parità tra f_0 ed f_a , solo f_0 contribuisce all'espressione di n e p , mentre solo f_a contribuisce a J_n e J_p le cui equazioni diventano rispettivamente:

$$n = n_i e^{(E_{F_n} - E_i)/k_B T_n} \quad (2.12)$$

$$p = n_i e^{(E_i - E_{F_p})/k_B T_p} \quad (2.13)$$

$$J_n(r) = \mu_n n \nabla E_{F_n} \quad (2.14)$$

$$J_p(r) = \mu_p p \nabla E_{F_p} \quad (2.15)$$

2.3.5 EQUAZIONI DI CORRENTE IN TERMINI DI DRIFT - DIFFUSION

Le equazioni di J_p e J_n possono essere estese secondo la approssimazione di Boltzmann che le indica come:

$$\nabla E_{F_n} = (\nabla E_c - kT \nabla \ln N_c) + \frac{K_B T}{n} \nabla n \quad (2.16)$$

$$\nabla E_{F_p} = (\nabla E_v - kT \nabla \ln N_v) + \frac{K_B T}{p} \nabla p \quad (2.17)$$

Il gradiente nei limiti delle due bande è ottenuto grazie al campo elettrostatico F e i gradienti dell'affinità elettronica χ e del band gap E_g :

$$\nabla E_c = qF - \nabla \chi \quad (2.18)$$

$$\nabla E_v = qF - \nabla \chi - \nabla E_g \quad (2.19)$$

in cui:

$$F = \frac{1}{q} \nabla E_{vac} \quad (2.20)$$

Che, mediante sostituzione porta alle equazioni per la corrente J descritta come:

$$J_n(r) = qD_n \nabla n + q\mu_n F n \quad (2.21)$$

$$J_p(r) = -qD_p \nabla p + q\mu_p F p \quad (2.22)$$

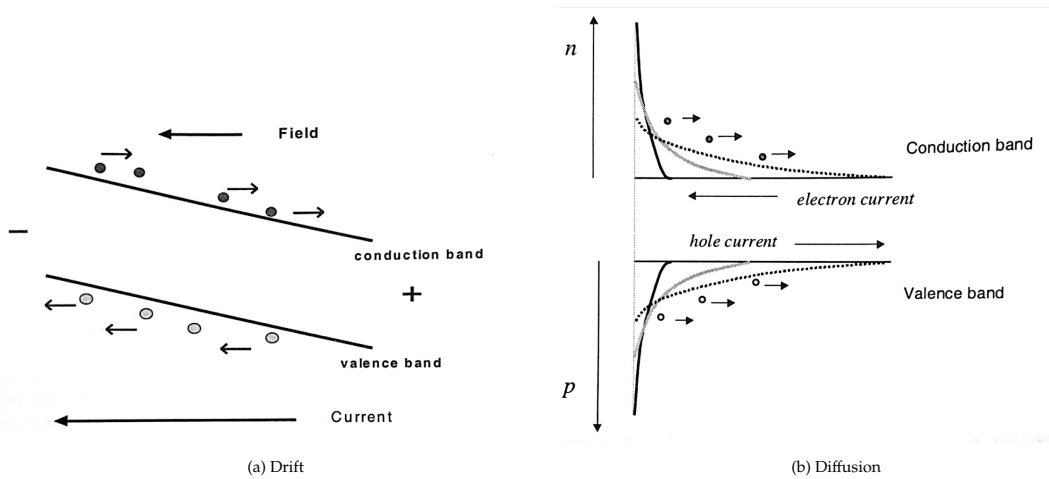
Ora, J_n e J_p si risolvono in due contributi: una corrente di Deriva (*drift*) dove i portatori sono guidati da un campo elettrico e una corrente di Diffusione (*diffusion*) ove vengono trasportati secondo un gradiente di concentrazione. Nel primo caso i portatori si muovono per minimizzare la loro energia potenziale elettrostatica mentre nel secondo si muovono per ridurre al minimo la loro energia potenziale statistica. (figure 3.14 e 3.15). In presenza di sola deriva la corrente totale è:

$$J = J_n + J_p = q(\mu_n n + \mu_p p)F \quad (2.23)$$

dove il coefficiente di F è la conduttività del semiconduttore. N.B.: Il campo elettrico guida elettroni e lacune in direzioni opposte. In presenza di sola diffusione invece otteniamo:

$$J_n = q(D_n \nabla n - D_p \nabla p) \quad (2.24)$$

2.3. SEMICONDUTTORI: CARICA ED ENERGIA



Se i gradienti di elettroni e lacune sono simili, caso che si può verificare al di sotto di una fonte luminosa, le correnti di diffusione tendono a cancellarsi. Una corrente di diffusione netta sorge solamente quando i gradienti di concentrazione dei portatori di elettroni e lacune sono molto differenti. Questo può essere ottenuto in particolari configurazioni come le giunzioni p-n. In questo caso, le correnti sono dominate dalla diffusione dei minority carrier, ciò verrà approfondito in seguito nel capitolo 3.

3

Trasporto della carica

3.1 INTRODUZIONE

La funzione essenziale della cella solare è la generazione di fotocorrente. L'uscita del processo fotovoltaico è determinata da un bilanciamento tra l'assorbimento luminoso, la generazione di corrente e la ricombinazione della carica. Le correnti date dalle coppie elettroni-lacune nei semiconduttori sono state approfondite nel capitolo 2, mentre nel prossimo capitolo si parlerà dei meccanismi di separazione che guidano la fotocorrente. Questo capitolo si occupa del processo di generazione dei portatori di carica e ricombinazione. Verrà introdotto il formalismo teorico per il trasporto elettronico nei semiconduttori e verrà utilizzato per determinare il grado di fotogenerazione e i principali meccanismi di ricombinazione. Deriveremo alcune delle formule più utilizzate per cercare di mostrare il legame tra la generazione di carica e la struttura elettronica, le proprietà cristalline e le condizioni operative del materiale semiconduttore.

3.1.1 EQUAZIONI DI TRASPORTO DEL SEMICONDUTTORE

Le equazioni di base della fisica dei dispositivi, ovvero le equazioni di trasporto sono basate su due principi fondamentali:

- il numero di portatori di ciascun tipo deve conservarsi
- il potenziale elettrostatico dei portatori deve obbedire all'equazione di Poisson.

3.2. GENERAZIONE E RICOMBINAZIONE

Per un semiconduttore che contiene elettroni e lacune la conservazione del numero di elettroni segue la legge:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{q} \nabla \cdot J_n + G_n - U_n \quad (3.1)$$

mentre per le lacune:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{1}{q} \nabla \cdot J_p + G_p - U_p \quad (3.2)$$

dove $G_{n/p}$ è il rateo volumetrico di generazione degli elettroni (lacune) mentre $U_{n/p}$ è il tasso volumico di ricombinazione. L'equazione di Poisson in forma differenziale è:

$$\nabla^2 \phi = \frac{q}{\epsilon_s} (-\rho_{fixed} + n - p) \quad (3.3)$$

dove ϕ è il potenziale elettrostatico, ϵ_s è la permittività dielettrica del semiconduttore e ρ_{fixed} è la densità locale di carica fissata. Le forme di G ed U nelle equazioni (3.1) e (3.2) dipendono dai materiali e dal materiale e dall'ambiente, e verranno determinate in questo capitolo.

3.2 GENERAZIONE E RICOMBINAZIONE

3.2.1 CONCETTI DI BASE

Definiamo come *Generazione* un'eccitazione degli elettroni che crea un aumento del numero di portatori liberi disponibili a condurre carica, questo processo è atto alla creazione di energia e può essere stimolato mediante l'utilizzo di una fonte luminosa (fotoni), di energia di vibrazione all'interno del reticolo (fononi) oppure l'energia cinetica di un altro portatore. La generazione può essere intesa come la promozione di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione, che crea una coppia elettrone lacuna, oppure, in maniera più lieve, la promozione di un elettrone di valenza ad uno stato localizzato del band gap, che genera solamente una lacuna, oppure, in alternativa, dal band gap alla banda di conduzione, al fine di generare un elettrone. La forma generativa più importante all'interno di una cella solare è quella ottica, che prevede l'assorbimento di un fotone. Mentre la generazione crea energia, la *Ricombinazione* è il suo processo duale, esso rilascia energia mediante la perdita di un elettrone o di una lacuna dovuta al rilassamento di un elettrone, che torna ad un livello energetico più

basso, processo che può avvenire in modo totale, in cui un elettrone torna dalla banda di conduzione alla banda di valenza, oppure parziale, in cui un elettrone ritorna all'interno del band gap dalla conduzione o dal band gap alla banda di valenza. L'energia rilasciata può essere liberata come fotone (*ricombinazione radiativa*), come calore (*ricombinazione non-radiativa*) oppure energia cinetica verso un altro portatore libero (*ricombinazione Auger*).

3.2.2 GENERAZIONE E RICOMBINAZIONE TERMICA

Allo zero assoluto e in assenza di influenze esterne, gli elettroni occupano tutti i livelli energetici disponibili fino al livello di Fermi e i fenomeni di generazione e ricombinazione non hanno luogo. Con l'innalzamento della temperatura, il reticolo guadagna energia cinetica di vibrazione che, in parte, può essere ceduta ad un elettrone per promuoverlo ad un livello energetico più alto. La promozione dell'elettrone attraverso il band gap è chiamata *generazione termica*. Allo stesso modo, elettroni in stati eccitati possono essere rilassati ad un livello energetico inferiore che presenta delle lacune, e cedere così la differenza di energia al reticolo in forma di energia di vibrazione. La perdita di un portatore mobile prende quindi il nome di *ricombinazione termica*. Come per ogni altro processo di generazione-ricombinazione, questi processi termici possono coinvolgere transizioni da banda a banda e transizioni tra stato localizzato e banda. A temperature finite questi eventi accadono continuamente a frequenze che aumentano con l'aumentare della temperatura. In condizione di equilibrio termico la frequenza di generazione termica è esattamente la stessa di quella della ricombinazione termica, in termini matematici abbiamo che:

$$G_n^{th} = U_n^{th} \quad (3.4)$$

$$G_p^{th} = U_p^{th} \quad (3.5)$$

Visto che siamo interessati ai disturbi rispetto allo stato di equilibrio andiamo a considerare solo gli eccessi di tasso di ricombinazione e generazione

3.3. DESCRIZIONE DEI TASSI DI TRANSIZIONE

dell'equazione (3.1) e (3.2), ovvero:

$$U_n = U_n^{total} - U_n^{th} \quad (3.6)$$

$$G_n = G_n^{total} - G_n^{th} \quad (3.7)$$

$$U_p = U_p^{total} - U_p^{th} \quad (3.8)$$

$$G_p = G_p^{total} - G_p^{th} \quad (3.9)$$

In questo capitolo consideriamo come le transizioni elettriche possano essere trattate microscopicamente utilizzando la *Regola d'oro di Fermi*, e verrà analizzato il processo di fotogenerazione da cui deriva il coefficiente di assorbimento di un semiconduttore. Inoltre verranno analizzati alcuni tipi di ricombinazione e verranno messi in relazione con le proprietà del materiale.

3.3 DESCRIZIONE DEI TASSI DI TRANSIZIONE

3.3.1 REGOLA D'ORO DI FERMI

In molti casi la transizione elettronica può essere descritta dalla regola d'oro di Fermi, essa è un'approssimazione basata sulla teoria della perturbazione del primo ordine della meccanica quantistica del tasso di transizione. Secondo la regola di fermi la probabilità di transizione per unità di tempo da uno stato $|i\rangle$ di energia E_i ad uno stato vuoto $|f\rangle$ di energia E_f è dato dalla relazione:

$$\frac{2\pi}{h} |\langle i|H'|f\rangle|^2 \delta(E_f - E_i \mp E) \quad (3.10)$$

Il termine nelle parentesi $|\langle i|H'|f\rangle|^2$ è un elemento di matrice che accoppia gli stati iniziali e finali. Descrive la grandezza dell'interazione tra i due stati sotto la perturbazione data. H' potrebbe rappresentare l'effetto di un campo di luce, di interazione dei fononi o di interazioni portatore-portatore. La funzione δ assicura la conservazione dell'energia. Un segno negativo viene applicato per eventi eccitativi come l'assorbimento in cui $E_f > E_i$ e una quantità di energia E è rimossa dal campo di disturbo, mentre un segno positivo quando $E_i > E_f$ per eventi di ricombinazione, quando viene emessa un'energia E .

3.4 FOTOGENERAZIONE

3.4.1 DEFINIZIONE E TASSO DI FOTOGENERAZIONE

Per *fotogenerazione* intendiamo la generazione di elettroni e lacune attraverso l'assorbimento della luce nel semiconduttore. Anche se è il processo di generazione più rilevante, non è l'unico processo ottico che si sviluppa nel semiconduttore, infatti possono avere luogo altri processi come l'assorbimento di portatori liberi e la diffusione, che possono limitare l'efficienza della cella fotovoltaica. Il coefficiente di assorbimento α descrive come l'intensità della luce è attenuata durante il passaggio attraverso il materiale, $\alpha(E)$ può essere considerato come la somma degli assorbimenti nelle varie sezioni del materiale per unità di volume nei vari processi ottici. Supponiamo di avere un raggio di energia E ed intensità I_0 che incide su un materiale assorbente. Una frazione di energia $\alpha(E) \cdot dx$ dei fotoni che entra in una superficie di spessore dx verrà assorbita e la luce di intensità $I(x)$ verrà attenuata di $e^{-\alpha(E)dx}$, l'intensità al variare dello spessore è quindi data dalla legge:

$$I(x) = I(0)e^{-\int_0^x \alpha(E,x')dx'} \quad (3.11)$$

Se possiamo assumere che tutti i fotoni vengano assorbiti per generare portatori liberi, allora il tasso di generazione di portatori per unità di volume al di sotto di una superficie x è dato dalla legge:

$$g(E, x) = b(E, x)\alpha(E, x) \quad (3.12)$$

in cui b è il flusso di fotoni in x . Per completare questa relazione è necessario introdurre anche la riflessione dei fotoni al di fuori del materiale e l'attenuazione, ottenendo la relazione:

$$g(E, x) = (1 - R(E))\alpha(E)b_s(E)e^{-\int_0^x \alpha(E,x')dx'} \quad (3.13)$$

Il tasso di generazione in x può essere quindi sintetizzato come:

$$G(x) = \int g(E, x)dE \quad (3.14)$$

3.4. FOTOGENERAZIONE

Questo integrale è un'approssimazione e dovrebbe essere esteso solamente su energie dove l'assorbimento dei fotoni risulta nella generazione di portatori liberi.

3.4.2 TERMALIZZAZIONE

La fotogenerazione non dipende dall'energia del fotone assorbito, eccetto nel momento in cui l'energia eccede il bandgap. Quando dei fotoni ad energia più alta vengono assorbiti, essi generano dei portatori con energia cinetica più alta, ma essa viene rapidamente persa e rimane solamente energia potenziale E_g che può essere sfruttata. Il dato importante non è la quantità di energia assorbita ma il numero di eventi che eccitano l'elettrone, e denota la differenza tra un processo fotovoltaico e un processo solare termico. I portatori fotogenerati perdono qualsiasi energia cinetica a causa della *termalizzazione* (o *raffreddamento*). Microscopicamente significa che essi subiscono ripetute collisioni con il reticolo, cedendo energia cinetica per produrre fononi mentre decadono a livelli energetici inferiori, allo scopo di raggiungere un equilibrio termico. questo raffreddamento succede molto velocemente, nell'ordine dei picosecondi, ed è dovuto in parte all'alta densità di livelli energetici disponibili a bassa energia cinetica.

3.4.3 SEMICONDUTTORI A GAP DIRETTO E INDIRETTO

Una buona distinzione nella generazione fotogenerazione viene data dalla differenziazione tra semiconduttori a gap diretto e a gap indiretto. Siccome la fotogenerazione può essere riassunta come la promozione di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione la dipendenza di α deve essere fortemente legata alla densità di stati di valenza e conduzione e quindi alla struttura a bande del cristallo. La differenza tra semiconduttori a gap diretto e a gap indiretto sta nel momento cristallino del band gap, in quello diretto il picco più alto della la banda di valenza il picco più basso della banda di conduzione hanno luogo allo stesso valore del momento, mentre in un semiconduttore a band gap indiretto ciò accade in due valori diversi del momento. Un fotone di energia E_g (dove essa è l'energia del band gap), può produrre una coppia elettrone lacuna in un semiconduttore a band gap diretto molto facilmente, perchè l'elettrone non ha bisogno di altro momento. Ciò non accade in un

semiconduttore a band gap indiretto, in quanto un elettrone ha bisogno di una energia E_g significativa per cambiare il suo momento al fine di produrre una coppia elettrone-lacuna, questo è allo stesso modo possibile, ma richiede non solo l'interazione con un fotone, ma anche una vibrazione del reticolo e la creazione di un fonone per generare o perdere momento. Come risultato di ciò, i dispositivi a band gap diretto hanno uno spessore di assorbimento più ridotto rispetto alla loro controparte indiretta, ad esempio una cella fotovoltaica CIGS ha uno spessore di assorbimento di meno di un micron, quando le celle basate sul silicio hanno uno spessore di decine di micron.

3.5 RICOMBINAZIONE

3.5.1 TIPI DI RICOMBINAZIONE

Per *ricombinazione* ci riferiamo alla perdita di elettroni o lacune mobili grazie ad un qualsiasi meccanismo di rimozione. Diversamente dalla generazione, dove un meccanismo (la fotogenerazione) domina sugli altri, nel processo ricombinativo vi sono una moltitudine di meccanismi che risultano importanti per il processo fotovoltaico. Durante la generazione di energia fotovoltaica hanno luogo due insiemi di processi inevitabili, la ricombinazione risultante dalla generazione ottica (che può essere spontanea o stimolata, quello più importante nell'evento fotovoltaico è il primo, chiamato anche ricombinazione radiativa) e quella risultante tra l'interazione di un elettrone (lacuna) con un secondo portatore, risultante nel decadimento di uno dei due portatori attraverso il band gap e la crescita di energia cinetica degli altri portatori della stessa quantità del band gap (chiamata ricombinazione Auger). Gli eventi evitabili solitamente coinvolgono il rilassamento di portatori nel band gap all'interno di stati vincolati dovuti alle impurità del cristallo o a difetti nella struttura cristallina). Questi eventi sono prendono il nome di ricombinazione non-radiativa (anche se la ricombinazione Auger è essa stessa un evento non-radiativo).

3.5.2 RICOMBINAZIONE RADIATIVA

Per utilizzare il rateo di ricombinazione all'interno delle equazioni di trasporto, sarebbe utile esprimere U_{rad} in termini di densità di portatori. In un semiconduttore non-degenerato, $E - \Delta\mu \gg k_B T$ per tutte le energie E a cui

3.5. RICOMBINAZIONE

possiamo approssimare l'equazione:

$$U_{rad}^{total} = \int_0^{\infty} \alpha(E) b_e(E, \Delta\mu) dE \quad (3.15)$$

alla forma:

$$\frac{E^2}{e^{(E-\Delta\mu)/k_B T} - 1} \approx e^{-(E-\Delta\mu)/k_B T} E^2 \quad (3.16)$$

E possiamo trovare il coefficiente di ricombinazione, B_{rad} definito come proprietà del materiale semiconduttore indipendentemente dalla densità dei portatori:

$$B_{rad} = \frac{2\pi}{n_i^2 h^3 c^2} \int_0^{\infty} n_s^2 \alpha(E) e^{-E/k_B T} E^2 dE \quad (3.17)$$

Nel caso di materiale drogato l'espressione viene ulteriormente semplificata le varie U risultano come:

$$U_{rad} = \frac{n - n_0}{\tau_{n,rad}} \quad (3.18)$$

$$U_{rad} = \frac{p - p_0}{\tau_{p,rad}} \quad (3.19)$$

In cui $\tau_{(n,p,rad)}$ è definito come il tempo di vita di un minority carrier, funzione di B_{rad} e del drogaggio. La ricombinazione radiativa non è importante per le celle pratiche alla soglia operativa ma è il limite superiore all'efficienza per un materiale ideale.

3.5.3 RICOMBINAZIONE AUGER

Nella ricombinazione Auger, la collisione tra due portatori simili risulta nell'eccitazione di un portatore ad una energia cinetica più elevata, e la ricombinazione di un altro attraverso il band gap con un portatore di polarità opposta. L'energia rilasciata attraverso la combinazione è ceduta come energia cinetica all'altro portatore. Infine l'energia in eccesso viene persa come calore nel momento in cui il portatore eccitato viene rilassato al limite di banda. Per la ricombinazione Auger banda-banda, sono coinvolti un elettrone e due lacune oppure una lacuna e due elettroni. Allo stesso modo della ricombinazione radiativa il tasso di ricombinazione Auger è proporzionale alla densità dei tre portatori, quindi il tasso netto varia come:

$$U_{Aug} = A_p (n^2 p - n_0^2 p_0) \quad (3.20)$$

per la collisione tra due elettroni e:

$$U_{Aug} = A_n(np^2 - n_0p_0^2) \quad (3.21)$$

per la collisione tra due lacune. I processi Auger sono quelli in cui le densità di portatori sono elevate, per esempio in materiali drogati, ad alte temperature e con band gap abbastanza bassi. La dipendenza della ricombinazione dal drogaggio è molto elevata e un fattore di ricombinazione, come per quella radiativa è il tempo di vita di un portatore, caratterizzato qui come τ_{Aug} . La ricombinazione Auger può essere inoltre presente nei trap state all'interno del band gap, un elettrone che collide con un trap state vicino alla banda di valenza può stimolare la ricombinazione dell'elettrone nel trap state con una lacuna nella banda di valenza mentre ottiene energia cinetica. Gli eventi Auger conservano momento così come l'energia, un elettrone con energia E e momento k possono ricombinarsi con una lacuna di energia $E - E'$ e momento k' se c'è uno stato elettronico disponibile ad energia $E + E'$ e momento $k + k'$. Ciò ci dice che la ricombinazione Auger può avvenire in materiali a band gap indiretto, cosa che è invece soppressa nella ricombinazione radiativa. La ricombinazione Auger è più importante nei materiali a band gap indiretto e è il meccanismo dominante nel silicio e germanio puro.

3.5.4 EQUAZIONI DI TRASPORTO IN UN CRISTALLO

Il contesto più rilevante per il fotovoltaico convenzionale è una variazione cristallina nel materiale allo stato stazionario. La quantità di interesse è la corrente netta uno dei terminali, $J_p + J_n$ e la sua dipendenza dai bias esterni e dall'illuminazione. Per questo motivo è indispensabile creare delle equazioni di trasporto che verranno risolte per n, p, ϕ . Si procede quindi combinando l'equazioni della corrente per un cristallo stabile con le equazioni di stato continuativo per ottenere una coppia di equazioni differenziali del secondo ordine risolvibili in n e p :

$$D_n \frac{d^2n}{dx^2} + \mu_n F \frac{dn}{dx} + \mu_n n \frac{dF}{dx} - U + G = 0 \quad (3.22)$$

$$D_p \frac{d^2p}{dx^2} + \mu_p F \frac{dp}{dx} + \mu_p p \frac{dF}{dx} - U + G = 0 \quad (3.23)$$

In cui G è solitamente una funzione della posizione mentre U generalmente dipende dalle densità dei portatori.

4

Giunzioni e separazione delle cariche

4.1 INTRODUZIONE

Negli scorsi capitoli sono stati discussi i temi della generazione e del trasporto della carica. Ci resta un solo passaggio del processo PV, la separazione della carica, l'unico un evento che richiede l'utilizzo di una forza che possa guidare il processo e, perché ciò accada, il pannello fotovoltaico deve possedere al suo interno un dispositivo in grado di generarla. Nel nostro caso, questa forza veicolante consiste nell'assorbimento della luce da parte del dispositivo, che porterà le cariche generate all'interno di un circuito esterno, separando quelle che sono le cariche negative da quelle positive. In un semiconduttore cristallino, una giunzione tra due materiali elettronicamente differenti fornisce una forza elettrostatica. Nella fotosintesi, dove la separazione della carica è allo stesso modo un requisito, gli elettroni sono guidati attraverso la membrana fotosintetica da differenze nell'energia libera degli accettori molecolari. In questo capitolo, discuteremo i vari tipi di giunzione usati in un dispositivo fotovoltaico, portando il focus sulle giunzioni p-n.

4.2 ORIGINE DELL'AZIONE FOTOVOLTAICA

La separazione delle cariche, avvenuta grazie alla luce, crea una fotocorrente (in cortocircuito) o una fototensione (a circuito aperto). L'azione fotovoltaica sorge dalla forza che veicola la separazione delle cariche. Ciò verrà analizzato

4.2. ORIGINE DELL'AZIONE FOTOVOLTAICA

in termini di contribuzione alla fotocorrente, J . Ora, dalle equazioni del capitolo 2 (2.21 e 2.22) sappiamo che:

$$J = J_n + J_p = \mu_n n \nabla E_{F_n} + \mu_p p \nabla E_{F_p} \quad (4.1)$$

Per definizione, per un semiconduttore in equilibrio, E_{F_n} e E_{F_p} sono uguali e costanti e $J = 0$ ovunque. Quindi, per ottenere l'azione fotovoltaica è necessario avere una situazione in cui la luce produce un gradiente energetico in almeno uno dei quasi Fermi levels. Ciò può accadere utilizzando le forme di drift-diffusion per J_n e J_p in cui

$$J_n = qD_n \nabla(n - n_0) + \mu_n(n - n_0)(qF - \nabla\chi - kt \nabla \log N_c) \quad (4.2)$$

$$J_p = -qD_p \nabla(p - p_0) + \mu_p(p - p_0)(qF - \nabla\chi - \nabla E_g + kt \nabla \log N_v) \quad (4.3)$$

dove n_0 e p_0 rappresentano le densità di portatori in equilibrio e abbiamo fatto uso del fatto che $J_n = J_p = 0$ in equilibrio. In entrambe le equazioni il primo termine rappresenta la diffusione mentre il secondo rappresenta la deriva sotto al campo elettrico netto, che è dato dai gradienti di composizione e dal campo elettrostatico. Sotto una fonte luminosa $n > n_0$ e $p > p_0$. Quindi, se un campo elettrico è diverso da zero, risulterà in una corrente netta di deriva. In alternativa, se non è presente un campo elettrico vi sarà solo corrente di diffusione. Un campo elettrico che esiste in equilibrio è chiamato campo intrinseco ed è dato da fattori compositivi. Questo campo elettrico è necessario alla la separazione delle cariche in quanto guida portatori p ed n in direzioni opposte. I gradienti di densità dei portatori derivano dai diversi gradienti del tasso di generazione o nella ricombinazione, ciò porta alla creazione di correnti di diffusioni, che possono essere generate in un ambiente in cui vengono selettivamente rimossi elettroni o lacune. Un esempio potrebbe essere un contatto che ha alta resistenza per le lacune e bassa per gli elettroni, come un pozzo elettronico, che guida una corrente diffusiva per gli elettroni. In un semiconduttore ci sono quattro casi principali in cui vi è separazione di carica:

- Gradiente nel livello di vuoto o nella funzione di lavoro → campo elettrostatico
- gradiente nell'affinità elettronica → campo effettivo
- gradiente nel band gap → campo effettivo
- gradiente nella densità di stati delle bande → campo effettivo

I primi tre sono sfruttati nei dispositivi fotovoltaici, i cambiamenti in questi tre punti possono essere ottenuti interfacciando due elementi diversi (*eterogiunzione*) o mediante cambiamenti graduali nella composizione di una lega. In ogni caso, i gli ambiti di uso disponibili attraverso variazioni di affinità elettronica o band gap sono abbastanza limitati, almeno nei semiconduttori cristallini. I cambiamenti nel livello di vuoto o nella funzione di lavoro possono anche essere ottenuti semplicemente variando il livello di drogaggio nel semiconduttore.

4.3 TIPI DI GIUNZIONE NEL FOTOVOLTAICO

4.3.1 GIUNZIONI SEMICONDUTTORE METALLO

Il modello di separazione della carica più semplice è quello della giunzione semiconduttore-metallo. Supponiamo di avere un semiconduttore di tipo n di funzione di lavoro metallica Φ_m , con $\Phi_m > \Phi_n$. Quando i due materiali sono isolati l'uno dall'altro, i livelli di Fermi sono indipendenti, ma quando essi vengono messi in contatto elettronico, i loro livelli si dovranno allineare, con una conseguente modifica del livello di vuoto di $(\Phi_m - \Phi_n)$ tra semiconduttore e metallo. Fisicamente questo è ottenuto con lo scambio di portatori di carica attraverso la giunzione. Gli elettroni scorrono dal semiconduttore al metallo lasciando uno strato di carica positiva fissa indietro, e una immagine di carica negativa sul metallo, fino a quando il gradiente di carica che viene costruita è sufficiente a prevenire altro scorrimento. A questo punto i due strati sono in equilibrio termico. L'energia al limite della banda di conduzione nel semiconduttore è più bassa di quella all'interfaccia del metallo, creando quindi un campo elettrico nella giunzione. La variazione di energia potenziale elettrostatica è rappresentata dal cambiamento in E_{vac} e dal suo gradiente. La differenza di potenziale è condivisa dai due materiali in relazione alle loro diverse permittività dielettriche. Dal fatto che i metalli sono molto meno abili a stoccare carica rispetto ai semiconduttori, virtualmente tutta la differenza di potenziale viene persa nel semiconduttore. In sintesi, la creazione di una giunzione di questo genere genera una separazione della carica all'interno dell'interfaccia tra i due materiali di differente funzione di lavoro, questa giunzione svilupperà un effetto fotovoltaico in quanto: Quando il semiconduttore è illuminato da fotoni di energia più grande di E_g lo strato di spazio generato tra le cariche causerà la separazione tra elettroni e lacune, queste ultime accumulate nel metallo, mentre

4.3. TIPI DI GIUNZIONE NEL FOTOVOLTAICO

i primi verranno stoccati nel semiconduttore. Il semiconduttore verrà quindi caricato negativamente e la differenza di potenziale tra la giunzione verrà ridotta. Il quasi Fermi level lontano dalla giunzione si innalzerà rispetto al suo valore al buio e andrà al di sopra del suo valore nel metallo, ciò creerà una differenza tra i livelli di Fermi nel semiconduttore e nel metallo, questa differenza si verrà chiamata *fotovoltaaggio*, ed è l'effetto chiave per la conversione di energia fotovoltaica. I limiti di una giunzione semiconduttore-metallo la bassa produzione di fotovoltaaggi, e quindi una più bassa efficienza rispetto a giunzioni di altro tipo.

4.3.2 GIUNZIONE P-N

La giunzione p-n è il classico modello di cella solare. Questo tipo di giunzione è creato mediante il drogaggio di differenti zone dello stesso semiconduttore in maniera differente, in modo da avere un'interfaccia tra la gli strati p e quelli n dello stesso materiale. Visto che la funzione di lavoro nel materiale di tipo p è più grande rispetto alla controparte n , il potenziale elettrostatico deve essere più piccolo nella regione n rispetto alla p , in modo da creare un campo elettrico alla giunzione, che guida elettroni fotogenerati verso la regione n e lacune verso la regione p . La regione di giunzione è vuotata sia di elettroni che di lacune, e presenta sempre una barriera ai majority carriers, e una resistenza molto bassa ai minority carriers. La *regione di svuotamento* guida così il raccoglimento dei minority carriers che sono fotogenerati attraverso gli strati p ed n e raggiungono la giunzione mediante diffusione. Il vantaggio della giunzione $p - n$ rispetto al modello descritto sopra è che non è richiesta alcuna interfaccia metallica (che solitamente presenta difetti/impurità) e la giunzione può essere creata cambiando il drogaggio di un singolo wafer di semiconduttore nel processo di creazione o dopo esso. Non è presente il layer di inversione, ovvero si può creare del bias verso la zona n o p senza popolare la regione di giunzione.

4.3.3 GIUNZIONE P-I-N

Una variazione dello schema $p - n$ è la giunzione $p - i - n$. La giunzione in questione è una giunzione $p - n$ in cui viene introdotto uno strato di semiconduttore non drogato tra la regione p ed n . La giunzione possiede stesso livello di Bias presente nella giunzione $p - n$ ma il campo elettrico si estende lungo una regione più ampia. Questo design è preferito nei materiali in cui la lunghezza

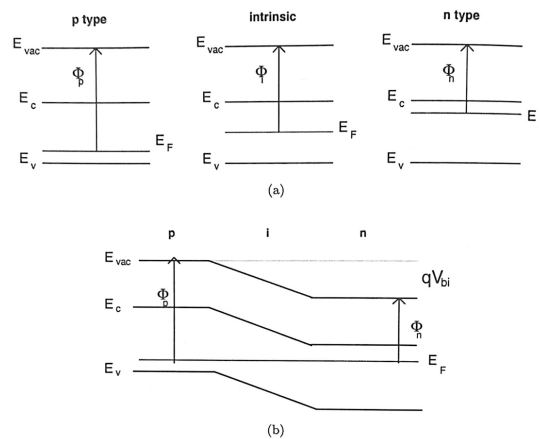


Figura 4.1: (a) Profilo del band gap di semiconduttori p,i,n in isolamento (b) profilo giunzione p-i-n in equilibrio

di diffusione dei minority carrier è più ridotta, e i carrier fotogenerati negli strati p ed n hanno poca probabilità di contribuire alla fotocorrente. I portatori fotogenerati nella regione i sono guidati attraverso i contatti dal campo elettrico e sopravvivono per una distanza maggiore rispetto a quelli nel materiale drogato. Alcuni svantaggi della giunzione $p - i - n$ sono che:

- la regione i ha più bassa conduttività rispetto ai layer drogati, e può introdurre una serie di resistenze.
- La probabilità di ricombinazione tra i layer i in zona attiva diretta, in cui la popolazione di elettroni e lacune diventa simile.
- delle impurità cariche possono causare l'azzeramento del campo elettrico all'interno della regione intrinseca.

4.3.4 ETEROGIUNZIONE P-N

Le giunzioni $p - n$ e $p - in - n$ preparate come prodotto di materiali con differente band gap e prendono il nome di *eterogiunzioni*, lo scopo di queste giunzioni è il miglioramento della raccolta dei portatori o una necessità per preservare le proprietà del drogaggio dei materiali presenti. Alla giunzione ci sarà una discontinuità nei livelli di conduzione e valenza a causa del cambiamento del band gap. Questo passaggio introduce campi effettivi tra elettroni e lacune che solitamente assiste il campo elettrostatico per un portatore e si oppone ad esso per l'altro. Nell'esempio in figura 4.2, l'eterogiunzione incrementa il campo che guida gli elettroni verso la zona n ma si oppone al campo delle lacune introducendo una barriera nella banda di valenza. Queste barriere sono

4.3. TIPI DI GIUNZIONE NEL FOTOVOLTAICO

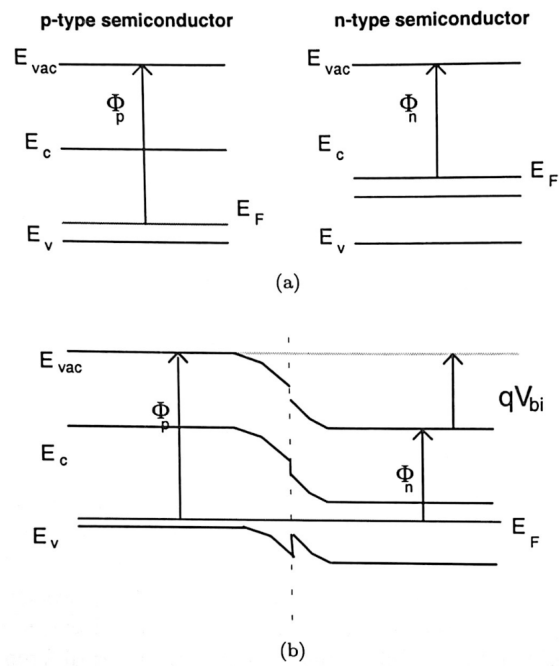


Figura 4.2: (a) Profilo a bande di un semiconduttore di tipo n (b) Profilo di un'eterogiunzione in equilibrio

comuni - anche se inevitabili - nelle eterogiunzioni, e possono portare ad una ricombinazione aumentata nella regione di giunzione.

5

Thin Film Photovoltaics

5.1 INTRODUZIONE

Nei precedenti capitoli è stata data una panoramica generale sul funzionamento della cella fotovoltaica, come essa sfrutta l'irradiazione della luce solare per la produzione di corrente, lo scopo della mia tesi è però quello di illustrare i principi di funzionamento delle tecnologie a film sottile, e analizzare il loro ruolo nel mondo dei dispositivi fotovoltaici.

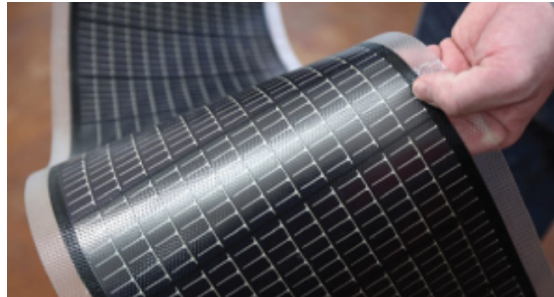


Figura 5.1: Pannello CIGS a substrato flessibile

5.1.1 DEFINIZIONE

Cosa si intende per tecnologia a film sottile? Nei precedenti capitoli vengono descritti i tre passaggi compiuti dal dispositivo fotovoltaico per produrre energia, ma non è mai stato messo in chiaro cosa si intende per tecnologia a film sottile. In estrema sintesi, un pannello viene considerato a pellicola sottile (come dice il nome stesso) in funzione dello spessore della sua zona attiva, che può variare dall'ordine dei nm all'ordine di qualche μm , al contrario dei pannelli fotovoltaici convenzionali la cui zona attiva è dell'ordine delle centinaia di μm . Questa definizione, però, nasconde un ambiente di sviluppo molto ampio, soprattutto

5.2. MATERIALI DI ASSORBIMENTO

perché quando si parla di thin film è molto più probabile che ci si riferisca a tutti i processi produttivi che portano alla costruzione della cella, piuttosto che alla pura e semplice dimensione del prodotto. Questa tecnologia viene considerata come la seconda generazione di PV, che vede un miglioramento significativo rispetto a quella precedente (basata su celle di cristalli di silicio) nei costi di produzione, in termini energetici, di processo e, ovviamente economici. In questo documento verranno analizzate due tecnologie di seconda generazione (*CIGS* e *CdTe*) ed una tecnologia emergente, la *CZTS*.

5.2 MATERIALI DI ASSORBIMENTO

5.2.1 CELLE MONOCRISTALLINE A-Si

Convenzionalmente, i materiali fotovoltaici utilizzano conduttori inorganici, in quanto permettono la formazione di giunzioni di separazione tra cariche e portatori. Le giunzioni in questione possono essere dello stesso materiale (come per il *Si*) oppure delle eterogiunzioni con altri materiali per raccogliere i portatori in eccesso quando la cella è esposta alla luce. Idealmente, il materiale assorbente di una cella solare efficiente dovrebbe essere un semiconduttore con un bandgap di $1 - 1.5eV$ con una assorbenza ottica di $(10^4 - 10^5 cm^{-1})$ nella regione di lunghezza d'onda di $(350 - 1000nm)$, un elevato prodotto quantico dei portatori eccitati, una buona capacità di diffusione e bassa velocità di ricombinazione. Dal punto di vista del processo di produzione e riproducibilità, i semiconduttori elementari forniscono un approccio semplice e diretto alla realizzazione del prodotto, infatti, il silicio (semiconduttore di più facile e largo utilizzo nel campo della microelettronica) è anche per il settore dei PV l'elemento dominante. L'utilizzo del *Si* nel campo delle pellicole sottili avviene nella sua forma amorfa *a - Si*, esso ha però un uso limitato nel settore PV per la sua alta densità di legami e la sua densità di stati di legame nel singolo atomo, che risultano in una immediata ricombinazione dei portatori eccitati dalla luce e condizionano il livello di Fermi. L'*a - Si* è quindi utilizzato in combinazione con l'*H* che aiuta nel controllo dei legami molecolari e migliora le proprietà di assorbimento rendendo la lega un materiale assorbente più adatto all'utilizzo nei thin film PV. Questa lega risulta di facile utilizzo nel processo di drogaggio, e permette una produzione di giunzioni poco costosa e ha un altro coefficiente di assorbimento molto alto nel range di lunghezza d'onda d'interesse.

5.2.2 CELLE POLICRISTALLINE COMPOSITE

Alternative all'utilizzo del silicio coinvolgono l'utilizzo di leghe composite come $GaAs, InP$ e loro derivati del $III - V$ gruppo, che molto spesso possono creare una fotogenerazione a bandgap diretto. Le leghe del $III - V$ gruppo hanno però una spesa di produzione intrinseca troppo alta, in quanto i precursori del materiale necessari ai processi di deposizione e i sistemi di deposizione stessi sono di difficile produzione. Molto più attraenti al mercato sono i composti del $II - VI$ gruppo come $CdTe$ o varianti come $CuInSe_2$. Questi materiali sono caratterizzati da una bassa velocità di ricombinazione per i portatori in eccesso e consentono alla cella di avere intrinsecamente un'alta efficienza anche se il materiale è policristallino e ha uno spessore dell'ordine di qualche μm . Una proprietà cardine di questi materiali è l'accurata regolazione del band gap, ad esempio, si può rimpiazzare l'atomo di Se all'interno di una cella $CuInSe_2$ con uno di S per ottenere una cella a band gap più elevato. Questa proprietà consente da sola di costruire all'interno di una stessa cella dei diversi gradienti di band gap che possano aiutare il raccoglimento di portatori in eccesso e, finalmente, può introdurre allo sviluppo di celle solari a giunzioni multiple.

5.2.3 CELLE DI MATERIALE ORGANICO

Un'interessante alternativa è quella dei semiconduttori organici che combina delle interessanti proprietà optoelettroniche alle eccellenti proprietà meccaniche dei polimeri e dei materiali plastici. Nei semiconduttori organici, l'assorbimento dei fotoni porta alla creazione di coppie elettrone-lacuna legate tra loro, con un'energia di legame di $0.5 eV$ piuttosto che singole cariche libere. Queste coppie, chiamate eccitoni trasportano energia ma non carica netta e devono diffondere in siti di dissociazione dove le loro cariche possono essere separate verso i contatti. Nella maggior parte dei semiconduttori organici la luce incidente è assorbita in quanto i semiconduttori polimerici hanno band gap più alto di $2.0 eV$. Un'altra caratteristica di questi materiali è lo spessore (ancora più basso rispetto alle pellicole sottili di seconda generazione), che molto spesso risulta inferiore ai cento nm . Più importante è inoltre il fatto che i semiconduttori organici possono essere processati da soluzioni a temperatura ambiente utilizzando dei metodi di deposizione meno costosi, con la risultante riduzione di prezzo del prodotto finito. Anche se l'efficienza di questi materiali al giorno d'oggi è molto bassa,

5.2. MATERIALI DI ASSORBIMENTO

essi possono essere investiti in applicazioni per dispositivi ad energia solare a basso consumo elettrico.

6

Thin film PV: CIGS

6.1 INTRODUZIONE

L'evoluzione delle celle a calcopiritiche, in particolare delle tecnologie CIGS (*Copper, Indium, Gallium, Selenium*) comincia nel 1976, dopo la creazione della prima cella fotovoltaica basata su questi materiali. Una struttura primaria con un substrato di vetro soda-calcico e uno di mobildeno che garantiva un'efficienza del 4.5%, un valore relativamente basso, che faceva però trasparire tutto il potenziale di questa lega innovativa, che già nelle prime sperimentazioni riusciva a garantire un passaggio di luce incidente nell'ordine del 75% per un layer molto più sottile (di $4.04 \mu m$) rispetto alle controparti di silicio cristallino di prima generazione (con spessori che si aggirano attorno ai $170 - 200 \mu m$). Questo materiale ha avuto una crescita esponenziale in termini di efficienza e di commercializzazione, ed è ancora oggi in continua evoluzione, grazie a costi di produzione relativamente bassi e processi produttivi ad alta efficienza. Lo sviluppo di questa tecnologia ha fatto molti passi in avanti in termini di efficienza, come riportato in fig x, arrivando a raggiungere, al giorno d'oggi, una efficienza che si aggira

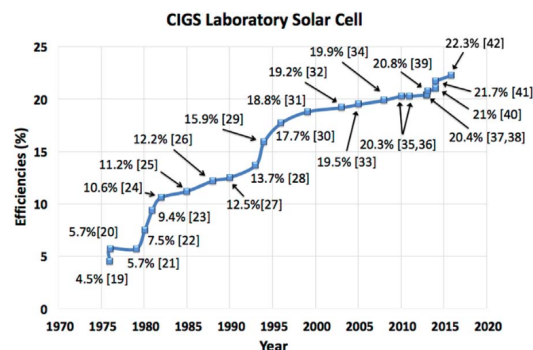


Figura 6.1: Andamento dell'efficienza CIGS negli anni

6.2. REALIZZAZIONE DELLE CELLE CIGS

attorno al 22%, oltre 5 volte maggiore rispetto ai primi studi di questo prodotto

6.2 REALIZZAZIONE DELLE CELLE CIGS

La produzione di celle CIGS consiste nel deposito di un numero di pellicole su un substrato rigido o flessibile. Il primo strato, solitamente realizzato in molibdeno serve come back-contact non trasparente alla luce e viene coperto dalla reale pellicola calcopiritica. Questa pellicola è di tipo p ed assorbe la maggior parte della luce e genera la fotocorrente (chiamata per questo assorbitore). L'eterogiunzione è quindi formata dal deposito di un sottilissimo buffer di tipo n (solitamente CdS) ed un contatto di fronte trasparente, sempre di tipo n (solitamente ZnO drogato in grosse quantità). Film sottili con proprietà che possono essere utilizzate per applicazioni fotovoltaiche sono realizzati mediante una moltitudine di processi, che possono essere racchiusi in due categorie :

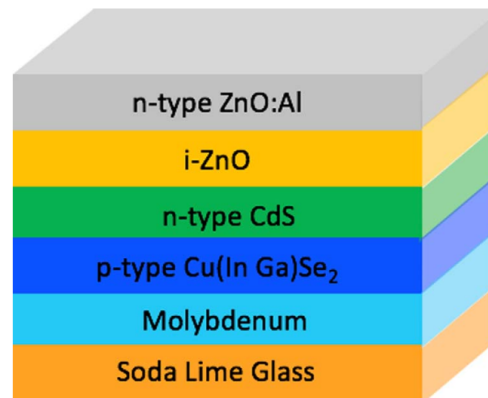


Figura 6.2: Struttura di una cella CIGS

- Multisource evaporation: Processo in cui gli elementi costitutivi della cella fotovoltaica vengono fatti evaporare su un substrato riscaldato in una camera a pressione vicina al vuoto. Questa pressione permette la formazione di una nube di vapore che attraversa la camera e colpisce il substrato, creando così un rivestimento su quest'ultimo. Questa tecnica permette di creare una serie di rivestimenti successivi sul substrato, ognuno del materiale desiderato, e permette quindi la creazione di uno schema produttivo abbastanza rigido e controllato.
- Processi sequenziali: I processi sequenziali a due step sono una valida alternativa, essi consistono nel deposito di un precursore metallico mediante sputtering (in cui il materiale di rivestimento viene letteralmente spruzzato sul precursore). Il materiale rivestito viene quindi esposto ad una atmosfera contenente calcogenoidi ad elevate temperature (solitamente zolfo e selenio). Questo metodo è particolarmente adatto alla produzione, in quanto è un processo facilmente riproducibile e uniforme per quanto riguarda lo spessore delle singole pellicole. Il limite di questo processo è la degradazione dei macchinari di produzione, costantemente esposti a materiale corrosivo che può danneggiare le linee produttive.

Entrambi i processi hanno le loro peculiarità, se il primo permette di raggiungere efficienze del materiale abbastanza elevate, il secondo può essere utilizzato in maniera estensiva, in quanto risulta più economico in termini di produzione.

6.3 EFFICIENZA E PERFORMANCE

In questa sezione verrà analizzato il caso di un dispositivo CIGS a singola giunzione, questo tipo di cella possiede la più alta efficienza di conversione per quanto riguarda le tecnologie thin film (>20%), ma c'è ancora molto spazio per dei miglioramenti. Queste celle sono tipicamente fatte di leghe CIGS a basso contenuto di Ga con band gap di valore pari a circa 1.15 eV . I fattori di efficienza di conversione che vengono analizzati sono stati evidenziati nel capitolo 1, essi sono rappresentati da efficienza di conversione spettrale (rispetto al limite teorico SQ), efficienza ottica, efficienza elettrica e fill factor, vengono misurati sotto standard test condition (spettro ad AM 1.5, irraggiamento 1000 W/m^2 e temperatura di 25C). L'efficienza è data dal prodotto di tre fattori $\eta_{SQ}, \eta_{ottica}, \eta_{elettrica}$ in cui:

- η_{SQ} detta anche efficienza di conversione spettrale. Essa è la capacità del materiale di produrre una coppia elettrone-lacuna in relazione al band gap.
- η_{ottica} è l'efficienza ottica, ovvero il rapporto tra la corrente fotogenerata dalla cella e suo il limite teorico.
- $\eta_{elettrica}$ ovvero efficienza elettrica è il rapporto tra la tensione generata a circuito aperto dalla cella e quella ideale, relazionata al fill factor.

6.3. EFFICIENZA E PERFORMANCE

6.3.1 EFFICIENZA DI CONVERSIONE SPETTRALE

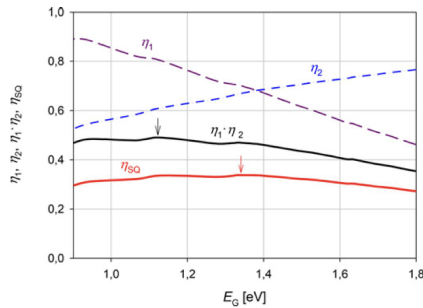


Figura 6.3: Efficienza di conversione η_1 , η_2 e limite SQ di efficienza come funzione del bandgap in una cella a singola giunzione

L'efficienza spettrale delle CIGS a singola giunzione sotto condizioni di test standard vedono una massima resa del 33.8% per un band gap $E_G = 1.34\text{eV}$, il range di band gap che eccede il 33% di efficienza è però più ampio, e va da 1.10 ad 1.44eV mentre per valori superiori al 30% vi è un range tra 0.91 e 1.65eV .

6.3.2 EFFICIENZA OTTICA

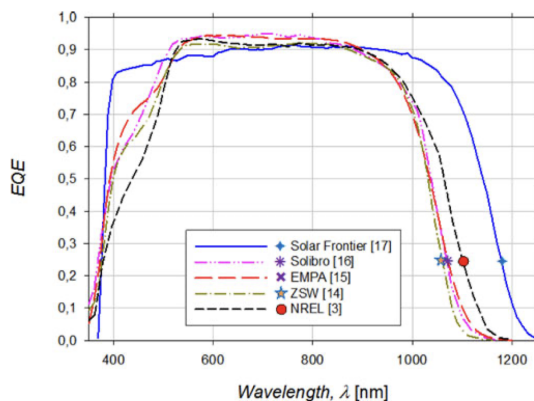


Figura 6.4: EQE in relazione alla lunghezza d'onda per la cella CIGS

L'efficienza ottica, assieme all'efficienza di raccoglimento della carica determinano un altro fattore di misura fondamentale per l'efficienza complessiva del dispositivo. Questo fattore prende il nome di Efficienza quantica esterna (EQE), che è solitamente misurato in un piccolo punto della zona attiva e non prende in esame fattori come ombreggiatura o zone inattive del pannello. L'EQE è in figura 6 e viene usato per determinare il bandgap

effettivo negli assorbitori CIGS, ed, in modo altrettanto importante il gradiente di assorbimento e la differenza tra le celle dei vari produttori. Il più grande miglioramento nel band gap viene dato dai layer di buffering che incrementa l'efficienza nel range delle lunghezze d'onda al di sotto dei 500nm . In ogni caso, molti miglioramenti sono stati notati con l'aggiornamento dei sistemi antiriflesso, che hanno portato un incremento del range di band gap in cui l'efficienza è rilevante e lasciano spazio per ulteriori miglioramenti.

6.3.3 EFFICIENZA ELETTRICA

Generalmente la tensione a circuito aperto cresce con l'aumentare del band gap dell'assorbitore, essa viene messa in relazione alla tensione a circuito aperto ideale e al fill factor normalizzato della cella in questione, rivelando un range molto largo all'interno delle differenti tecnologie. Per quanto riguarda la tecnologia CIGS l'efficienza elettrica si aggira attorno al 70 – 80% quando il fill factor è a 0.8. Efficienze superiori al 75% sono state raggiunte in molti laboratori per un band gap che si aggira attorno a 1.15 eV, questo parametro, se pur molto alto, non raggiunge mai il 100% in quanto vi sono delle perdite ottiche che lo attenuano.

6.3.4 COMPLESSIVAMENTE:

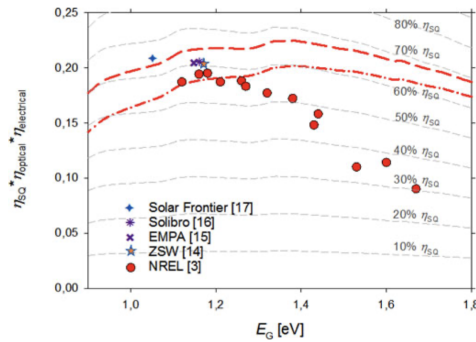
La resa complessiva del modulo fotovoltaico, riportata in tabella, per cui l'efficienza in condizioni di test standard risulta molto spesso di poco superiore al 20%, le celle CIGS inoltre ad oggi raggiungono il 65% di resa rispetto al limite SQ teorico. Per gli sviluppi futuri si punta al guadagno di un altro punto percentuale sotto STC per band gaps al di sopra di 1.1 eV e con punte che si aggirano attorno a 22.4% alla soglia di 1.34 eV.

VALUES OF EFFICIENCY SUBCATEGORIES AND CATEGORIES AND THE OVERALL CONVERSION EFFICIENCY UNDER STC FOR THE RECORD CIGS AND c-SI SOLAR CELLS

	CIGS [ZSW]	CIGS [EMPA]	CIGS [Solibro]	CIGS [SolarFr.]	e-Si [UNSW]	HIT [Panaso.]
E_G [eV]	1.17	1.15	1.16	1.05	1.12	1.12
η_{SQ}	0.336	0.336	0.336	0.320	0.335	0.335
$\eta_{optical}$	0.854	0.827	0.842	0.874	0.975	0.955
$\eta_{electrical}$	0.708	0.733	0.725	0.747	0.764	0.800
η_{SQ}	0.336	0.336	0.336	0.320	0.335	0.335
$\eta_{opt} \cdot \eta_{elec}$	0.605	0.606	0.610	0.653	0.745	0.763
η_{STC}	0.203	0.204	0.205	0.209	0.250	0.256

Uncertainty in η_{STC} is typically 0.5%.
 *Solibro Research recently improved their record CIGS cell (measured by ISE Callab $\eta_{STC} = 0.210$ for $E_G = 1.12$ eV), but at the time of paper revision, it is not published yet and will likely appear in the next version (V45) of the Efficiency Tables in *Progress in Photovoltaics* journal.

(a) Tabella di Efficienza e band gap dei modelli CIGS in commercio



(b) Grafico relativo alla tabella 6.1

Come si può notare dalle figura, la cella raggiunge un'efficienza più elevata in un band gap che si aggira tra gli 1.1 e 1.3 eV, ulteriori miglioramenti nell'assorbimento potranno essere ottenute con nuove tecnologie di rivestimento della cella, che permettano l'assorbimento di una quantità di fotoni più elevata,

6.4. SALUTE E IMPATTO AMBIENTALE

Methods	Extraction agents	Extraction conditions	Extraction efficiency
Oxidative roasting	Air	$T, 800^{\circ}\text{C}; t, 1 \text{ h}$	$\text{SeO}_2 > 99\%$
Chlorinated Roasting	NH_4Cl	Gallium recovery: $T, 240^{\circ}\text{C}; t > 6 \text{ h}; \text{NH}_4\text{Cl}$ addition (mol/mol), 9; gas flow, 400 mL/min	Ga, 97.2%
		Indium recovery: $T, 360^{\circ}\text{C}; t > 6 \text{ h}; \text{NH}_4\text{Cl}$ addition (mol/mol), 13.5; gas flow, 200 mL/min	In: 93.6%
Enhanced leaching	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	$T, 140^{\circ}\text{C}; 0.15 \text{ g CIGS powder, 30 mL of 3 mol/L sulfuric acid, 1 mL of 1 mol/L H}_2\text{O}_2$ for 4 h	Leaching rate: In/Ga/Cu > 99%
	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$	$C, 5 \text{ mol/L}; T, 40^{\circ}\text{C}; \text{S/L, 5 g/L}; t, 1.5 \text{ h}; C(\text{H}_2\text{O}_2), 5\text{vol}\%$	Leaching rate: $\text{Cu/In/Ga/SeO}_3^{2-} > 99\%$
	HNO_3	$C, 3.2 \text{ mol/L}; T, 90^{\circ}\text{C}; \text{S/L, 1:9 g/mL}; t, 3.5 \text{ h}$	Leaching rate: Cu, 98.74%; In, 95.55%; Ga, 60.22%; Se, 3.18%

Tabella 6.1: Estrazione dei materiali al termine dell' LCA

che possono agire lasciando inalterato il band gap, e quindi evitando eventuali perdite di energia.

6.4 SALUTE E IMPATTO AMBIENTALE

Lo studio dell'impatto che questa tecnologia ha sull'ambiente viene effettuato considerando il ciclo di vita del dispositivo (Life cycle assessment), dalla produzione al riciclo. Un'analisi approfondita si può ottenere studiando quelli che sono i singoli elementi che creano la cella. Componenti come il Cadmio, e i suoi composti sono stati aggiunti nel 2019 alla lista dei materiali più tossici e inquinanti nell'acqua e devono essere trattati con cura. Elementi metallici come il Selenio introdotto nello sputtering o nella co-evaporazione possono essere causa di avvelenamento mentre materiali come Indio e Gallio sono relativamente meno tossici, ma comunque possono intaccare la salute dell'uomo. Un fattore critico che deve essere affrontato è il riciclo delle componenti della cella, che, avendo una struttura a strati, si vede protagonista di numerosi processi di separazione in cui i diversi materiali vanno isolati e smaltiti. Ciò rappresenta la più ampia sfida in questo momento, in quanto il riciclo su grande scala del prodotto non è ancora stato effettuato, in quanto la maggior parte dei pannelli in commercio deve ancora esaurire il suo ciclo di vita, che durerà ancora circa 20 anni.

Gli studi di laboratorio (riportati in tabella) però, denotano che più del 90% dei metalli è stato recuperato, componenti come Selenio e Gallio sono stati quasi interamente reintegrati, e danno uno sguardo molto positivo sulla sostenibilità

del materiale, che ad oggi risulta il secondo materiale con meno impatto ambientale in termini di energia spesa per la produzione e lo smaltimento, dopo il CdTe che verrà esaminato nel prossimo capitolo.



Thin film PV: CdTe

7.1 INTRODUZIONE

Lo sviluppo di celle a film sottile basate sul Tellururo di Cadmio (*CdTe*) ha avuto uno sviluppo vincente dalla sua introduzione del 1972, questa versione, creata da Bonnet e Rabenhorst, garantiva un'efficienza del 6%, ben lontana dalle punte del 16.7% ottenute dai ricercatori NREL nel 2002.

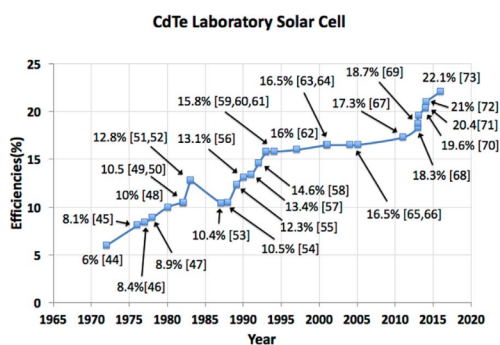


Figura 7.1: Andamento dell'efficienza della tecnologia CdTe nel tempo

Il CdTe, come il CIGS è un materiale a band gap diretto con un largo coefficiente di assorbimento ed è un materiale stabile che può essere prodotto su vasta scala mediante una moltitudine di processi. La sua diffusione interessa compagnie molto rilevanti come Kodak e Ametek, molto inclini a promuovere lo sviluppo di questa tecnologia negli anni 80, sviluppando di per se dispositivi che all'epoca raggiunsero in nemmeno un decennio punte del 10.5% di efficienza.

Ad oggi questo prodotto può vantare efficienze molto simili a quelle della tecnologia discussa nel capitolo precedente, e inoltre la sua produzione possiede importantissimi primati, tra i quali quello di essere il processo di creazione con la più bassa impronta ecologica, il minor consumo d'acqua e il tempo di ritorno energetico

rispetto alle altre tecnologie di consumo.

7.2 REALIZZAZIONE DELLE CELLE CdTe

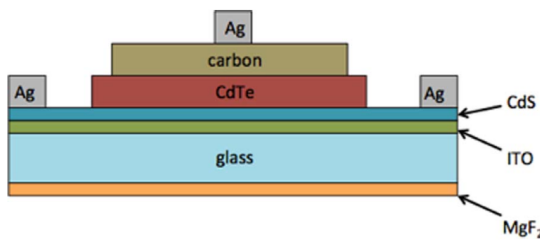


Figura 7.2: Schema trasversale di una cella CdTe/CdS

Sublimazione a spazio chiuso Al giorno d'oggi, le due più grandi aziende produttrici di celle CdTe, Antec e First Solar, utilizzano un metodo di sublimazione per il deposito dell'assorbitore. Antec usa la Close spaced sublimation (CSS) per depositare un layer di $0.1 - 0.2\mu\text{m}$ e un layer di

$5 - 10\mu\text{m}$ di CdTe in maniera sequenziale. Con questa tecnica, la fonte e il substrato sono posizionati ad una breve distanza l'uno dall'altro (qualche mm) in condizioni di vuoto, essi vengono successivamente riscaldati ad alte temperature (circa 500C), con la source a temperatura lievemente più elevata rispetto al substrato. Come source si può utilizzare il composto CdTe nella forma di tavola pressata o come granulato o polvere per l'estrusione. La forza attuante alla deposizione è la differenza di temperatura fonte-substrato e l'energia superficiale del substrato che dipende dalla sua composizione, e dalla sua morfologia cristallina. In figura viene dato un modello di CSS, che può essere utilizzato per layer CdS e CdTe.

Deposizione a vuoto Rientrano in questa categoria quattro differenti tecniche di deposito che sono:

- Evaporazione e impilamento di layer elementari: Con questa tecnica, che prevede il convenzionale deposito tramite evaporazione a vuoto sono stati raggiunti da un gruppo del Delaware dispositivi di efficienza superiore al 10%, la modalità è molto semplice, strati diversi di Cd e Te vengono depositati in successione e cotti insieme per formare un'unica molecola.
- Atomic layer deposition: Gli strati con atomi di Cd e Te singoli vengono depositati cambiando periodicamente vapore tra i due assieme ad un gas inerte. Questa tecnica garantisce il controllo della regione di miscela tra i livelli CdS e CdTe e ha portato alla creazione di celle con resa di $\eta = 14\%$
- Metal organic chemical vapor deposition: Una tecnica in cui i precursori della fase di gas del CdTe sono composti metallici e organici (Cadmio dimetilico ad esempio) entrambi i gas vengono simultaneamente applicati al substrato e vengono controllati da temperatura, flusso e concentrazione.

- **Sputtering:** Come per le tecnologie CIGS questa tecnica è usata per la produzione su larga scala, in cui il materiale viene spruzzato direttamente sul substrato.

Deposizione non a vuoto Il deposito può essere inoltre effettuato in condizioni standard di pressione, modificando altri parametri:

- **Elettrodeposizione:** Questa tecnica è stata sviluppata dalla BP solar e prevede che il deposito di CdS e CdTe avvenga a basse temperature, e venga applicato un trattamento termico al di sopra dei 400C al substrato.
- **Solution spray:** I precursori di Te e Cd vengono spruzzati in una soluzione acquosa al di sopra di un substrato riscaldato. Il composto si forma direttamente sul substrato e i residui volatilizzano. Questa tecnica ha portato ad efficienze del 12.7%.
- **Screen printing e sintering:** L'utilizzo di polvere di CdS (o Cd Te) viene stampata e lasciata seccare. I substrati vengono sinterizzati ad alta temperatura in un ambiente ricco di Azoto. I film ottenuti sono dell'ordine dei 10 – 30 μ m e garantiscono un'efficienza del 12%.

7.3 EFFICIENZA E PERFORMANCE

Nelle ultime decadi gli studi sulle celle CdTe hanno permesso di creare celle con efficienza che eccede il 16%. Questo ovviamente non può competere con l'efficienza del silicio, largamente superiore al 20%. Per migliorare l'efficienza alcune limitazioni devono essere superate, tra cui i limiti fisici del CdS, che non permettono alle onde di lunghezza inferiore ai 510 nm (che corrisponde al band gap del CdS) di raggiungere lo strato di assorbimento. Il problema più rilevante è che il CdS ha un fattore di raccolta molto basso, e la maggior parte dei portatori di carica che vengono generati vengono subito sprecati in un processo ricombinativo. Una semplice soluzione è quella di ridurre lo strato di CdS, ma ciò porta ad un rapido degrado della cella a tensione di lavoro. L'introduzione di layer trasparenti ad alta resistenza riduce la degradazione del voltaggio operativo, e migliora la ricombinazione superficiale nell'interfaccia CdS/TCO, permettendo al dispositivo di sopportare trattamenti ad alte temperature e aumenta il band gap dello strato di interfaccia (solitamente viene usato uno strato di SnO₂ o ZnO. L'introduzione di questo strato crea un altro

7.3. EFFICIENZA E PERFORMANCE

problema, ovvero la formazione di micro giunzioni tra il buffer di SnO_2 e CdTe a bassa resa, ciò viene ovviato con l'introduzione di un altro strato di ossido di Magnesio e zinco, che migliora le prestazioni in range di frequenze più alti, come vediamo in figura. Essa ci mostra come l'EQE venga influenzato dalla variazione dello spessore di CdS, la curva rossa ha uno strato di CdS di spessore attorno ai 150 nm , mentre quella arancione meno della metà, circa 60 nm . Dal paragone tra la curva blu e quella arancione possiamo osservare il cambiamento introdotto dalla sostituzione del layer di buffer. La bassa efficienza che si vede nella curva rossa per il range di lunghezze d'onda sotto 510 nm è data dalle perdite e dalle ricombinazioni nel window layer, causate dai difetti tra il TCO e il CdS.

Molto probabile (come mostra la curva arancione) il fatto che, con la riduzione di CdS, i fotoni ad alte frequenze riescano a penetrare lo strato di assorbimento e generare fotocorrente, ma la forma della curva, caratterizzata da picchi e ventri indica la presenza di riflessione ottica sulla superficie e un piccolo assorbimento nello strato di ossido o nel vetro. L'utilizzo di MZO nel buffer permette di allineare le bande

di energia tra il buffer e lo strato di CdS e ridurre gli effetti parassiti, altrettanto importante è il suo contributo al miglioramento della tensione V_{OC} , il FF e l'efficienza generale del dispositivo. L'introduzione di questo layer ha portato già nel 2002 a raggiungere un'efficienza del 19.2%. Un altro problema è dato dalla diffusione del rame all'interno del reticolo cristallino. Durante il deposito, il rame forma dei legami col CdTe che assicura un buon contatto ohmico. Con il riscaldamento del dispositivo durante la normale operazione viene a crearsi una reazione chimica che trasforma il Cu_2Te in CuTe con il rilascio di atomi di rame. Ciò porta alla degradazione del contatto ohmico e gli atomi liberi di rame diffondono nel CdTe. Questo effetto, a lungo andare porta all'aumento della resistività del materiale, che compromette l'efficienza. Per ovviare a questo problema sono state proposte alternative, come l'introduzione di un altro

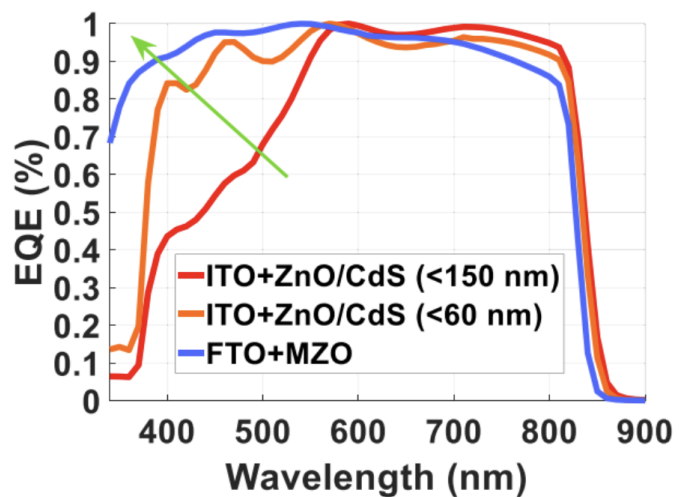


Figura 7.3: EQE delle celle con diversi layer di buffering.

buffer di $ZnTe : Cu$, che riduce la diffusione di rame e crea un contatto più stabile, oppure, negli ultimi anni, si è sperimentato l'uso di drogaggi di tipo p che permettono di superare la bassa solubilità del rame, con un'effettiva crescita dei livelli di drogaggio del CdTe. L'unione di questi processi ha permesso di ottenere un'ottima resa del materiale, con risultati che arrivano al 20% di efficienza da parte di G.E. e, più importante 22.1% da parte di First Solar (2016).

7.4 SALUTE E IMPATTO AMBIENTALE

Per quanto riguarda l'utilizzo dei materiali di costruzione dei pannelli sono stati sollevati dei dubbi molto rilevanti, in quanto il cadmio è uno dei 126 agenti più inquinanti secondo l'EPA e, allo stesso modo il tellurio è un prodotto potenzialmente tossico. Questo materiale è però oggetto di molti studi durante il suo ciclo di vita, e molti di questi suggeriscono che il CdTe ha dei vantaggi in tutte le categorie ambientali(ad esempio l'impronta ecologica, l'uso di energia per produrre il materiale, il potenziale riscaldamento globale etc). I pannelli, per come vengono prodotti, incapsulano in maniera efficiente Cd e Te, che sono prodotti come prodotti secondari dal raffinamento di Cu e Zn e chiusi ermeticamente tra lastre di vetro, in modo da ridurre l'impatto ambientale e i pericoli dati dall'esposizione del materiale all'ambiente. Una valutazione dei processi produttivi all'azienda First Solar rivela il rilascio ambientale di basse quantità di Cadmio e rare esposizioni dei lavoratori al materiale durante le operazioni di routine, molto al di sotto dei limiti previsti dalla legge. Risultati molto vari si ottengono dalla rottura del pannello, a causa della natura dell'imprevisto, una valutazione più specifica ci spiega che gli eventi col maggior rilascio di Cd nell'ambiente avvengono dopo incendi, con un potenziale rischio cancerogeno, rischio che secondo gli studi è rilevante, ma che è presente anche in molti altri materiali come legno, vernice, fibre sintetiche, e molti materiali organici soggetti a combustione incompleta. Questi materiali, pur avendo la stessa classificazione di rischio del CdTe sono largamente usati per le costruzioni e sono socialmente accettati. Un punto di forza di questa tecnologia è la possibilità di separazione e riciclo dei materiali, un pannello PV di questo tipo subisce un trattamento in due passaggi al termine della sua vita : disassemblamento meccanico e processo chimico dei materiali compositivi, che suggerisce un potenziale recupero del 99.99% del cadmio presente nei pannelli.



Thin film PV: CZTS

8.1 INTRODUZIONE

Le tecnologie fotovoltaiche a film sottile come quelle descritte nei capitoli precedenti arrivarono alla fase di commercializzazione e produzione su larga scala con efficienze inferiori o pari al 19%, ancora in via di sviluppo. Ciò però non è arrivato senza dei rischi, sia per la tossicità intrinseca dei materiali (abbiamo già parlato del Cadmio ad esempio) sia anche riguardo alla reperibilità degli stessi. La sfida che si pone questa tecnologia è quella di poter fornire un'azione fotovoltaica basandosi su materiali assorbitori abbondanti in natura (CZTS sta per *Copper Zinc Tin Sulfide*), abbastanza economici e di per se non tossici, che abbiano una struttura simile a quella dei materiali calcopiritici. Il laboratorio dell'università di Shinshu fu pioniere nel 1988 per quanto riguarda lo sviluppo di questa tecnologia e dimostrò come il materiale in esame possiede una struttura a band gap diretto e un band gap di 1.45 eV e un coefficiente di assorbimento di 10^4 cm^{-1} che è una caratteristica ottimale per l'azione fotovoltaica. Lo sviluppo di questo materiale avvenne però due decenni dopo,

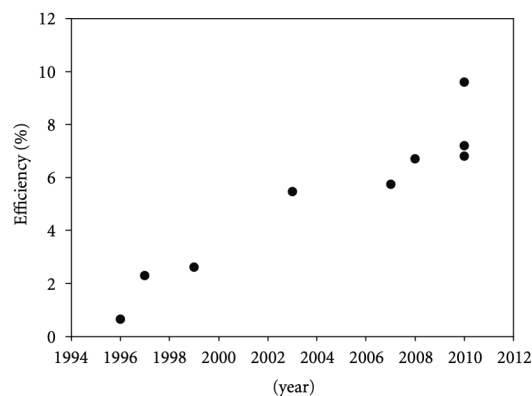


Figura 8.1: Evoluzione dell'efficienza di conversione di una cella CZTS

8.2. FABBRICAZIONE DELLE CELLE CZTS

con la realizzazione nel 2008 di dispositivi con efficienza pari al 6.7%, ancora molto bassa, ma dava le basi solide per future prospettive. Ad oggi i dispositivi hanno una resa che sfiora il 10% di efficienza e continuano ad essere studiati e migliorati per fornire una valida alternativa al mercato dei thin film tradizionali.

8.2 FABBRICAZIONE DELLE CELLE CZTS

La struttura convenzionale di una cella solare CZTS è un adattamento di quello della cella CIGS. Come per il CIGS il substrato preferito è il vetro soda-calcico grazie ai suoi bassi costi di produzione e, in maniera più importante, agisce come fonte di sodio che diffonde nello strato assorbitore e migliora le caratteristiche opto-elettriche e strutturali attraverso un meccanismo di drogaggio. Come per il CIGS vi è un substrato di molibdeno come back contact, che permette alla cella di resistere alle alte temperature di processo e fornisce un contatto stabile dal punto di vista elettrochimico.

IL CdS invece viene utilizzato per l'eterogiunzione di tipo n assieme al CZTS che è la sua controparte di tipo p . Il substrato di ossido conduttore (TCO) ha invece il compito di trasmettere i fotoni nella cella e guidare la corrente elettrica dall'assorbitore per essere raccolta dalla griglia di contatti di superficie. Il substrato principale della cella in questione è il SLG, la cui spontanea diffusione nel layer di assorbimento riesce a migliorare le proprietà dello stesso, vedono una ulteriore crescita grazie al drogaggio di sali di sodio durante il processo di sintesi del substrato. I processi produttivi del layer principale di CZTS sono molteplici e possono passare sotto a due categorie principali:

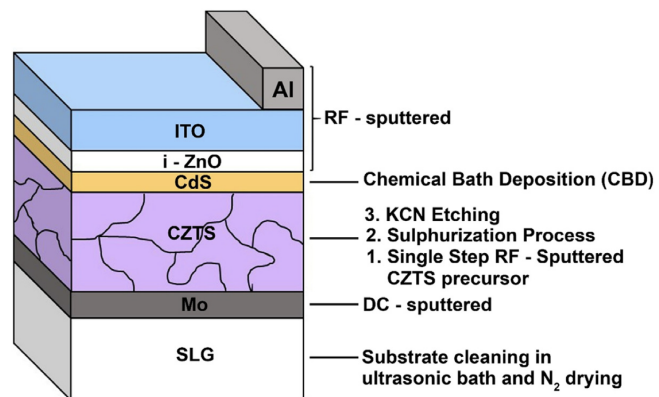


Figura 8.2: Composizione cella CZTS

- Deposizione non a vuoto, che conta una serie di processi tra cui la pirolisi, l'elettrodeposizione, e la deposizione a bagno chimico.
- Deposizione a vuoto, con sputtering, evaporazione termica, deposito a pulsazione laser.

Questi tipi di deposito del layer di assorbimento seguono le orme di quelli delle tecnologie precedenti, e portano alla fabbricazione di un layer conduttivo di tipo p con band gap che si aggira attorno agli $1.4 - 1.5 \text{ eV}$. Dal punto di vista produttivo, un sistema di sputtering ha generalmente un costo di produzione più alto a causa della ridondanza con cui devono essere effettuati i processi di deposito, ma dall'altra parte garantisce i sistemi con la migliore efficienza. Il layer di buffering invece è prodotto mediante bagno chimico, un processo più economico e meno impegnativo dello sputtering, che richiede temperature ambientali generalmente poco elevate (dell'ordine dei $60-70\text{C}$) per 20-30 minuti. La fabbricazione termina con il deposito di un layer ad alta resistenza di ossido di zinco, di ossido conduttore e del front contact, tutti i substrati vengono così condensati assieme e garantiscono uno spessore della cella dell'ordine di $1-2 \mu\text{m}$.

8.3 EFFICIENZA E PRESTAZIONI

Negli ultimi due capitoli abbiamo visto che l'efficienza di conversione di potenza è uno dei caratteri fondamentali per quanto riguarda la produzione, l'utilizzo e, ovviamente, la commercializzazione di una determinata tecnologia. Abbiamo anche però introdotto questo prodotto come una valida alternativa alle precedenti, anche se garantisce delle performance ben al di sotto delle concorrenti, al giorno d'oggi vediamo come la PCE delle tecnologie CZTS sia $\sim 12\%$, molto inferiore rispetto al $\sim 22\%$ di CIGS e CdTe, tuttavia le applicazioni che questo materiale fornisce e la sua non tossicità lo rendono un prodotto di studio molto interessante. La sfida più difficile per quanto riguarda l'incremento dell'efficienza di questo materiale è la scelta di un altro elemento che possa completare la separazione nell'eterogiunzione in modo da produrre una alta PCE e allo stesso tempo possedere un band gap bilanciato. Il limite stesso di questa tecnologia è dato dalla scelta di un materiale non tossico che possa garantire un substrato di tipo n che possa interfacciarsi con il CZTS, il buffer con la più alta efficienza è in questo momento il CdS, (presente anche nelle CIGS e CdTe) che garantisce un'efficienza del 10% ma che è anche un composto tossico, che va contro gli scopi per cui questa tecnologia è stata creata.

8.3. EFFICIENZA E PRESTAZIONI

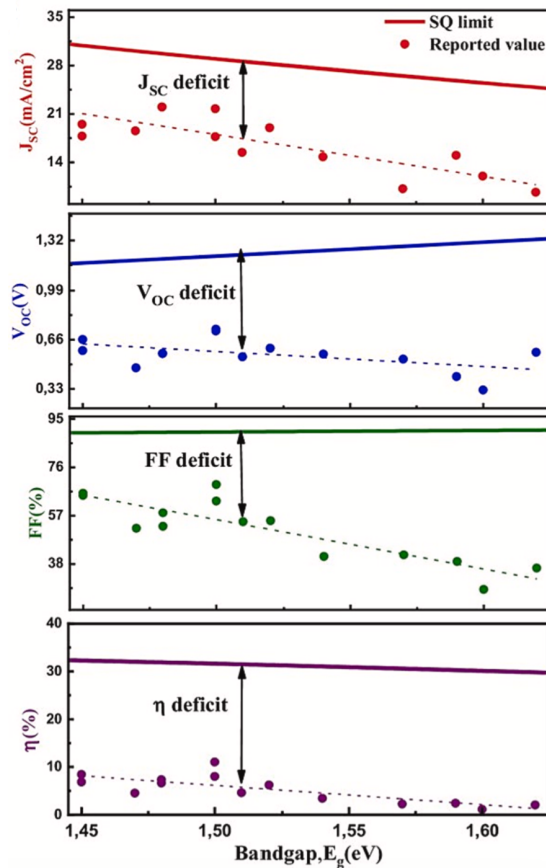


Figura 8.3: Performance cella CZTS in relazione al limite SQ

Le performance della cella vengono anche qui misurate in termini di efficienza η , tensione a circuito aperto V_{oc} , corrente in cortocircuito J_{sc} e fill factor FF . Queste quattro grandezze vengono messe a confronto con il limite SQ teorico in campo per questa tecnologia. Dalla figura vediamo che i prototipi che vengono sperimentati hanno caratteristiche e performance ben distanti da quello che è il limite teorico nel band gap che ci interessa. L'elemento più impattante in questo caso è sicuramente il fill factor, che all'interno del band gap non supera quasi mai il 75% e si abbassa con l'aumento dell'energia della fascia di passaggio, in contrapposizione a quello delle tecnologie analizzate in precedenza, che garantiscono un fill factor superiore all'80% per tutto il band gap che viene sfruttato.

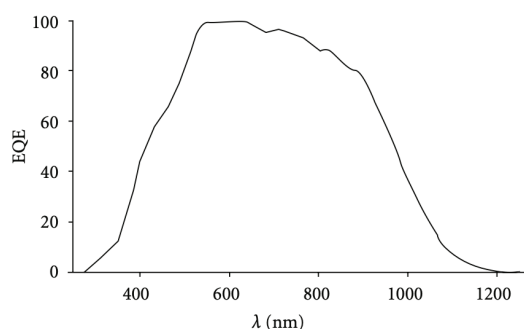


Figura 8.4: Eqe cella CZTS in relazione alla lunghezza d'onda

Per quanto riguarda l'EQE dell'assorbitore, anche in questo ambito si notano alcuni limiti della tecnologia, soprattutto per quanto riguarda la luce di lunghezza d'onda tra i 400 e 550 nm, ove l'EQE è al di sotto dell'80%. Varie simulazioni sono state effettuate con un buon numero di materiali, che hanno permesso di arrivare ad un'efficienza superiore al 20%, ma che contano su un band gap molto elevato, dell'ordine dei 2,5 – 3 eV, un'alternativa potrebbe quindi essere quella della modifica del band gap del substrato per andare a convergere su uno stesso limite di band gap e quindi un accordo tra i substrati dell'eterogiunzione. Un'alternativa al CdS è stata presentata sotto forma di TiO_2 , alternativa eco-sostenibile che in linea teorica potrebbe portare la cella a prestazioni del 22% ma che non è stata ancora sviluppata a livello pratico.

8.4 SALUTE E IMPATTO AMBIENTALE

Gli studi sul LCA (life cycle assessment) hanno mostrato come la produzione delle celle PV sia il maggior elemento impattante nella creazione di inquinamento, mentre i costi di mantenimento sono relativamente piccoli. Questa tecnologia è ancora in via di sviluppo, e, mentre può offrire buone promesse per quanto riguarda la sostenibilità, non sono ancora conosciute le implicazioni del materiale nell'ambiente, si può però procedere con una simulazione. Le tecniche di deposito del substrato in questa tecnologia sono le stesse della controparte CIGS con un processo di solforizzazione che va a sostituire il deposito di selenio della controparte. Gli studi indicano come il CZTS possa essere una valida alternativa alla tecnologia CIGS che presenta un impatto ambientale 4 volte superiore, dato soprattutto dall'impatto dei materiali utilizzati (79% solo per la presenza di Gallio), cosa che non avviene nella tecnologia CZTS in cui i

8.4. SALUTE E IMPATTO AMBIENTALE

materiali sono responsabili in piccola parte della ecotossicità. Allo stato attuale se andassimo a sostituire la tecnologia CZTS alla CIGS, data l'efficienza del materiale e i costi energetici di produzione, ci sarebbe un leggero peggioramento per quanto riguarda l'impatto ambientale, che vanterebbe sì una riduzione degli elementi chimici tossici per l'ambiente, ma vedrebbe un aumento dell'energia e del consumo di acqua per la produzione dei pannelli, ciò spiega come CdTe e CIGS siano ancora oggi i due prodotti dominanti, ma lascia spazio a miglioramenti nel processo produttivo per quanto riguarda questa specifica tecnologia, le cui premesse la rendono un ottimo candidato per lo sviluppo di un futuro sostenibile.

9

Conclusioni

9.1 UN BREVE CONFRONTO

In questa sezione vorrei mettere una tabella che secondo me rappresenta un po' quelli che sono i limiti della tecnologia thin film allo stato attuale.

Dati alla mano, le alternative al silicio che sono presenti al giorno d'oggi hanno un buon potenziale, in quanto in termini di spesa per quanto riguarda i processi produttivi e l'impatto sull'ambiente durante lo sviluppo delle celle è più basso rispetto alla controparte in silicio. Il punto critico di queste tre tecnologie è definito dal rapporto tra l'eco sostenibilità dei progetti e l'efficacia dei prodotti stessi. Allo stato attuale, le tecnologie CIGS e CdTe sono le più avanzate in termini di efficienza, ma hanno come prezzo da pagare l'utilizzo di metalli rari e

Parameters	Si	CdTe	CIGS	CZTS
Raw material price(\$/kg)	500 (Si)	60(Cd) 240(Te)	27(Cu) 600(In) 2200(Ga) 140(Se)	27(Cu) 37(Zn) 240(S) 80(Sn)
Raw material abundancy ppb	$2.7 \cdot 10^8$	150(Cd) 1(Te)	$6.8 \cdot 10^4$ (Cu) 160(In) 50(Se) $1.9 \cdot 10^4$ (Ga)	$6.8 \cdot 10^4$ (Cu) $7.9 \cdot 10^4$ (Zn) $2.2 \cdot 10^3$ (Zn) $4.2 \cdot 10^5$ (Zn)
Degree of hazard	Si=none	Cd=Acutely toxic, health environmental Te= Moderate Te= health	Cu=none In=moderate hazard Ga=corrosive Se= Acutely toxic Se= health	Cu=none Zn=none S=moderate S=flammable
Synthesis methods in terms of energy requirements during process	High Temperature 900°C	Lower Temperature fabrication using vac and non vac techniques	Lower Temperature fabrication using vac and non vac techniques	Lower Temperature fabrication using vac and non vac techniques
lifetime and stability (years)	25	20	18	10
Highest PCE (%)	26.7	22.1	23.35	12.3

Tabella 9.1: Tabella di realizzazione delle celle fotovoltaiche

9.2. DIFFUSIONE NEL MERCATO

PV Production by Technology Percentage of Global Annual Production

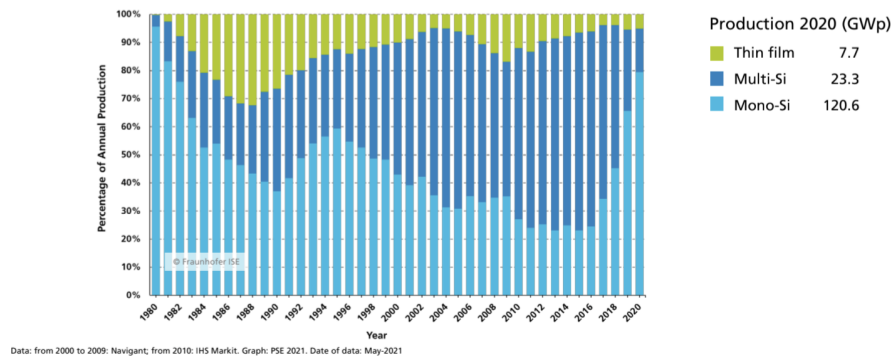


Figura 9.1: Produzione in GWp delle celle fotovoltaiche negli anni

potenzialmente molto inquinanti, d'altra parte la tecnologia CZTS ha resa molto più bassa allo stato attuale, ma un costo, un rischio e un impatto ambientale molto basso più basso per quanto riguarda i materiali che la compongono.

9.2 DIFFUSIONE NEL MERCATO

Un elemento di valutazione interessante è quello della capitalizzazione e della diffusione della tecnologia a film sottile all'interno del mercato globale, dominato ancora oggi dalla produzione di pannelli PV a base di silicio, ma che vede in continua crescita la presenza del mercato delle pellicole sottili. Si parla ovviamente dell'utilizzo di tecnologie CdTe e CIGS, già soggette alla produzione in massa e alla commercializzazione, per quanto riguarda la CZTS, essa è ancora in via sperimentale e non è ancora di rilievo nel mercato globale. Come mostra la figura, la produzione di pannelli in silicio amorfo è in continua diminuzione, mentre

Market Share of Thin-Film Technologies Percentage of Total Global PV Production

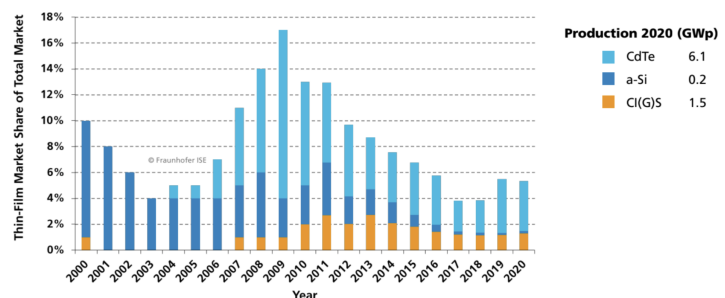


Figura 9.2: Diffusione delle tecnologie thin film negli anni

quella di celle CdTe ha visto una crescita esponenziale nel corso degli anni, con una produzione di energia del 4% su scala globale, contro l'1% della tecnologia CIGS e lo 0.2% dell'a-Si.

9.3 APPLICAZIONI

Dove trova uso questa tecnologia? Uno dei suoi punti di forza che non è stato discusso è la sua ottima performance in condizioni di luce diffusa (che avvantaggia l'uso di questa tecnologia in ambito cittadino, basti pensare all'assenza di luce diretta data dall'ombra dei grattacieli) e la sua resistenza alle alte temperature e alla degradazione in ambienti esterni. I moduli realizzati in CIGS e CdTe sono uno degli elementi cardine dei BIPV,

che rappresentano l'integrazione della produzione di energia solare negli elementi architettonici, rendendo quello che è effettivamente un generatore di energia, anche un elemento decorativo e gradevole alla vista. La possibilità di adattare un substrato di vetro piuttosto che uno polimerico alla base della cella fotovoltaica dà inoltre la possibilità di costruire un pannello flessibile, che possa adattarsi ai vari tipi di superficie, rendendo queste tecnologia uno strumento facilmente modellabile ed appetibile per quanto riguarda il settore dell'edilizia. La facilità di installazione delle celle sottili

permette una diffusione in ambiti più vari, come il mercato consumer, in cui piccole celle possono essere adibite all'alimentazione di dispositivi elettrici che richiedono piccole quantità di corrente, come per esempio le luci della segnaletica stradale. Un altro ambito di sviluppo è il settore automotive, in cui le celle flessibili e semitrasparenti possono essere installate per alimentare i sistemi elettrici dell'auto, come i sistemi di illuminazione ed infotainment, migliorando così l'efficienza dell'automobile. Altre applicazioni possono essere ad esempio



Frameless CIGS is ideally suited for architectural applications

9.4. PROSPETTI FUTURI

il mondo wearable, che è uno degli obiettivi che si pone lo sviluppo della tecnologia CZTS, sapendo che il materiale è flessibile e resistente alle deformazioni meccaniche, esso può essere adattato per l'uso di tutti i giorni, in dispositivi come cellulari e smartwatch, in modo da non impattare nell'uso del dispositivo ma migliorarne le prestazioni e l'autonomia.

9.4 PROSPETTI FUTURI

Sebbene le tecnologie thin film siano in commercio da un decennio, la ricerca, lo sviluppo e lo studio dei dispositivi è in continua evoluzione, pur avendo raggiunto efficienze paragonabili a quelle di celle in silicio presenti in commercio, si vede come i limiti teorici (e in particolare il limite SQ) non sono ancora stati toccati, con un margine di miglioramento che tocca i 10 punti percentuale, e (nel caso del CZTS) li supera. Le principali sfide che i ricercatori si sono prefissati sono:

- l'ottimizzazione della PCE, sia dal punto di vista dei materiali utilizzati, dell'uso di nuove generazioni di inverter e accumulatori, che garantiscano minori perdite in termini di prestazioni.
- la ricerca di ulteriori metodi di produzione, che possano permettere di realizzare prodotti che presentino meno impurità, garantendo dei dispositivi più redditizi e grazie al quale i costi in termini energetici ed economici per la realizzazione delle celle possano competere con quelli della produzione di energia delle celle a silicio e, più in larga scala, delle fonti non rinnovabili.
- L'ulteriore ricerca di materiali a più basso impatto ambientale, che possano contribuire alla costruzione di celle eco-sostenibili durante tutto il loro ciclo di vita, e garantire un corretto smaltimento e riciclo dei pannelli al termine del periodo di utilità.

In questa tesi, ad ogni modo, non sono stati toccati argomenti come l'integrazione dei dispositivi presentati in sistemi ibridi a giunzione multipla, che oggi sono oggetto di studi e sembrano garantire sistemi ad efficienza più elevata rispetto ai limiti teorici relativi a questa tecnologia, presa singolarmente.

Bibliografia

- [1] Tahta Amrillah. «Enhancing the value of environment-friendly CZTS compound for next generation photovoltaic device: A review». In: *Solar Energy* 263 (2023), p. 111982. ISSN: 0038-092X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.111982>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X23006163>.
- [2] Marco Barbato et al. «CdTe solar cells: technology, operation and reliability». In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 54.33 (giu. 2021), p. 333002. DOI: [10.1088/1361-6463/ac04e3](https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac04e3). URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/ac04e3>.
- [3] Marc Burgelman. «Cadmium Telluride Thin Film Solar Cells: Characterization, Fabrication and Modeling». In: *Thin Film Solar Cells*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. Cap. 7, pp. 277–324. ISBN: 9780470091289. DOI: <https://doi.org/10.1002/0470091282.ch7>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/0470091282.ch7>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0470091282.ch7>.
- [4] Puvaneswaran Chelvanathan e Nadrah Azmi. «Subchapter 3.3 - CZTS solar cells». In: *Comprehensive Guide on Organic and Inorganic Solar Cells*. A cura di Md. Akhtaruzzaman e Vidhya Selvanathan. Solar Cell Engineering. Academic Press, 2022, pp. 115–170. ISBN: 978-0-323-85529-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85529-7.00002-5>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323855297000025>.
- [5] Russell M. Geisthardt, Marko Topić e James R. Sites. «Status and Potential of CdTe Solar-Cell Efficiency». In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 5.4 (lug. 2015), pp. 1217–1221. ISSN: 2156-3403. DOI: [10.1109/JPHOTOV.2015.2434594](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2434594).

BIBLIOGRAFIA

- [6] Renier Klenk e Martha Ch. Lux-Steiner. «Chalcopyrite Based Solar Cells». In: *Thin Film Solar Cells*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. Cap. 6, pp. 237–275. ISBN: 9780470091289. DOI: <https://doi.org/10.1002/0470091282.ch6>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/0470091282.ch6>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0470091282.ch6>.
- [7] Taesoo D. Lee e Abasifreke U. Ebong. «A review of thin film solar cell technologies and challenges». In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 70 (2017), pp. 1286–1297. ISSN: 1364-0321. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.028>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211631070X>.
- [8] Jenny Nelson. «The Physics of Solar Cells». In: *The physics of solar cells, by Jenny Nelson*. London: Imperial College Press, 2003 57 (mag. 2003). DOI: 10.1142/p276.
- [9] Dr. Simon Philipps. «Photovoltaics Report». In: *Fraunhofer ISE and Werner Warmuth*, (2023). URL: <https://www.ise.fraunhofer.de/en/publications/studies/photovoltaics-report.html>.
- [10] Marko Topič, Russell M. Geisthardt e James R. Sites. «Performance Limits and Status of Single-Junction Solar Cells With Emphasis on CIGS». In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 5.1 (2015), pp. 360–365. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2014.2359135.
- [11] Hongxia Wang. «Progress in Thin Film Solar Cells Based on Cu₂ZnSnS₄». In: *International Journal of Photoenergy* 2011 (gen. 2011). DOI: 10.1155/2011/801292.