



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione

Corso di Laurea in Ingegneria Informatica

Evoluzione della tecnologia delle celle fotovoltaiche e dei relativi materiali

Relatore:

Prof. Enrico Zanoni

Laureando:

Andrea Zocca

1219605

Anno Accademico 2023/2024

Indice

Capitolo 1: Introduzione	1
Capitolo 2: La cella fotovoltaica	3
2.1 Funzionamento e struttura.....	3
2.2 Circuito equivalente e parametri caratterizzanti.....	4
2.3 I materiali semiconduttori.....	7
2.4 L'assorbimento della luce.....	13
2.5 Il processo di ricombinazione.....	14
2.6 Il processo di deriva.....	16
2.7 Equazioni dei semiconduttori per le celle solari.....	17
2.8 Limiti teorici della conversione fotovoltaica.....	18
Capitolo 3: Celle Solari di prima e seconda generazione	20
3.1 Prima generazione.....	20
3.1.1 Il Silicio.....	20
3.1.2 Il Silicio monocristallino.....	21
3.1.3 Il Silicio policristallino.....	21
3.1.4 Celle Solari al Silicio cristallino.....	22
3.1.5 Celle Fotovoltaiche Al-SBF.....	23
3.1.6 Celle Fotovoltaiche PERC.....	24
3.2 Seconda generazione (le celle a film sottile).....	25
3.2.1 Il Silicio microcristallino.....	25
3.2.2 Il Silicio amorfo.....	26
3.2.3 Diseleniuro di rame indio gallio.....	27
3.2.4 Tellururo di cadmio.....	29
3.2.5 Arseniuro di gallio.....	30
Capitolo 4: Celle Solari di terza generazione	32
4.1 Celle Solari Dye-Sensitized (DSSC).....	32
4.2 Celle Solari Organiche e Polimeriche (OSC).....	34

4.3 Celle Solari Multi-Giunzione.....	36
4.4 Celle Solari con Banda Intermedia Aggiuntiva.....	37
4.5 Nanotecnologie applicate alle celle fotovoltaiche.....	39
4.5.1 Nanotubi di carbonio.....	39
4.5.2 Quantum dots.....	40
Capitolo 5: Celle Solari di quarta generazione.....	42
5.1 Celle Solari a base di grafene.....	42
5.2 Prospettive future e direzioni di ricerca.....	44

Capitolo 1

INTRODUZIONE

Le preoccupazioni riguardo al cambiamento climatico e l'aumento della domanda di elettricità dovuto, tra le altre cose, a una popolazione in costante crescita, rendono necessarie iniziative per abbandonare i metodi convenzionali di produzione di energia. Passare alle energie rinnovabili produrrà energia con un'impronta ambientale minore rispetto alle fonti di combustibili fossili.

Attualmente, siamo in grado di sfruttare il pieno potenziale dell'energia solare per sviluppare le migliori tecnologie di raccolta energetica in grado di convertire l'energia solare in elettricità. L'energia solare attualmente utilizzata è molto marginale: lo 0,015% è utilizzato per la produzione di elettricità, lo 0,3% per il riscaldamento e l'11% è utilizzato nella fotosintesi naturale della biomassa. Al contrario, circa l'80-85% del fabbisogno energetico globale è soddisfatto dai combustibili fossili. La difficoltà con i combustibili fossili è che le loro risorse oltre ad essere limitate, sono dannose all'ambiente a causa delle emissioni di CO₂. Ad esempio, per ogni tonnellata di carbone bruciato, una tonnellata di anidride carbonica viene rilasciata nell'atmosfera. Questa anidride carbonica emessa è tossica per l'ambiente ed è una delle principali cause del riscaldamento globale, dell'effetto serra, del cambiamento climatico e della riduzione dello strato di ozono.

La necessità di trovare nuove forme di energia rinnovabile è estremamente rilevante e urgente oggi. Ecco perché l'uomo deve trovare fonti di energia alternative per garantire un futuro pulito e sostenibile. In questo contesto, l'energia solare è la migliore opzione tra tutte le fonti di energia rinnovabile alternative grazie alla sua accessibilità diffusa, universalità e natura ecologica.

Il parametro più comune utilizzato per valutare le prestazioni delle tecnologie fotovoltaiche è l'efficienza di conversione, che esprime il rapporto tra l'energia solare in ingresso e l'energia elettrica in uscita. L'efficienza combina molteplici caratteristiche dei componenti del sistema, come la corrente di cortocircuito, la tensione a circuito aperto e il fattore di riempimento, che a loro volta dipendono dalle caratteristiche dei materiali di base e dai difetti di fabbricazione. La convenienza economica nella produzione di una cella fotovoltaica e la sua efficienza dipendono dal materiale di cui è costituita. Molte ricerche in questo campo sono state condotte per trovare il materiale più efficiente ed economico per la costruzione di celle fotovoltaiche. Nel corso di questo elaborato, esamineremo nei vari dettagli tutti i vari materiali usati nel corso degli anni.

Uno dei problemi chiave nell'area dello sviluppo delle celle fotovoltaiche è appunto, lo sviluppo di metodi per ottenere la massima efficienza possibile al costo di produzione più basso possibile. Migliorare l'efficienza delle celle solari è possibile utilizzando modi efficaci per ridurre le perdite interne della cella. Vedremo come ci sono tre tipi fondamentali di perdite: ottiche, quantiche ed elettriche, che hanno diverse fonti di origine. Ridurre le perdite di qualsiasi tipo richiede metodi di fabbricazione delle celle e produzione di moduli fotovoltaici diversi, spesso avanzati.

Il miglioramento dell'efficienza delle celle solari implica la riduzione di vari tipi di perdite che influenzano l'efficienza risultante della cella. Il National Renewable Energy Laboratory (NREL) gestisce una compilazione delle più alte efficienze di conversione delle celle di ricerca verificate per diverse tecnologie fotovoltaiche, compilate dal 1976 a oggi (figura 1.1).

I risultati dell'efficienza delle celle sono forniti per ogni famiglia di semiconduttori: celle multigiunzione; celle a giunzione singola di arseniuro di gallio; celle in silicio cristallino; tecnologie a film sottile; tecnologie fotovoltaiche emergenti. L'ultimo record mondiale per una singola tecnologia è indicato da una bandiera sul bordo destro contenente l'efficienza e il simbolo della tecnologia.

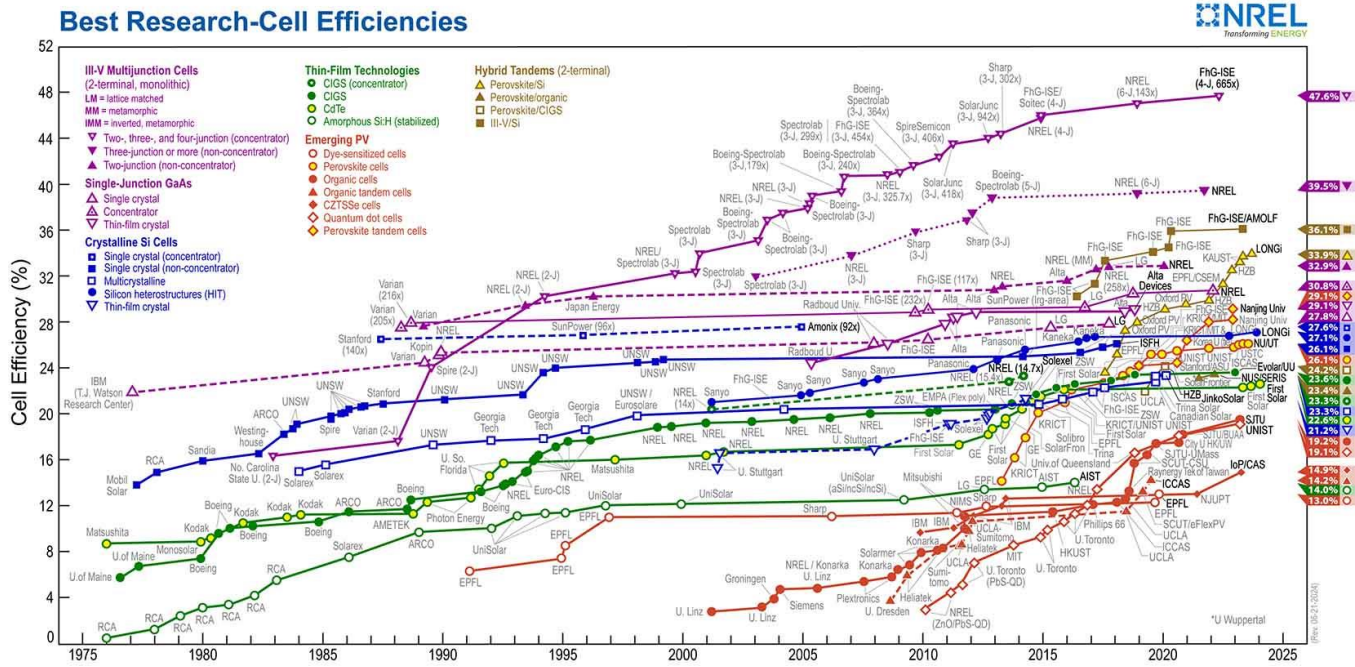


Figura 1.1

Capitolo 2

La cella fotovoltaica

2.1 Funzionamento e struttura

Una cella fotovoltaica (o cella solare), è un diodo formato da un materiale semiconduttore che permette di assorbire l'energia dei raggi solari e di trasformarla in energia elettrica.

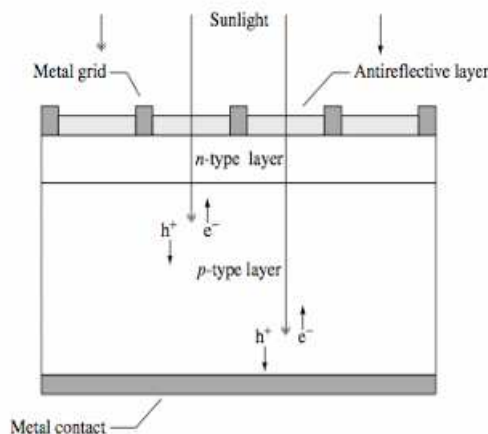


Figura 2.1: Schema generale di una cella solare

Nella figura 2.1 possiamo vedere lo schema generale di una cella solare. Questa è formata da una giunzione di materiale semiconduttore di tipo p e di tipo n. Il contatto nella parte superiore esposta al sole è formato da una griglia metallica che permette alla luce di penetrare nel dispositivo. Tra le linee della griglia viene depositato un materiale che riduce la riflessione della luce.

La luce è costituita da particelle elementari chiamate fotoni, i quali dispongono di una certa energia. Quando un fotone con un'energia sufficientemente alta colpisce un elettrone, questo può liberarsi dall'atomo a cui è legato lasciando dietro di sé una lacuna, ovvero un "buco" avente carica positiva uguale a quella dell'elettrone. Elettroni e lacune liberi, che chiameremo anche portatori liberi, sono separati e raccolti dalla cella solare in modo che percorrano una specifica direzione, generando così una corrente elettrica. La cella solare quindi se viene illuminata produce una corrente continua, se invece non viene illuminata, non entra in funzione.

Illustriamo adesso alcuni concetti fondamentali per un'analisi più dettagliata del processo che compie questo dispositivo. Descriveremo le proprietà dei semiconduttori che rendono possibile il processo di assorbimento della luce, inoltre analizzeremo in modo più dettagliato la struttura del diodo, spiegando il significato di semiconduttore di tipo p e di tipo n, fino ad arrivare alla definizione di una funzione caratteristica del dispositivo che lega corrente a tensione.

2.2 Circuito equivalente e parametri caratterizzanti

Consideriamo il circuito elettrico equivalente alla cella fotovoltaica, in modo da offrire una descrizione matematica riguardante il comportamento della stessa.

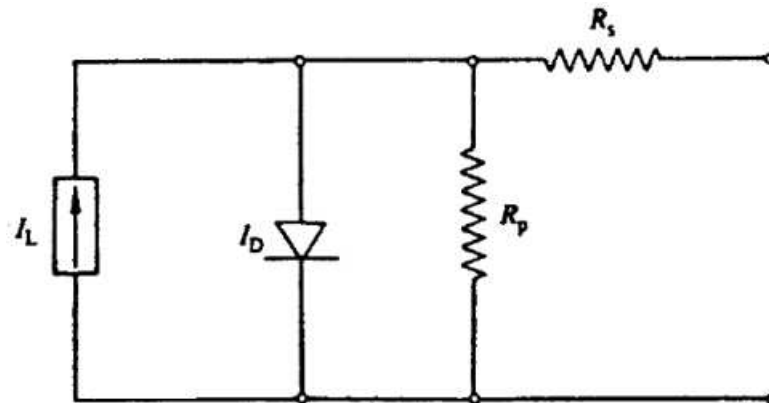


Figura 2.2: Rappresentazione del circuito equivalente

Il circuito equivalente, illustrato nella figura 2.2, consiste in un generatore di corrente che rappresenta la corrente generata per fotoeccitazione I_L , un diodo il cui campo elettrico interno è essenziale per guidare le cariche verso il circuito esterno, una resistenza in serie R_S e una resistenza in parallelo R_P .

Il modello può essere ulteriormente semplificato considerando un "dispositivo ideale" con $R_S=0$ e $R_P=\infty$. Il significato di queste resistenze sarà spiegato più avanti. Assumendo che la corrente generata per fotoeccitazione possa essere semplicemente sommata (principio di sovrapposizione) alla "corrente di buio", ossia la corrente che scorre nel dispositivo in assenza di illuminazione, la corrente totale che circola nella cella è descritta dalla seguente espressione:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{q\phi}{AkT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (1.1)$$

Dove I è la corrente totale che circola, guidata dalla tensione ϕ applicata ai capi del dispositivo. I_0 è chiamata "corrente di saturazione inversa" del diodo e corrisponde alla corrente che scorre nel diodo quando è polarizzato inversamente, prima di raggiungere la tensione di breakdown. A è definito come "fattore di idealità" e dipende dal meccanismo di trasporto all'interno della giunzione: $A=1$ nel caso di diffusione e $A\approx 2$ nel caso di processi di ricombinazione nella depletion layer. T rappresenta la temperatura espressa in gradi Kelvin, k è la costante di Boltzmann e q la carica dell'elettrone.

Se la tensione applicata ai capi del dispositivo è nulla e si trova in una condizione di cortocircuito, la corrente di buio sarà nulla e la corrente che circola nel dispositivo sarà pari alla corrente di fotoeccitazione. Dunque si avrà:

$$I_{sc} = -I_L \quad (1.2)$$

In condizioni di circuito aperto, quindi con $I=0$, risolvendo l'equazione (1.1) si ottiene:

$$\phi_{oc} = \left(\frac{AkT}{q}\right) \ln\left[\left(\frac{I_L}{I_0}\right) + 1\right] \quad (1.3)$$

Dove ϕ_{oc} indica la tensione ai capi del dispositivo in condizione di circuito aperto. Si noti come la tensione ϕ_{oc} dipenda dalla corrente di fotoeccitazione e dai meccanismi di trasporto all'interno della cella, rappresentati dal parametro A .

Dalle equivalenze (1.2) e (1.3) è possibile ricavare la relazione tra I_{sc} e ϕ_{oc} . Si ottiene dunque la seguente:

$$I_{sc} = I_0 \left[\exp\left(\frac{q\phi_{oc}}{AkT}\right) - 1 \right] \quad (1.4)$$

Si nota quindi come la relazione tra I_{sc} e ϕ_{oc} non dipenda dalla luce incidente sul dispositivo.

La cella fotovoltaica reale è affetta da perdite di corrente e cadute di tensione dovute a elementi passivi, come rappresentato nel circuito equivalente nella figura 2.2.

Qualitativamente, la resistenza in serie R_s è determinata dallo spessore del semiconduttore e dai contatti tra il semiconduttore e il circuito esterno. La resistenza in parallelo R_p è finita se vi sono difetti all'interno del semiconduttore che aumentano la corrente di polarizzazione diretta all'interno del semiconduttore, contribuendo ad accrescere il valore di I_0 e, quindi, diminuendo il valore di ϕ_{oc} .

Considerando tali resistenze, la relazione (1.1) si modifica nel seguente modo:

$$I = I_0 \left\{ \exp\left[\frac{q}{AkT} (\phi - IR_s)\right] - 1 \right\} + \frac{\phi - IR_s}{R_p} - I_L \quad (1.5)$$

Da quest'ultima relazione è quindi possibile capire quantitativamente come le resistenze R_s e R_p influenzino il comportamento della cella.

Oltre a I_{sc} e ϕ_{oc} , ci sono altri parametri che caratterizzano la cella fotovoltaica, tra cui l'efficienza. L'efficienza η di una cella fotovoltaica è definita come segue:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{rad}} = \frac{I_m \phi_m}{P_{rad}} = \frac{I_{sc} \phi_{oc} ff}{P_{rad}} \quad (1.6)$$

Dove P_{rad} rappresenta la potenza totale irradiata sulla cella, P_m è la potenza massima dissipata dal circuito equivalente (in condizioni di illuminazione), pari al prodotto tra I_m e ϕ_m e ff è un parametro che prende il nome di "fill factor". Esso è dunque pari a:

$$ff = I_m \phi_m / I_{sc} \phi_{oc} \quad (1.7)$$

Il fill factor è un parametro che descrive quanto la curva $I-\phi$, in condizioni di illuminazione, è smussata.

L'efficienza di una cella fotovoltaica dipende da numerosi fattori che riguardano sia le proprietà del semiconduttore utilizzato sia gli accorgimenti ingegneristici adottati durante la sua fabbricazione. Di seguito sono elencate alcune cause di perdita di efficienza nel caso di celle in silicio monocristallino:

1. Parte della superficie della cella può essere coperta dalla griglia che raccoglie le cariche, riducendo la superficie utile della cella e determinando un calo dell'efficienza di circa il 4%.
2. Alcuni fotoni incidenti vengono riflessi e non assorbiti, causando un calo del 2%.
3. Alcuni fotoni vengono assorbiti in processi che non producono portatori di carica a causa di imperfezioni del materiale o per la presenza di rivestimenti antiriflesso, portando a un calo dell'1%.
4. Fotoni con energia minore del band gap del semiconduttore ($h\nu < E_g$) non hanno energia sufficiente per produrre portatori di carica, determinando una perdita del 18,8%.
5. Fotoni assorbiti con energia maggiore del band gap rilasciano l'energia in eccesso ($h\nu - E_g$) sotto forma di calore anziché utilizzarla per creare portatori di carica, comportando un calo del 29,2%.
6. Non tutti i portatori liberi riescono a migrare all'esterno del semiconduttore a causa del campo elettrico, come descritto dall'efficienza quantica η_Q ($\eta_Q < 1$). Con un'efficienza quantica di 0,9, si ha un calo di efficienza totale del 4,5%.
7. Generalmente, $E_g > q\phi_{oc}$, il che significa che l'energia utilizzata per produrre i portatori liberi di carica è maggiore dell'energia associata alla tensione di circuito aperto, determinando una perdita di efficienza del 19,2%.
8. Una cella solare non ideale presenta valori di R_S e R_P finiti e un fill factor ($ff < 1$). Con $ff=0.78$, si ha una perdita di efficienza di circa il 4,7%.

Considerando queste perdite, l'efficienza di una cella fotovoltaica in silicio monocristallino dovrebbe essere circa il 16,6%, un valore in linea con l'efficienza dei moduli fotovoltaici in commercio.

Le perdite da 1 a 3 e da 6 a 8 possono essere ridotte con un accurato controllo del materiale utilizzato e migliorando il design della cella. Le perdite 4 e 5 possono essere mitigate ricorrendo a multigiunzioni.

2.3 I materiali semiconduttori

Un'analisi della conduzione elettrica nei materiali semiconduttori è essenziale per comprendere la loro rilevanza nel campo dell'energia fotovoltaica e dell'elettronica in generale. Per adesso, ci concentreremo esclusivamente sul comportamento dei solidi cristallini.

È necessario definire la differenza tra materiale conduttore e semiconduttore per quanto riguarda la teoria delle bande.

Un atomo è costituito da tre particelle fondamentali: neutroni, protoni ed elettroni. Protoni e neutroni costituiscono il nucleo dell'atomo, mentre l'elettrone orbita attorno al nucleo con un moto che le equazioni della fisica ondulatoria riescono a descrivere in quelli che vengono chiamati orbitali. Elettroni e protoni sono portatori di carica rispettivamente negativa e positiva e in un atomo elettronicamente neutro si eguagliano in numero, tale numero è detto numero atomico e determina le proprietà chimiche e il tipo di elemento dell'atomo. Nel moto di un elettrone attorno al nucleo risulta impossibile determinare posizione e velocità. Tuttavia, sappiamo che a seconda dell'orbitale che tale elettrone occupa, questo ha una certa energia discreta (ovvero può assumere solamente certe quantità di energia). Secondo la teoria degli orbitali molecolari, due atomi che si legano formano degli orbitali ad energia intermedia rispetto a quelli d'origine. Quindi, secondo la teoria delle bande, in un cristallo, dove vi sono molti atomi legati tra loro, ci saranno molti orbitali molecolari ad energie intermedie e l'elettrone potrà assumere delle energie che non risultano più discrete, ma continue. Queste energie continue degli elettroni sono generalmente rappresentate dalle bande.

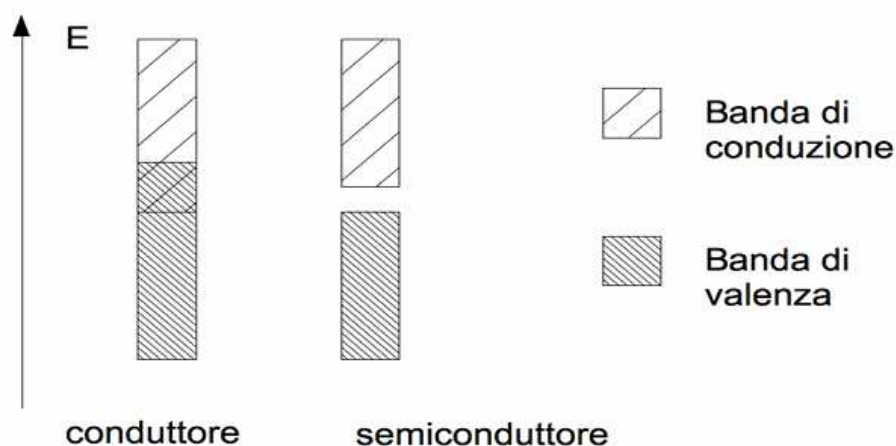


Figura 2.3: differenza del diagramma a bande di un conduttore rispetto ad un semiconduttore

Nella figura 2.3 le strisce tratteggiate in modo diverso rappresentano le bande e la loro posizione gioca un ruolo importante nella spiegazione del fenomeno della conduzione elettrica. La banda più in alto (e quindi ad energia maggiore), viene chiamata banda di conduzione. Un elettrone appartenente ad essa è libero, non legato a nessun atomo, e può quindi muoversi nel reticolo e, in presenza di una differenza di potenziale, contribuire alla corrente elettrica. Un elettrone nella banda di valenza, invece, è legato ad un atomo, sebbene debolmente poiché appartiene al suo guscio più esterno. In un conduttore le due bande sono sovrapposte, ciò significa che gli elettroni di valenza sono così debolmente legati agli atomi che in effetti fanno parte della banda di conduzione e sono liberi. Nei semiconduttori invece le due bande sono separate da quello che viene chiamato "gap": un elettrone per diventare libero dev'essere promosso alla banda di conduzione superando il gap energetico, cioè dev'essere impiegata un'energia sufficiente (E_G) per far sì che l'elettrone venga strappato dall'atomo a cui

era legato, per poter contribuire alla conduzione elettrica. Negli isolanti il gap è molto più elevato e di conseguenza la conduzione molto più difficile.

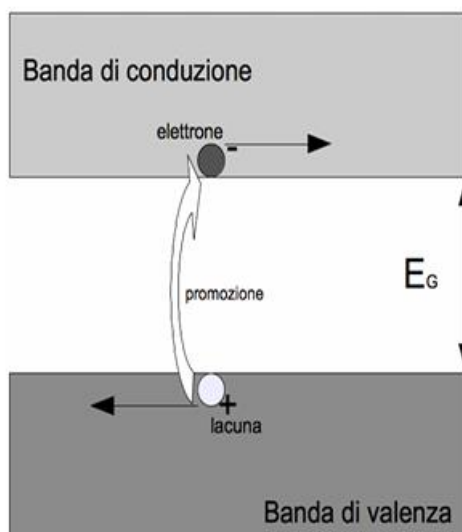


Figura 2.4: Promozione di un elettrone da una banda di valenza a quella di conduzione

L'elettrone strappato lascia dietro di sé, nella banda di valenza, una lacuna, ovvero un “buco” avente carica uguale ed opposta a quella dell'elettrone. Questa lacuna ha un comportamento analogo all'elettrone ovvero risente di un eventuale differenza di potenziale, spostandosi da atomo ad atomo. In presenza di una forza elettro motrice si avrà quindi uno spostamento di elettroni nella banda di conduzione e di lacune nella banda di valenza. Quindi in un semiconduttore intrinseco, la conduzione avviene per elettroni e lacune. Tuttavia, questo ha un comportamento più simile a quello di un materiale isolante. Vedremo più avanti che con l'aggiunta di impurezze (tecnica chiamata drogaggio), è possibile modificare il comportamento elettronico del semiconduttore.

Nelle celle solari il materiale più utilizzato è il silicio (Si), nella sua forma cristallina, policristallina e amorfa, sia per la sua buona caratteristica di assorbimento della luce sia per il suo prevalere nell'industria elettronica dei semiconduttori. Vengono utilizzati, inoltre, anche molti altri tipi di semiconduttore, l'arseniuro di gallio (GaAs), il fosforo di indio gallio (GaInP), il tellururo di cadmio (CdTe) e molti altri che vedremo in seguito, che hanno tuttavia riscontrato meno successo, soprattutto a causa dei costi elevati e della loro minore presenza in natura. Analizziamo quindi come funziona una cella fotovoltaica costruita con silicio, nella sua struttura più semplice, quella cristallina, che ha le proprietà di essere ordinata e periodica. Il silicio appartiene al IV gruppo della tavola periodica degli elementi. Presenta quindi quattro elettroni di valenza, e nella sua struttura cristallina si lega con altri quattro atomi di silicio con legame covalente.

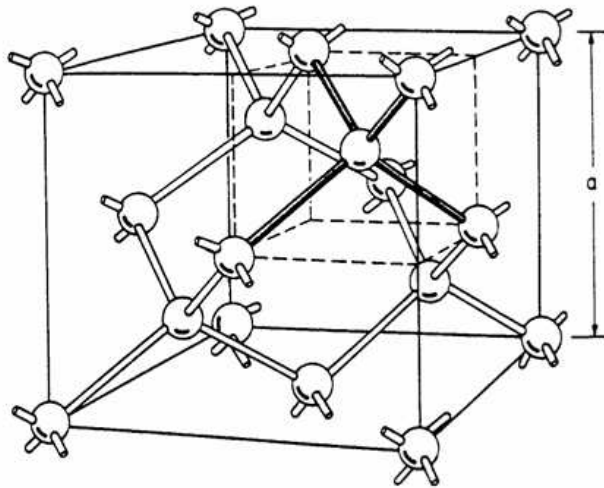


Figura 2.5: rappresentazione del reticolo cristallino del silicio

Nella figura 2.5 è rappresentato il reticolo di una struttura cristallina. Per comprenderne le proprietà elettriche, è necessario capire come un elettrone si muove in tale reticolo. Questo è possibile risolvendo l'equazione di meccanica quantistica di Schrödinger, indipendente dal tempo:

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

dove “ Ψ ” è la funzione onda dell'elettrone che dà il comportamento dinamico dell'elettrone nel reticolo, “ m ” è la massa dell'elettrone, “ \hbar ” è la costante di Planck, “ E ” è l'energia dell'elettrone, ed “ U ” è il potenziale periodico nel reticolo. Osservando i dati che si ottengono dalla risoluzione di questa equazione in uno spazio tridimensionale contenente tutte le complessità del reticolo, è possibile approssimare il moto dell'elettrone: possiamo dire che l'elettrone si muove con le leggi della fisica classica in uno spazio tridimensionale vuoto solamente sostituendo la sua massa con una massa effettiva “ m_e ”, dove vengono inglobate tutte le complessità del reticolo.

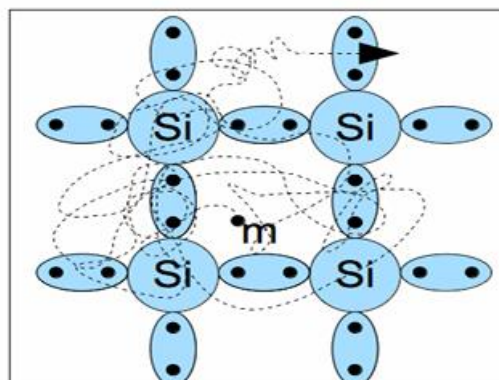


Figura 2.6: Movimento dell'elettrone nel reticolo cristallino

La massa effettiva dell'elettrone è quindi definita come:

$$m_e = \left[\frac{d^2 E}{dp^2} \right]^{-1}$$

dove “p” è il momento cristallino, definito come $p = \hbar k$, dove “k” è il vettore onda che corrisponde ad una funzione soluzione dell'equazione di Schrödinger. Il momento cristallino, quindi, corrisponde alla quantità di moto dell'elettrone nel reticolo.

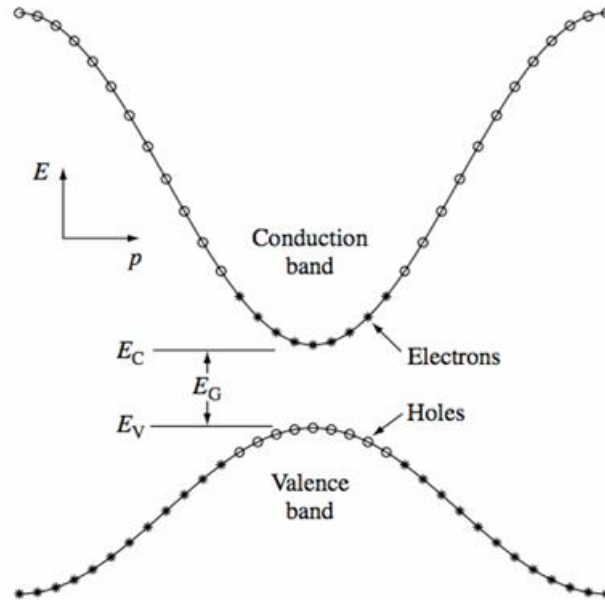


Figura 2.7: diagramma a bande semplificato per un solido cristallino

In figura si può osservare un diagramma a bande semplificato per un solido cristallino che tiene conto anche della quantità di moto dell'elettrone. In ascissa si ha il momento cristallino “p”, e in ordinata le corrispondenti energie ammesse dall'elettrone. Gli elettroni (rappresentati dagli asterischi) riempiono gli stati della banda di valenza dal basso verso l'alto, dove però sono presenti delle lacune (rappresentate dai pallini). Il minimo della banda di conduzione “E_C” sottratto al massimo della banda di valenza “E_V” dà l'energia di gap “E_G”. Gli elettroni a energia più alta, eccitati termicamente, riescono a superare il gap energetico e vengono promossi nella banda di conduzione, occupandone i livelli energetici più bassi. La parte alta della banda di valenza e quella bassa di conduzione hanno una forma parabolica. Di conseguenza la massa effettiva delle lacune “m_{pe}” nella banda di valenza ai livelli energetici più alti è praticamente costante, come, allo stesso modo, quella degli elettroni, “m_{ne}” nella banda di conduzione ai livelli più bassi.

Non sempre, tuttavia, il minimo della banda di conduzione corrisponde al massimo della banda di valenza, come ad esempio nel silicio. I materiali semiconduttori si distinguono quindi in due categorie: quelli a gap diretto, e quelli a gap indiretto. Come vedremo in seguito questo modifica il meccanismo principale con cui viene assorbita la luce. Possiamo quindi calcolare la densità di stati nelle due bande, risolvendo ancora una volta l'equazione di Schrödinger in uno spazio tridimensionale vuoto, considerando tutte le complessità del reticolo cristallino incluse nella massa equivalente.

$$g_C(E) = \frac{m_{ne} \sqrt{2m_{ne}(E - E_C)}}{\pi^2 \hbar^3} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$$

$$g_V(E) = \frac{m_{pe} \sqrt{2m_{pe}(E_V - E)}}{\pi^2 \hbar^3} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$$

Per calcolare il numero portatori liberi presenti all'equilibrio, bisogna considerare anche l'eccitazione termica degli elettroni. A questo scopo viene utilizzata la funzione di Fermi:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/kT}}$$

dove “ E_F ” è l'energia di Fermi, k la costante di Boltzmann e T la temperatura in Kelvin. La funzione di Fermi determina il rapporto tra stati disponibili e stati non disponibili per ogni energia per un determinato valore della temperatura. In pratica determina quanti elettroni eccitati termicamente riescono a superare il gap energetico, lasciando dietro di sé le rispettive lacune.

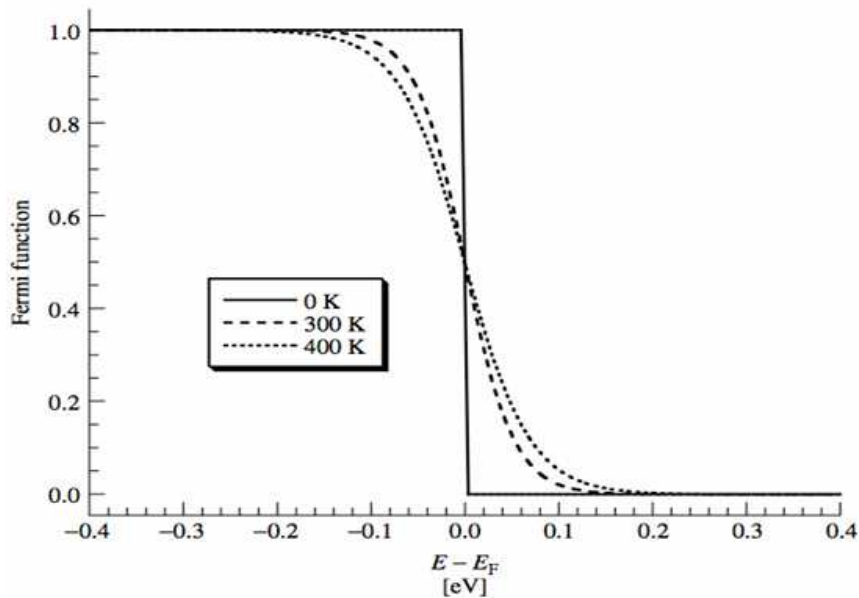


Figura 2.8: funzione di Fermi rappresentata per varie temperature

Come si può vedere nella figura 2.8, allo zero assoluto la funzione di Fermi è una funzione gradino. Questo significa che nessun elettrone è eccitato termicamente: la banda di valenza risulta completamente piena di elettroni, mentre quella di conduzione completamente vuota. Per temperature più elevate, invece, alcuni elettroni riusciranno a superare il gap e a liberarsi verso la banda di conduzione.

Possiamo quindi calcolare le concentrazioni ($\#/cm^3$) di elettroni e di lacune all'equilibrio:

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} g_v(E) f(E) dE \quad p_0 = \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) [1 - f(E)] dE$$

Quando l'energia di Fermi è sufficientemente distante dai fronti di banda, il semiconduttore si dice non degenero, e le concentrazioni dei portatori possono essere approssimate a:

$$n_0 \approx N_C e^{(E_F - E_c)/kT} \quad p_0 \approx N_V e^{(E_v - E_F)/kT}$$

dove “ N_C ” e “ N_V ” sono le concentrazioni di stati effettivi rispettivamente nella banda di conduzione e nella banda di valenza ($\#/cm^3$).

In un semiconduttore non degenere il prodotto tra concentrazione di lacune e concentrazioni di elettroni è indipendente dall'energia di Fermi:

$$n_0 p_0 = n_i^2 = N_C N_V e^{(E_V - E_C)/kT} = N_C N_V e^{-E_G/kT} \quad n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-E_G/2kT}$$

dove n_i è la concentrazione di portatori liberi intrinseci.

Come già accennato, un semiconduttore intrinseco ha una bassa conducibilità e tende ad avere un comportamento più simile a quello di un materiale isolante. Tuttavia, introducendo nel reticolo delle impurezze, chiamate agenti droganti, si può modificare il numero di portatori. Ad esempio, iniettando una piccola quantità di un elemento del V gruppo, come il fosforo, che dispone di cinque elettroni di valenza, questo andrà a formare quattro legami con gli atomi di silicio adiacenti. Il fosforo avrà quindi un elettrone disponibile che può essere donato come portatore libero alla banda di conduzione. Analogamente introducendo un elemento del III gruppo, come il boro, che dispone solo di tre elettroni di valenza, un legame con un atomo di silicio del reticolo non viene formato. Tuttavia, il boro può accettare un elettrone donando una lacuna alla banda di valenza. Per questo gli agenti droganti del terzo gruppo vengono chiamati accettori, mentre quelli del quinto gruppo donatori. Se andiamo a esaminare le bande quando si inietta un drogante in un materiale semiconduttore, osserviamo che, nel caso di donatori, si aggiunge un livello energetico discreto vicino alla banda di conduzione, mentre nel caso di accettori se ne aggiunge uno a ridosso della banda di valenza.

Come si vede nella figura 2.9, se l'energia E_D è sufficientemente bassa gli elettroni del drogante possono modificare il numero di portatori liberi, perché, grazie all'eccitazione termica, entrano a far parte della banda di conduzione. Un discorso analogo vale per E_A , in quanto gli elettroni della banda di valenza possono andare a colmare il livello energetico degli accettori, lasciando dietro di sé una lacuna nella banda di valenza. I semiconduttori con droganti accettori si dicono di tipo p (positive) e la corrente elettrica è costituita prevalentemente da lacune. Se invece i droganti sono donatori il semiconduttore si dice di tipo n (negative) e la conduzione elettrica avviene prevalentemente tramite movimento di elettroni.

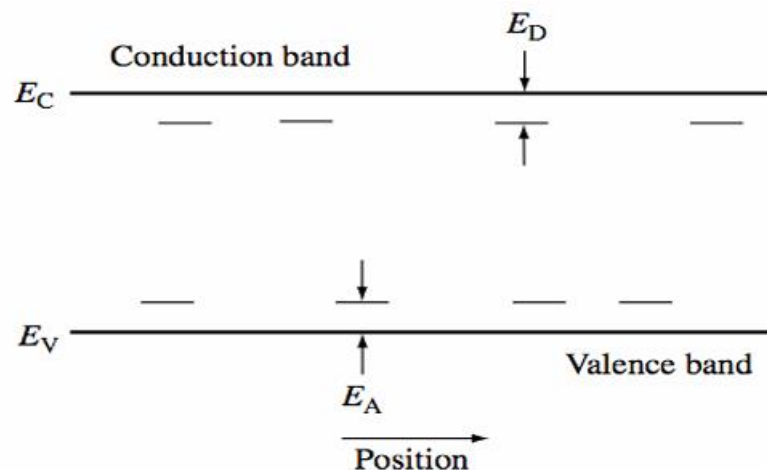


Figura 2.9

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

2.4 L'assorbimento della luce

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

$$E_\lambda = h\nu \quad \text{dove:} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

“h” è la costante di Planck, “ν” è la frequenza, “c” la velocità della luce e “λ” la lunghezza d'onda (la luce può essere considerata sia come un'onda che come un fascio di particelle). La quantità di moto del fotone, $p = h/\lambda$ è nell'ordine dei micron (10^{-4} cm) ed è trascurabile rispetto al momento cristallino, quindi per praticità si considera che solo la quantità di moto dell'elettrone si conservi.

Nella scelta di un materiale per la costruzione di una cella fotovoltaica risulta molto importante il coefficiente di assorbimento $\alpha(h\nu)$, funzione della frequenza della luce incidente. Questo è proporzionale alla probabilità P_{12} della transizione da un livello energetico E_1 ad E_2 , la densità degli elettroni allo stato iniziale $g_V(E_1)$, e quella degli stati finali disponibili $g_C(E_2)$. Vengono poi sommate tutte le transizioni dove è possibile il salto dal livello energetico E_1 a quello E_2 .

$$\alpha(h\nu) \propto \sum P_{12} g_V(E_1) g_C(E_2)$$

Ci sono due tipi di semiconduttori, quelli a gap diretto e quelli a gap indiretto, che si distinguono per il meccanismo prevalente di assorbimento della luce. Nel meccanismo a gap diretto, l'elettrone nella banda di valenza ha energia E_1 e quantità di moto p_1 . In seguito all'assorbimento di un fotone l'elettrone avrà energia E_2 e momento p_2 . Il momento cristallino viene quindi conservato e si avrà $p_1 \approx p_2 = p$.



Figura 2.10: differenze nel diagramma a bande tra un semiconduttore a gap diretto ed uno a gap indiretto

Nei semiconduttori a gap indiretto invece la massima energia della banda di valenza si trova ad una quantità di moto diversa rispetto alla minima energia della banda di conduzione. Un salto diretto da banda a banda richiede quindi molta più energia. Tuttavia, con l'entrata in gioco di una terza particella, chiamata fonone, a cui l'elettrone trasferisce parte della sua quantità di moto, il salto energetico risulta meno impegnativo. I fononi sono delle pseudo-particelle che rappresentano le vibrazioni del reticolo cristallino. Hanno bassa energia, ma quantità di moto relativamente alta. Questi garantiscono la conservazione del momento e danno una spiegazione al fenomeno. Entrambi i meccanismi qui descritti sono presenti nei due tipi di semiconduttori che si distinguono solamente dal prevalere di uno sull'altro. I

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

Un'espressione utile nell'analisi della cella solare è quella della velocità di generazione di coppie elettrone-lacuna in funzione della posizione nella cella:

$$G(x) = (1-s) \int_{\lambda} (1-r(\lambda)) f(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha x} d\lambda$$

dove “ $r(\lambda)$ ” è l'indice di riflessione, “ $f(\lambda)$ ” il flusso di fotoni incidenti, “ $\alpha(\lambda)$ ” il coefficiente di assorbimento e “ s ” il fattore ombra causato dalla griglia. Solo i fotoni con energia superiore a E_G contribuiscono alla velocità di generazione, ovvero quelli con lunghezza d'onda $\lambda \leq hc/E_G$. In alcuni casi un elettrone nella banda di conduzione può assorbire un fotone, spostandosi in uno stato più alto. Questo può accadere generalmente solo per fotoni con $E < E_G$ poiché il fattore di assorbimento dei portatori liberi aumenta all'aumentare della lunghezza d'onda. Nelle celle solari singole, dunque, questo effetto può essere ignorato, ma può diventare rilevante in alcune tipologie di celle chiamate “celle a tandem” o a multi-giunzione, dove vengono messe in serie celle con E_G via via più bassi per catturare tutti i fotoni.

2.5 Il processo di ricombinazione

Un fenomeno di grande importanza nella progettazione delle celle solari è quello della ricombinazione. Questo processo avviene quando un semiconduttore torna all'equilibrio termico a seguito dell'esposizione alla luce o al passaggio di corrente elettrica. L'elettrone eccitato “ricade” dalla banda di conduzione alla banda di valenza, eliminando una lacuna. I processi di ricombinazione più importanti sono tre: la ricombinazione attraverso trappole nella banda proibita, ricombinazione da banda a banda, e ricombinazione di Auger.

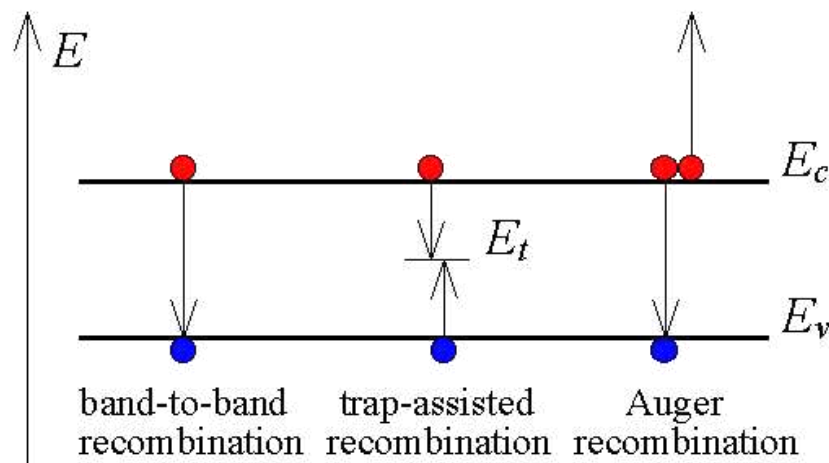


Figura 2.11: I tipi di ricombinazione

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

Il tempo di vita del portatore è dato dalla seguente espressione:

$$\tau_{SLT} = \frac{1}{\sigma v_{th} N_T}$$

dove “ σ ” è la sezione d'urto-cattura, “ v_{th} ” la velocità termica dei portatori, “ N_T ” la concentrazione di trappole e la sigla SLT sta per “Single Level Trap” (possono esserci più livelli di trappole). La sezione di cattura rappresenta la grandezza di una trappola per il portatore che viaggia nel reticolo. Più è breve la vita del portatore più è alta la velocità di ricombinazione R_{SLT} . Se il materiale è di tipo p con iniezioni basse ($n \approx n_0 \gg p_0$) e l'energia della trappola si trova circa a metà del gap energetico la formula di ricombinazione può essere scritta come:

$$R_{SLT} \approx \frac{n - n_0}{\tau_{SLTn}}$$

Dove “ n ” rappresenta il numero di elettroni quando il materiale è sottoposto alla luce e n_0 il numero di elettroni all'equilibrio termico. Si noti che la velocità di ricombinazione dipende solamente dai portatori in minoranza (chiamati anche portatori limitanti). Ciò è dovuto al fatto che i portatori minoritari sono numericamente inferiori rispetto a quelli presenti in maggior numero e per la ricombinazione sono necessari entrambi.

In condizioni di iniezioni forti dove $n \approx p \gg n_0, p_0$

$$R_{SLT} \approx \frac{n}{\tau_{SLTp} + \tau_{SLTn}} \approx \frac{p}{\tau_{SLTp} + \tau_{SLTn}}$$

In questo caso il tempo di ricombinazione è la somma del tempo di vita dei due portatori.

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

$$R_\lambda = B(pn - n_i^2)$$

Infine, si ha la ricombinazione di Auger: l'elettrone eccitato dona la sua energia ad un altro portatore (che può trovarsi sia nella banda di conduzione sia in quella di valenza) il quale perde l'energia in eccesso rilasciandola in fononi. Tutti questi processi avvengono in parallelo durante la fase di rilassamento verso l'equilibrio termico, e la velocità di ricombinazione totale può essere data dall'espressione:

$$R = \left[\sum_{trappole, i} R_{SLT, i} \right] + R_\lambda + R_{Auger} \quad [\text{numero ricombinazioni/cm}^3 \cdot \text{s}]$$

Ciò non vale nelle interfacce tra due materiali, dove la brusca interruzione del reticolo cristallino provoca un'alta concentrazione di trappole.

2.6 Il processo di deriva

Elettroni e lacune sono soggetti ai processi di diffusione e deriva. La deriva avviene quando il semiconduttore è esposto a un campo elettrico uniforme. Come possiamo vedere nella figura 2.11, applicando una differenza di potenziale, le bande di conduzione si piegano nella direzione del campo elettrico. Questo genera una corrente dovuta al movimento verso il basso degli elettroni e al movimento verso l'alto delle lacune.

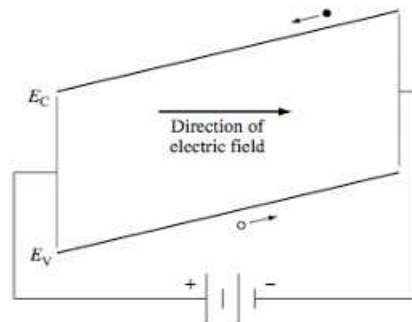


Figura 2.12: Diagramma a bande di un semiconduttore sottoposto ad una d.d.p

A livello microscopico, il movimento dei portatori non è rettilineo: si trovano in uno spazio complesso, pieno di ostacoli rappresentati dal reticolo cristallino, dalle impurità e dagli altri portatori. Tuttavia, l'effetto macroscopico risultante è che i portatori si muovono a una velocità costante, denominata velocità di deriva “ v_d ”.

$$|v_d| = |\mu \vec{E}| = |\mu \nabla \Phi| \quad \vec{E} = -\nabla \Phi$$

dove μ è la mobilità del portatore, E è il capo elettrico e Φ il potenziale elettrostatico. La mobilità μ è indipendente dal campo elettrico, salvo che in presenza di campi elettrici molto intensi, una condizione che generalmente non si verifica nelle celle solari. Pertanto, possiamo scrivere le espressioni della densità di corrente di deriva (drift) per le lacune e per gli elettroni come segue:

$$J_p^{drift} = q p v_{d,p} = -q \mu_p p \nabla \Phi \quad J_n^{drift} = q n v_{d,n} = -q \mu_n n \nabla \Phi$$

I principali meccanismi che limitano la mobilità dei portatori sono il reticolo cristallino e la dispersione dovuta a impurità ionizzate. A basse concentrazioni di impurità, la mobilità è principalmente limitata dalla diffusione intrinseca dovuta al reticolo; con l'aumento delle impurità, la diffusione dovuta agli ioni diventa dominante. Inoltre, è importante notare che le lacune hanno una mobilità inferiore rispetto agli elettroni di un fattore tre.

Il processo di diffusione dei portatori riguarda il naturale spostamento di elettroni e lacune da regioni con concentrazione più alta a regioni con concentrazione più bassa. Le densità di corrente per questo fenomeno sono date dalle seguenti espressioni:

$$J_n^{diff} = q D_n \nabla n \quad J_p^{diff} = -q D_p \nabla p$$

dove “D_p” e “D_n” sono i coefficienti di diffusione di lacune ed elettroni, moltiplicati per il gradiente delle densità di portatori e “q” la carica dei portatori. All'equilibrio termico la corrente di diffusione e quella di deriva si bilanciano, annullandosi. La densità di corrente totale è quindi data da:

$$\vec{J} = \vec{J}_p + \vec{J}_n + (J_{disl})$$

dove J_{disl} è la corrente di dislocazione, che è generalmente ignorata nelle celle solari poiché dispositivi a corrente continua.

2.7 Equazioni dei semiconduttori per le celle solari

Le equazioni dei dispositivi a semiconduttore possono descrivere il comportamento della cella solare:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \rho = q(p - n + N)$$

Questa è una delle forme in cui si può scrivere l'equazione di Poisson. Dove “p” è la densità di carica, “ε” è la permeabilità elettrica del semiconduttore e “N” la carica dovuta ad agenti droganti e altre impurità ionizzate. Per l'equazione di continuità:

$$\nabla \cdot \vec{J} + q \frac{d\rho}{dt} = 0$$

Possiamo ricavare le equazioni di continuità per elettroni e lacune:

$$\nabla \cdot \vec{J}_n = q(R_n - G + \frac{\delta n}{\delta t}) \quad \nabla \cdot \vec{J}_p = q(G - R_p - \frac{\delta p}{\delta t})$$

dove “G” è la velocità di generazione di coppie elettrone lacuna dovuta dalla luce solare già definita in precedenza e “R” la velocità di ricombinazione (dove è inclusa anche la generazione termica di coppie).

Consideriamo ora un semiconduttore uniformemente drogato: in questo caso, la mobilità e i coefficienti di diffusione sono indipendenti dalla posizione. Supponiamo inoltre che la corrente scorra unicamente lungo la direzione “x” e che il campo elettrico sia nullo. Possiamo quindi esprimere le equazioni del semiconduttore come segue:

$$\frac{d\vec{E}}{dx} = \frac{q}{\epsilon} (p - n + N_D - N_A) \quad \text{equazione di Poisson}$$

$$\frac{d}{dx} (J_p^{drift} + J_p^{diff}) = q\mu_p \frac{d}{dx} (p\vec{E}) - qD_p \frac{d^2 p}{dx^2} = q(G - R_p) \quad \text{equazione continuità lacune}$$

$$\frac{d}{dx} (J_n^{drift} + J_n^{diff}) = q\mu_n \frac{d}{dx} (n\vec{E}) + qD_n \frac{d^2 n}{dx^2} = q(R_n - G) \quad \text{equazione continuità elettroni}$$

Considerando ora i portatori minoritari, sappiamo che giocano un ruolo importante nella ricombinazione nelle regioni a basse iniezioni di droganti. Possiamo scrivere le espressioni:

$$R_p = \frac{n_p - n_{p,0}}{\tau_n} = \frac{\Delta n_p}{\tau_n} \quad \text{per le regioni di tipo p}$$

$$R_n = \frac{p_n - p_{n,0}}{\tau_p} = \frac{\Delta p_n}{\tau_p} \quad \text{per le regioni di tipo n}$$

Dove Δn_p è la concentrazione degli elettroni (portatori minoritari) in eccesso in una zona quasi neutra di tipo p, mentre Δp_n è la concentrazione delle lacune (portatori minoritari) in eccesso in una zona quasi neutra di tipo N. Se la corrente di deriva può essere ignorata possiamo scrivere:

$$\frac{d}{dx} (J_p^{drift} + J_p^{diff}) \approx -q D_p \frac{d^2 p}{dx^2} = q(G - R)$$

da cui possiamo ricavare:

$$D_p \frac{d^2 \Delta p_n}{dx^2} = \frac{\Delta p_n}{\tau_p} - G(x) \quad \text{per le regioni n}$$

$$D_n \frac{d^2 \Delta n_p}{dx^2} = \frac{\Delta n_p}{\tau_n} - G(x) \quad \text{per le regioni p}$$

che sono le equazioni di diffusione dei portatori minoritari. Da queste si può notare che i due termini che costituiscono la corrente di diffusione dei portatori minoritari in eccesso sono la generazione dovuta all'energia solare contro la ricombinazione.

2.8 Limiti teorici della conversione fotovoltaica

L'efficienza di conversione energetica è un aspetto cruciale nel campo della tecnologia fotovoltaica e, più in generale, quando si parla di fonti energetiche. L'energia solare offre una densità di potenza sufficientemente alta da permettere la realizzazione di una fonte energetica con un rapporto costo-efficienza fattibile, ma al contempo abbastanza bassa da rendere questo compito molto complesso.

Nelle celle solari, l'efficienza si riferisce alla capacità del dispositivo di generare coppie elettrone-lacuna dall'energia solare e di trasferirle al carico prima che queste si ricombinino. Tuttavia, il processo di ricombinazione è dovuto a vari meccanismi che non possono essere attribuiti a un materiale specifico: è un fenomeno intrinseco alla generazione di cariche e non può essere completamente eliminato.

Il limite teorico di efficienza per una cella solare è del 40.7%, considerando lo spettro di potenza di un corpo nero a 6000 gradi Kelvin. Questo valore non è particolarmente elevato a causa dell'incapacità delle celle solari di catturare efficacemente tutta l'energia solare. Non tutti i fotoni vengono assorbiti e, tra quelli assorbiti, non tutti contribuiscono alla generazione di energia elettrica a causa della ricombinazione. In confronto, il limite di efficienza teorico di

Carnot, basato su principi termodinamici per un motore reversibile che opera tra un corpo a 300K e uno a 6000K, è del 95%, molto superiore a quello delle celle solari.

Tuttavia, sono in sviluppo (come vedremo in seguito) celle solari mirate a superare il limite del 40.7%. Queste celle, spesso chiamate celle solari di terza generazione, includono le più tradizionali celle solari a multi-giunzione e altre tecnologie innovative che sfruttano le nanotecnologie.

Capitolo 3

Celle Solari di prima e seconda generazione

In questo capitolo tratteremo i materiali utilizzati nella produzione di celle di prima e seconda generazione, fornendo anche una breve descrizione riguardante il processo di produzione e le caratteristiche tecniche delle celle stesse, nonché le loro principali applicazioni. La prima parte è dedicata alle celle al silicio, sia monocristallino sia policristallino, che costituiscono la prima generazione di celle solari. La seconda parte è dedicata alle celle a film sottile, quindi di seconda generazione. Tra i materiali adoperati per questo tipo di celle troviamo il silicio microcristallino e amorfo, il diseleniuro di rame indio gallio (CIGS), il tellururo di cadmio (CdTe) e l'arseniuro di gallio (GaAs).

3.1 Prima generazione

3.1.1 Il Silicio

Il silicio è stato il materiale predominante nel settore fotovoltaico fin dalla sua introduzione. Questo successo è principalmente attribuibile alla conoscenza consolidata dei processi di lavorazione del semiconduttore sin dal principio, grazie alla precedente industria elettronica che ha preceduto lo sviluppo dell'energia solare. Il silicio si distingue per il suo band gap di 1.12 eV, che lo rende particolarmente adatto alla conversione dell'energia solare. Attualmente, le celle solari a base di silicio costituiscono oltre l'80% della capacità installata nel mondo. Grazie alla loro efficienza relativamente alta, sono le celle più comunemente utilizzate.

All'interno delle celle fotovoltaiche, il silicio può essere trovato in tre principali forme: monocristallino, policristallino e amorfo. Nel caso del silicio monocristallino, l'intera cella è costituita da un singolo cristallo di dimensioni che possono arrivare fino a circa 10 cm di diametro. Nel silicio policristallino, la cella è composta da vari grani cristallini uniti in maniera irregolare. Nel silicio amorfo, invece, non è presente una struttura cristallina riconoscibile.

Naturalmente, il tipo di silicio utilizzato determina il processo di produzione della cella e influenza le sue caratteristiche e i costi associati. Le celle fotovoltaiche a base di silicio monocristallino, ad esempio, sono notoriamente più costose rispetto alle alternative policristalline e amorfe.



Figura 3.1.1: I tre differenti tipi di celle solari al silicio

3.1.2 Il Silicio monocristallino

Per la produzione di cristalli singoli di silicio, vengono principalmente utilizzati due metodi: il metodo Czochralski (Cz) e il metodo float zone (Fz). Nel metodo Czochralski, attualmente il più diffuso per la produzione su larga scala di materiale per celle fotovoltaiche, del silicio policristallino viene inserito in un crogiolo di quarzo, a sua volta posto in un crogiolo di grafite, e riscaldato a una temperatura superiore ai 1414 °C (temperatura di fusione del silicio). Un seme monocristallino viene immerso e lentamente estratto sotto rotazione. Il silicio depositato sul seme monocristallino si raffredda e forma il cristallo, che può raggiungere dimensioni fino a 30 cm di diametro, sebbene per l'industria fotovoltaica vengano prodotti cristalli di dimensioni inferiori, tipicamente 10 cm x 10 cm.

Nel metodo float zone, una barra solida di silicio policristallino altamente purificato viene fusa tramite induzione e un singolo cristallo viene estratto dalla zona di fusione. Il cristallo risultante è più puro rispetto a quello ottenuto con il metodo Czochralski, sebbene il metodo float zone sia più costoso. Pertanto, il metodo Fz è utilizzato esclusivamente per la produzione di materiale destinato a celle fotovoltaiche ad alto rendimento.

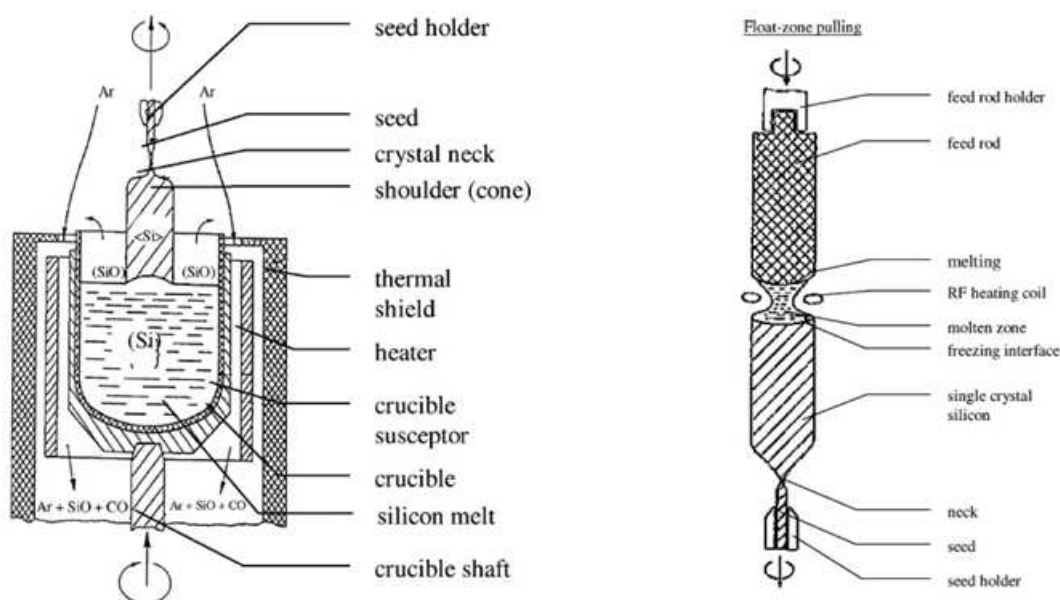


Figura 3.1.2: Rappresentazione dei due metodi, Czochralski a sinistra, e float zone a destra

Successivamente, i monocristalli di silicio vengono tagliati in wafer con spessori compresi tra 0.2 mm e 0.5 mm. Questo è un processo molto costoso poiché il silicio è un materiale estremamente duro e richiede lame diamantate per il taglio, causando fino al 50% di spreco di materiale. Per mitigare questo problema, è stato sviluppato un nuovo processo utilizzando una sega a filo, che riduce le perdite di materiale fino al 30%.

3.1.3 Il Silicio policristallino

Poiché il costo del silicio ha un impatto significativo sul costo totale delle celle fotovoltaiche, sono stati compiuti sforzi considerevoli per ridurlo. Una tecnologia introdotta negli anni '70, chiamata block casting, ha permesso di produrre silicio policristallino a costi inferiori. Questo metodo prevede il versamento di silicio fuso in un crogiolo quadrato di grafite rivestito di monossido di silicio (SiO), seguito da un raffreddamento controllato per ottenere blocchi di silicio policristallino con cristalli di dimensioni variabili da millimetri a centimetri. Rispetto ai cristalli cilindrici ottenuti con i metodi tradizionali descritti in precedenza, questi blocchi

possono essere tagliati più facilmente in forma quadrata, riducendo significativamente lo spreco di materiale.

Il silicio policristallino prodotto tramite block casting contiene maggiori impurità rispetto al silicio monocristallino, il che si traduce in una vita media dei portatori di carica più breve e, di conseguenza, in una minore efficienza della cella fotovoltaica.

3.1.4 Celle Solari al Silicio cristallino

Attualmente, le celle al silicio sono utilizzate principalmente in due ambiti. La prima è nei sistemi di potenza collegati alla rete elettrica, dove la corrente continua prodotta dalle celle viene convertita in corrente alternata attraverso degli inverter prima di essere immessa nella rete. La seconda applicazione riguarda i sistemi isolati, dove la corrente generata dalle celle viene utilizzata direttamente da piccoli consumatori come sistemi decentralizzati o abitazioni. Per essere impiegate, le celle solari devono essere protette ermeticamente all'interno di moduli, che richiedono strutture di supporto e connessioni elettriche.

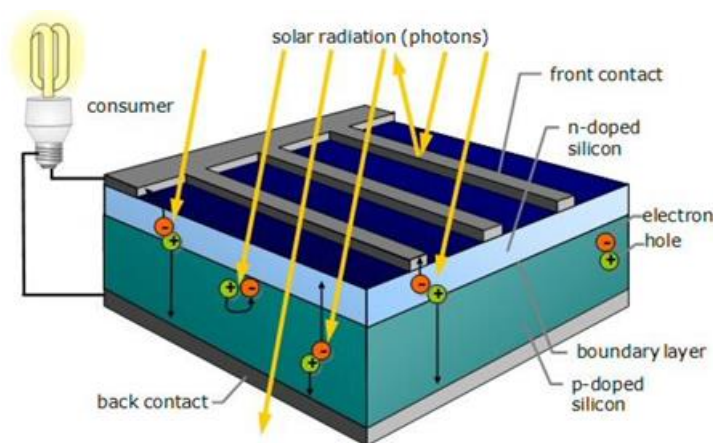


Figura 3.1.3: Un esempio di modulo fotovoltaico

Le celle solari basate sul silicio monocristallino (m-si) hanno un'efficienza che varia dal 15% al 24%, con un band gap di circa 1.1 eV e una durata di vita di 25 anni. Queste risultano essere vantaggiose per la loro stabilità, le elevate prestazioni e la lunga durata, ma presentano restrizioni come un costo di produzione elevato, maggiore sensibilità alla temperatura, problemi di assorbimento e perdite di materiale (come visto in precedenza).

Le celle solari basate sul silicio policristallino (p-si) hanno un'efficienza compresa tra il 10% e il 18%, con un band gap di circa 1.7 eV e una durata di vita di 14 anni. I vantaggi sono dati da un processo di produzione semplice, redditizio, che riduce lo spreco di silicio e offre una maggiore assorbenza rispetto alle celle a silicio monocristallino. Presentano però una minore efficienza e anch'esse, una maggiore sensibilità alla temperatura.

Inoltre, l'efficienza massima misurata per il silicio monocristallino è di circa il 25%, con una tensione a circuito aperto ϕ_{oc} di 0.71 V e una corrente di cortocircuito I_{sc} di 42.7 mA per ogni cm^2 di superficie della cella. Le celle al silicio policristallino hanno invece un'efficienza massima di circa il 20.4%, con ϕ_{oc} pari a 0.66 V e I_{sc} pari a 38 mA per ogni cm^2 di cella. Queste misure sono eseguite utilizzando lo spettro solare AM1.5.

Il limite teorico di efficienza per le celle fotovoltaiche di prima generazione sembra essere stato stimato al 29.4%, e un valore sufficientemente vicino è stato raggiunto già due decenni

fa. A livello di laboratorio, nel 1999 è stata registrata un'efficienza del 25%, e da allora sono stati raggiunti miglioramenti minimi nei valori di efficienza. Dall'introduzione delle celle fotovoltaiche al silicio cristallino, la loro efficienza è aumentata del 20.1%, passando dal 6% scoperto inizialmente al record attuale dell'efficienza del 26.5%. Esistono fattori che limitano l'efficienza delle celle, come i difetti di volume. I progressi nella produzione di queste celle includono l'introduzione di un campo posteriore in alluminio (Al-BSF) per ridurre il tasso di ricombinazione sulla superficie posteriore, o lo sviluppo della tecnologia Passivated Emitter and Rear Cell (PERC) per ridurre ulteriormente il tasso di ricombinazione sulla superficie posteriore.

Infine, un altro aspetto cruciale delle celle fotovoltaiche è il texturing. Questo processo consiste nel ricoprire la superficie della cella con un materiale antiriflesso trasparente a basso indice di rifrazione. Inoltre, per migliorare ulteriormente l'efficienza, la superficie della cella viene resa irregolare in modo da aumentare la quantità di luce intrappolata all'interno della cella.

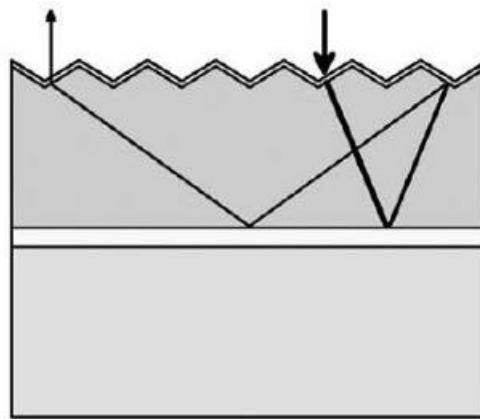


Figura 3.1.4: Esempio del rivestimento antiriflettente della cella

3.1.5 Celle Fotovoltaiche Al-BSF

Le celle solari al silicio con giunzioni p-n distribuite sono state inventate già negli anni '50, subito dopo le prime diodi semiconduttori. Originariamente, la diffusione del boro in wafer drogati con arsenico veniva utilizzata per formare giunzioni p-n, ma ora lo standard industriale è la diffusione del fosforo in wafer drogati con boro. Dopo la transizione negli anni '60 dai wafer di tipo n ai wafer di tipo p, l'implementazione di un campo di superficie posteriore in alluminio (Al-BSF) attraverso la fusione del contatto posteriore al substrato ha permesso di ridurre la ricombinazione sul lato posteriore, come possiamo vedere nella figura 3.1.5.

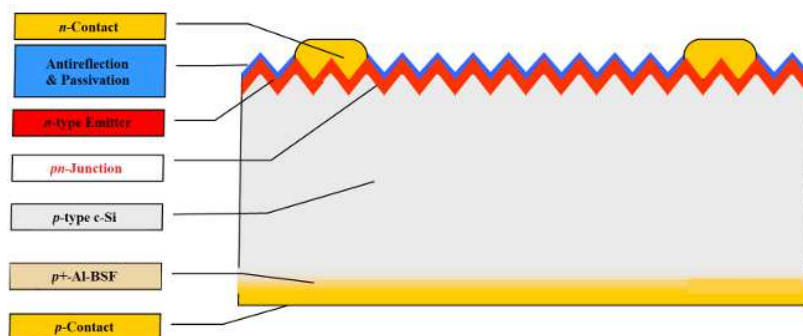


Figura 3.1.5: Struttura di una cella Al-SBF

La tecnologia standard del campo di superficie posteriore in alluminio (Al-BSF) è una delle tecnologie per celle solari più utilizzate grazie al suo processo di produzione relativamente semplice. Si basa sulla deposizione di Al su tutta la superficie posteriore attraverso un processo di stampa a schermo e sulla formazione di un p+BSF, che aiuta a respingere gli elettroni dalla superficie posteriore del substrato di tipo p e a migliorare le prestazioni della cella. Il design standard delle celle solari commerciali consiste in un lato anteriore con una griglia e un lato posteriore con contatti a tutta area.

3.1.6 Celle Fotovoltaiche PERC

L'efficienza delle celle industriali Al-BSF ha raggiunto circa il 20% intorno al 2013. Pertanto, è diventato interessante sostituire le celle Al-BSF con una struttura PERC (Passivated Emitter and Rear Cell) con contatti posteriori locali per ottenere migliori proprietà elettriche e ottiche, come si vede nella figura 3.1.6. Essenzialmente l'architettura PERC consente di migliorare la cattura della luce vicino alla superficie posteriore e di ottimizzare la cattura degli elettroni. La cella solare PERC migliora l'architettura Al-BSF aggiungendo uno strato di passivazione sul lato posteriore per migliorare la passivazione e la riflessione interna. L'ossido di alluminio è stato identificato come un materiale adatto per la passivazione del lato posteriore.

La capacità di questa struttura di cella è stata dimostrata già negli anni '80, anche se era limitata ai laboratori a causa dei costi elevati rispetto al guadagno in efficienza. Portare la tecnologia PERC nella produzione industriale di massa teoricamente comportava una soglia industriale relativamente bassa, poiché era necessario aggiungere solo due passaggi al processo Al-BSF: la passivazione della superficie posteriore e la calibrazione precisa dei contatti posteriori locali. Tuttavia, sono passati decenni prima che si potesse sviluppare un processo PERC redditizio. Diversi fattori hanno portato all'implementazione di PERC nella produzione a basso costo e alto volume, aumentando la produttività a livelli compresi tra il 22% e il 23,4% :

- Introduzione della passivazione della superficie posteriore in ossido di alluminio mediante deposizione chimica da vapore potenziata da plasma (PECVD) e formazione del campo di superficie posteriore locale (BSF) tramite ablazione laser dello strato di passivazione posteriore e lega di alluminio.
- Introduzione di un processo di emettitore selettivo nella produzione a basso costo, un processo di "back-etching" o attraverso un processo di drogaggio laser.
- Riduzione della larghezza delle dita di metallizzazione frontale da circa 100 μm a meno di 30 μm nella produzione ad alto volume, riducendo al contempo la resistenza di contatto per il silicio leggermente drogato con fosforo.
- Aggiunta di un passaggio di idrogenazione a basso costo alla fine del processo di formazione della cella per passivare i difetti di volume e inattivare i complessi boro-ossigeno responsabili della degradazione indotta dalla luce (LID).
- Riapparizione dei wafer di silicio monocristallino come risultato della riduzione dei costi nella produzione di lingotti di silicio mediante il metodo Czochralski e l'introduzione del taglio con filo diamantato .

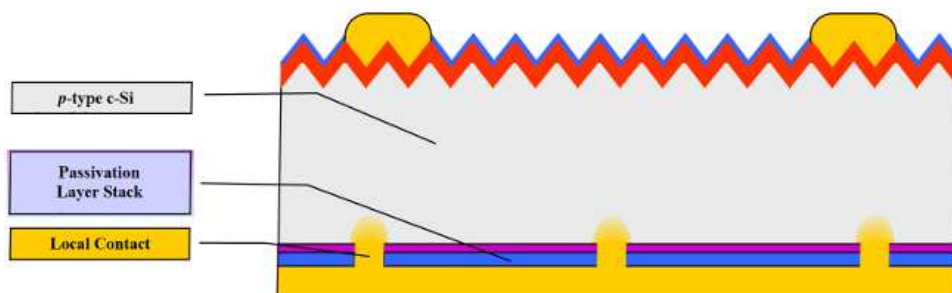


Figura 3.1.6: Cella solare con struttura PERC

3.2 Seconda generazione (le celle a film sottile)

3.2.1 Il Silicio microcristallino

Le prime ricerche su wafers di silicio più sottili per celle solari risalgono agli anni '80, quando Wolf e Lofersky simularono i parametri ideali per incrementare l'efficienza. Scoprirono che con celle di minor spessore la tensione di circuito aperto aumentava a causa della diminuzione della corrente di saturazione inversa. Questo portò allo sviluppo delle celle al silicio microcristallino, caratterizzate da cristalli con dimensioni dell'ordine dei micrometri.

Con spessori dello strato di silicio compresi tra i 5 μm e i 50 μm , è necessario un substrato su cui depositare il semiconduttore. La scelta del materiale del substrato dipende principalmente dalla temperatura raggiunta durante il processo di fabbricazione, e solitamente si utilizzano vetro, ceramiche o grafite.

Durante la produzione, le elevate temperature possono causare la migrazione di impurità dal substrato allo strato di silicio, danneggiando l'efficienza di conversione. Per evitare questo problema, si applica un rivestimento di diossido di silicio (SiO_2) sul substrato prima della deposizione del silicio, sopprimendo la diffusione delle impurità.

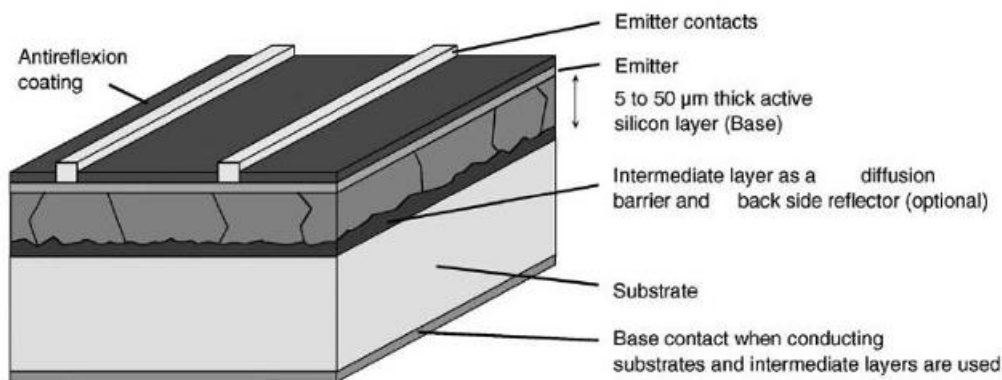


Figura 3.2.1: Schema di una cella al silicio microcristallino

Esistono varie tecnologie per la deposizione del silicio, suddivise principalmente in due categorie: deposizione da fase liquida e deposizione da fase gassosa. Nella deposizione da fase liquida, il substrato è posto a contatto con un fuso di metallo (come Cu, Al, Sn, In) saturato con silicio. Raffreddando gradualmente, il fuso diventa sovrasaturo e il silicio si deposita sul substrato, con temperature tra 800 $^{\circ}\text{C}$ e 1000 $^{\circ}\text{C}$ e velocità di deposizione che variano da pochi micrometri all'ora fino a 10 $\mu\text{m}/\text{h}$. Nella deposizione a fase gassosa invece, una miscela di H_2 e altri gas (come SiH_2Cl_2 , SiH_4 o SiHCl_3) si decompone termicamente sulla superficie calda del substrato, con temperature tra 300 $^{\circ}\text{C}$ e 1200 $^{\circ}\text{C}$.

L'efficienza delle celle aumenta con l'aumentare della dimensione dei cristalli, poiché i margini dei grani possono fungere da centri di ricombinazione, riducendo la lunghezza di diffusione dei portatori minoritari. Per raggiungere alte efficienze di conversione, la lunghezza di diffusione deve essere almeno il doppio dello spessore dello strato di silicio. Il processo di ricristallizzazione dopo la deposizione dei fogli di silicio su substrati incrementa le dimensioni dei cristalli. I metodi di ricristallizzazione più utilizzati durante la deposizione a fase liquida sono la ricristallizzazione a laser, a fascio di elettroni o a lampada alogena. In condizioni ideali, queste celle possono raggiungere un'efficienza del 21%.

3.2.2 Il Silicio amorfo

Il silicio amorfo è una lega di silicio e idrogeno. Le prime pubblicazioni che lo riguardano apparvero nella seconda metà degli anni '60, e la prima cella di questo tipo fu prodotta nel 1976 da Carlson.

La distribuzione delle lunghezze e degli angoli di legame modifica le proprietà ottiche ed elettroniche originarie del silicio. Il gap ottico, infatti, passa da 1.12 eV a circa 1.7 eV, ma con coefficienti di assorbimento spettrali maggiori di circa un ordine di grandezza rispetto a quelli del silicio cristallino.

La struttura amorfa (a-Si) è una delle forme allotropiche del silicio (l'allotropia è la proprietà di un elemento di esistere in diverse forme) caratterizzata da una struttura molecolare irregolare. Il silicio cristallino presenta una struttura ordinata che si ripete fino a formare un reticolo (come visto nel capitolo 1). Nel caso del silicio amorfo, invece, questo ordine non è presente (non è caratterizzato da un reticolo ordinato) quindi gli atomi formano un reticolo disordinato: non tutti possiedono legami con altri quattro atomi di silicio.

Questa particolarità fa sì che alcuni atomi hanno dei legami disponibili che sono responsabili del suo comportamento elettrico. Nel caso del silicio amorfo non è corretto parlare di celle fotovoltaiche: il silicio, infatti, viene depositato uniformemente in piccole quantità su superfici di materiale plastico o vetrato, andando a formare un unico strato sottile dello spessore di qualche millesimo di millimetro.

Alla base di tutti i processi di deposizione vi è il silano (SiH_4), usato come precursore nella deposizione da fase gassosa. Tipiche temperature di deposizione sono al di sotto dei 500 °C, altrimenti non vi è idrogeno nello strato depositato. Si è scoperto che la stabilità della cella dipende fortemente dalla quantità di idrogeno depositata. Dunque, la migliore qualità si raggiunge diluendo il silano con l'idrogeno gassoso. Tale diluizione permette di controllare la struttura della pellicola: con una diluizione molto alta si ha una transizione allo stato microcristallino e il band gap del materiale si avvicina a quello tipico del silicio. A causa della passivazione caratterizzata dall'alto contenuto di idrogeno, le dimensioni dei cristalli non incidono molto sulla performance del dispositivo.

La mobilità dei portatori di carica nel silicio amorfo è molto ridotta; dunque, la raccolta dei portatori deve essere supportata da un campo elettrico elevato. Inoltre, affinché la giunzione sopporti tensioni elevate, viene posta una regione intermedia neutra molto spessa tra le due regioni drogate, come possiamo vedere nella figura 3.2.2.

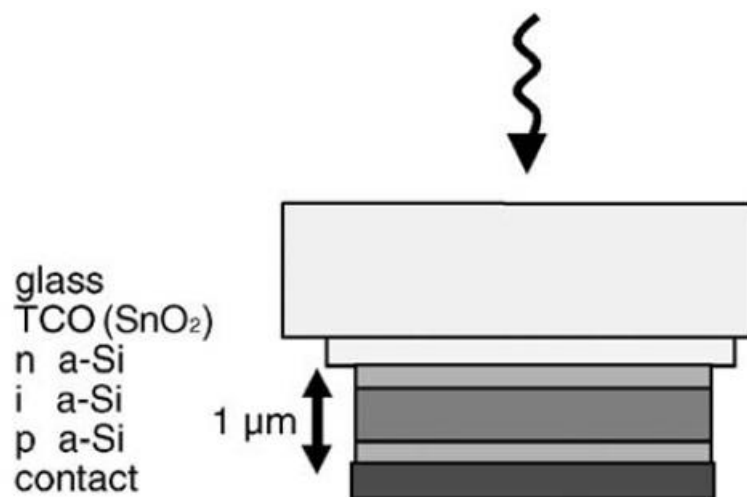


Figura 3.2.2: Struttura di una cella solare al silicio amorfo

I pannelli in silicio amorfo sono caratterizzati da una colorazione omogenea, tendente al nero, sono dotati di buona flessibilità e leggerezza e lo spessore complessivo del modulo, come già detto, telaio compreso, è di pochi millimetri. Il silicio amorfo presenta un costo dei moduli di molto inferiore, che può arrivare anche al 30-40% in meno rispetto alle tecnologie in silicio cristallino. Attualmente tali celle ricoprono una buona fetta del mercato, specialmente per usi interni e, ultimamente, anche per impianti esterni.

Il basso costo purtroppo non è indice di buone prestazioni, infatti il rendimento di pannelli di questo tipo varia dal 6% al 10% che costringe l'utilizzo di ampie superfici per l'installazione. Nonostante sia garantita un'elevata durata di vita, che si aggira intorno ai 25 anni in media, dopo alcuni mesi dall'installazione, i moduli subiscono un brusco calo di efficienza, dovuto dalla degradazione indotta dalla luce, pari circa al 20%, il quale porta il rendimento della potenza nominale a sfiorare l'80% per quasi tutta la vita produttiva dell'impianto.

La strategia adoperata per incrementare l'efficienza consiste nel creare una pila di due o più celle. Ciò permette di ridurre lo spessore della singola cella e, quindi, di incrementare il campo elettrico interno con conseguente maggiore raccolta di portatori di carica. Inoltre, introducendo celle con band gap diversi si dà vita a una cella denominata "tandem". In questo modo si ha un miglior utilizzo dello spettro solare. Il band gap può essere incrementato mescolando il silicio con il carbonio.

3.2.3 Diseleniuro di rame indio gallio

Il diseleniuro di rame indio gallio (CIGS) è un materiale semiconduttore composto da rame, indio, gallio e selenio. A temperatura ambiente esso si presenta come soluzione solida di diseleniuro di rame e indio (CIS) e di diseleniuro di rame gallio. La sua formula chimica può essere scritta come $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, dove "x" può variare da 1 (diseleniuro di rame indio puro) fino a 0 (diseleniuro di rame gallio puro). Queste leghe sono caratterizzate da coefficienti di assorbimento molto elevati: circa 10^5 cm^{-1} su buona parte dello spettro al disopra dell'energy gap. Ciò permette il 99% di assorbimento della radiazione solare con solo 1 µm di spessore.

Un aspetto chiave che necessitava miglioramenti era la riduzione della dipendenza dai materiali semiconduttori. Questa esigenza ha portato all'emergere della seconda generazione di celle fotovoltaiche a film sottile, tra cui le celle CIGS. In termini di efficienza, il valore record per le celle CIGS è del 23,4%, paragonabile alle migliori celle al silicio. Tuttavia,

l'efficienza delle celle sperimentali non si traduce direttamente in efficienza industriale a causa della natura della produzione su larga scala. Nonostante ciò, le efficienze dei moduli sopra il 20% sono già una realtà. Negli ultimi anni, c'è stato un significativo aumento dell'efficienza delle celle CIGS e si prevedono ulteriori miglioramenti grazie, ad esempio, alla ricerca sui trattamenti alcalini post-deposizione.

Le leghe semiconduttrici calcopirite del Gruppo I-III-VI (Ag, Cu)(In, Ga)(S, Se)₂, comunemente conosciute come CIGS, sono particolarmente favorevoli come materiali assorbitori per celle solari. Presentano band gap diretti che variano da ~1 a 2,6 eV, alti coefficienti di assorbimento e parametri di difetto interni favorevoli che permettono alte durate di vita dei portatori minoritari, e le celle solari realizzate con questi materiali sono intrinsecamente stabili in operazione. Il primo rendimento registrato fu del 12% in un dispositivo monocristallino negli anni '70. Successivamente, gli strati sottili di assorbitori CIGS, i processi e i contatti furono notevolmente migliorati, portando a celle a film sottile con una piccola area e un'efficienza del 23,4%. Gli attuali record di efficienza dei moduli sono del 17,6% su vetro e del 18,6% su acciaio flessibile.

Le celle solari CIGS sono state sviluppate in una configurazione standard di substrato; tuttavia, è anche possibile la deposizione di CIGS a temperature relativamente basse su substrati di metallo o polimero per formare prodotti solari flessibili. I film sottili di CIGS vengono principalmente depositati mediante co-evaporazione/deevaporazione o sputtering e, in misura minore, mediante deposizione elettrochimica e deposizione assistita da fascio ionico. Poiché questi sono composti quaternari, è fondamentale controllare la stechiometria del film sottile durante la fabbricazione. È in corso anche la ricerca per produrre celle solari CIGS completamente o parzialmente depositate in soluzione, e alcuni prevedono che queste potrebbero rappresentare la via definitiva per moduli fotovoltaici ultrasottili, avvolgibili e flessibili.

I passaggi per migliorare l'efficienza delle celle CIGS possono essere descritti come segue:

- evaporazione del composto CIS;
- deposizione bilayer elementare reattiva;
- selenizzazione dei precursori metallici sputterati;
- deposizione chimica a bagno di CdS con ZnO come emettitore;
- legatura al gallio;
- incorporazione di sodio alcalino;
- co-deposizione in tre fasi;
- trattamento post-deposizione con scambio di ioni alcalini pesanti;
- solfurazione dopo selenizzazione (SAS).

I progressi non sono lineari, con il potenziale completo per l'ottimizzazione delle complesse interazioni tra queste tecniche, insieme ad altre in fase di sviluppo (ad es. leghe d'argento), ancora da raggiungere. Un gran numero di scienziati specializzati in CIGS ritiene che si possano raggiungere efficienze del 25%.

Le celle fotovoltaiche basate sulla tecnologia CIGS sono composte da una pila di film sottili depositati su un substrato di vetro mediante sputtering a magnetron: un elettrodo inferiore di molibdeno (Mo), uno strato assorbitore di CIGS, uno strato buffer di CdS e un elettrodo superiore di ossido di zinco drogato con alluminio (ZnO). La co-evaporazione e lo strato buffer di CdS depositano lo strato attivo di CIGS attraverso un bagno chimico in una procedura regolare.

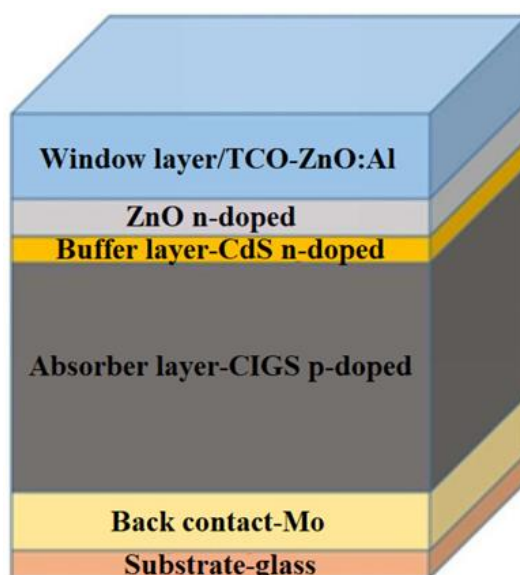


Figura 3.2.3: Rappresentazione della pila di una cella solare CIGS

3.2.4 Tellururo di cadmio

Il tellururo di cadmio (CdTe) è un semiconduttore ideale per il fotovoltaico a film sottile, in quanto presenta diverse proprietà vantaggiose. Infatti, oltre ad avere una band gap prossima al meglio per la conversione dell'energia solare (1.44 eV), è un materiale facile da maneggiare per quanto riguarda il processo di deposizione. Per questo motivo, si stanno facendo grandi sforzi per la produzione in larga scala di moduli prodotti con tale materiale e attualmente il CdTe è il secondo più usato, dopo il silicio, nel mercato mondiale del fotovoltaico. Sul versante della ricerca, le celle prodotte in laboratorio hanno mostrato un'efficienza superiore al 16 %. La cella è costituita da uno strato superiore di vetro, rivestito inferiormente da una superficie di SnO₂. Celle ad alta efficienza utilizzano CdS per costruire l'eterogiunzione con lo strato di CdTe. A causa del mescolamento tra lo strato di CdTe e lo strato di CdS, l'eterogiunzione presenta una struttura a bande uniforme e priva di salti con energy gap variabile gradualmente da quella del CdS a quella del CdTe.

Le celle fotovoltaiche di seconda generazione includono anche le celle solari basate su CdTe. Una proprietà interessante del CdTe è la riduzione delle dimensioni della cella: grazie alla sua alta efficienza spettrale, lo spessore dell'assorbitore può essere ridotto a circa 1 μm senza una significativa perdita di efficienza, sebbene sia necessario ulteriore lavoro. Le celle super-sottili sono particolarmente attraenti per applicazioni flessibili, specialmente nell'integrazione fotovoltaica negli edifici grazie al loro peso ridotto, e possono essere sviluppati pannelli fotovoltaici trasparenti con CdTe grazie alla scelta del rivestimento trasparente.

La loro trasparenza varia da circa il 10% al 50%, con lo svantaggio che un aumento della trasparenza riduce necessariamente l'efficienza. Tuttavia, i pannelli trasparenti potrebbero sostituire i pannelli delle finestre negli edifici, generando elettricità che potrebbe essere utilizzata per alimentare l'edificio stesso, oltre a contribuire alla riduzione del rumore e all'isolamento termico, poiché la maggior parte dei pannelli è incassata in vetri doppi.

La tecnologia delle celle solari CdTe si è sviluppata notevolmente nel corso del tempo. Negli anni '80, l'efficienza delle celle certificate raggiungeva il 10%, e negli anni '90, l'efficienza era superiore al 15% grazie all'uso di una struttura a strati di vetro/SnO₂/CdS/CdTe e alla ricottura in un ambiente di CdCl₂. Negli anni 2000, l'efficienza delle celle ha raggiunto il 16,7% utilizzando Cd₂SnO₄ e Zn₂SnO₄ depositati per sputtering come strati conduttivi trasparenti.

Attualmente, i film sottili CdTe rappresentano meno del 10% del mercato globale del fotovoltaico, con una capacità che si prevede aumenterà, questa tecnologia è infatti sempre più utilizzata nei sistemi sul tetto e nelle applicazioni fotovoltaiche integrate negli edifici. La maggior parte delle celle CdTe commerciali sono prodotte da First Solar, che ha raggiunto efficienze record delle celle del 22,1% ed efficienze medie dei moduli commerciali del 17,5-18%.

Una gamma di approcci relativamente semplici ed economici è stata utilizzata per produrre celle solari con un'efficienza del 10-16%. Esempi di diverse tecniche di deposizione promettenti ed economiche includono:

- sublimazione in spazio chiuso,
- deposizione a spruzzo,
- elettrodeposizione,
- stampa serigrafica,
- sputtering.

L'aumento recente dell'efficienza è dovuto in parte all'ottimizzazione quasi massima della fotocorrente attraverso l'ottimizzazione delle proprietà ottiche della cella, eliminando l'assorbimento parassitico del CdS e introducendo CdSe_xTe_{1-x} con un minore band gap. CdSe_xTe_{1-x} estende la larghezza di banda dell'assorbitore da ~1,4 a 1,5 eV e aumenta il tempo di vita dei portatori, migliorando così la raccolta della fotocorrente senza una perdita proporzionale della stessa. L'uso di ZnTe nel contatto posteriore migliora anche significativamente l'ohmicità del contatto e quindi l'efficienza.

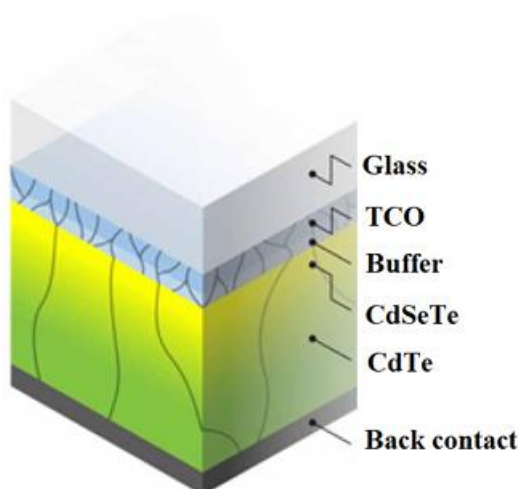


Figura 3.2.4: Schema di una cella solare al CdTe

3.2.5 Arseniuro di gallio

Negli anni passati, le celle solari all'arseniuro di gallio (GaAs) sono state ampiamente utilizzate in applicazioni spaziali per la loro maggiore efficienza e resistenza sia alle alte temperature, che alle radiazioni, rispetto alle celle al silicio. Tuttavia, l'adozione su larga scala in campo terrestre è stata limitata dagli elevati costi di produzione, causati dalla limitata disponibilità di gallio. Recentemente, grazie alla tecnologia a film sottile, questi costi si sono ridotti, rendendo possibile il loro impiego anche a livello terrestre.

Diversamente dalle celle al silicio, è possibile depositare film sottili di GaAs monocristallino su substrati plastici flessibili, permettendo la produzione di celle a film sottile con

un'efficienza estremamente elevata. Inoltre, l'arseniuro di gallio presenta un band gap diretto, pari a 1,42 eV a temperatura ambiente (25 °C), che conferisce un potere di assorbimento superiore rispetto al silicio monocristallino, permettendo di assorbire un numero elevato di fotoni anche con uno spessore ridotto del materiale. Un band gap diretto significa che il momento angolare degli elettroni nella banda di conduzione e delle lacune nella banda di valenza è identico. Pertanto, assorbendo un fotone, l'elettrone può passare direttamente nella banda di conduzione senza trasferire momento angolare al reticolo cristallino, come avviene invece con un band gap indiretto come quello del silicio, che comporta un minore potere di assorbimento.

La tecnica più comune per la produzione di film di GaAs è l'epitaxial lift-off (ELO). Questo metodo prevede la separazione di una sottile pellicola di GaAs da uno strato monocristallino tramite l'uso di un acido. Le celle a film sottile di GaAs a singola giunzione hanno raggiunto un'efficienza del 28,8%. L'efficienza più alta dei semiconduttori GaAs è stata raggiunta con una tripla giunzione, arrivando fino al 42,3%.

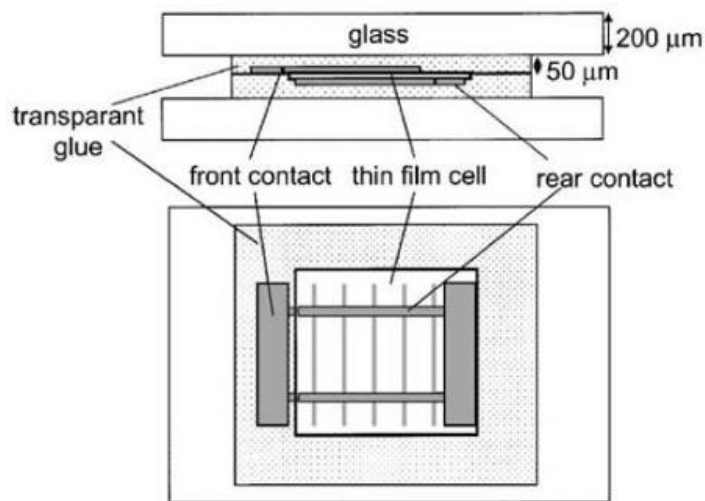


Figura 3.2.5: Cella solare GaAs vista di lato e dall'alto

Capitolo 4

Celle Solari di terza generazione

Il presente capitolo tratta dei materiali adoperati per la produzione di celle fotovoltaiche di terza generazione e il loro principio di funzionamento. Questa generazione rappresenta una vasta gamma di approcci, dai sistemi economici a bassa efficienza, ai sistemi costosi ad alta efficienza per applicazioni che vanno dall'integrazione negli edifici alle applicazioni spaziali. Le celle fotovoltaiche di terza generazione sono talvolta denominate "concetti emergenti" a causa della loro scarsa penetrazione di mercato, nonostante alcune di queste siano state studiate per oltre 25 anni.

L'ultima parte è dedicata ad accorgimenti recentemente adoperati per incrementare l'efficienza di celle di terza generazione e non.

Queste celle differiscono da quelle delle generazioni precedenti per l'utilizzo di materiali organici, cioè materiali contenenti carbonio. Le celle a film sottile che ne derivano non hanno ancora raggiunto l'efficienza delle celle a film sottile inorganiche, ma il loro sviluppo è stato spinto dalle prospettive di una produzione a basso costo.

4.1 Cella Solare Dye-Sensitized (DSSC)

La cella solare Dye-Sensitized (DSSC), è stata oggetto di ricerca per diversi decenni. L'aspetto chiave di tale cella, che la distingue da tutte le altre, è che l'elemento responsabile dell'assorbimento della luce (dye) è separato dal materiale dove le cariche vengono trasportate. Tale caratteristica si pensa possa essere un fattore significativo nella riduzione dei costi di produzione, rispetto alle celle di prima e seconda generazione. In particolare, la cella DSSC ha suscitato particolare interesse per applicazioni nel fotovoltaico integrato agli edifici, nel quale le celle fungono da rivestimento esterno o da rimpiazzo per elementi semitrasparenti. Attualmente, l'efficienza massima misurata con questo tipo di cella è pari al 10.4%, con $I_{sc} = 20.5 \text{ mAcm}^{-2}$, $\phi_{oc} = 0.72 \text{ V}$ e $ff = 0.70$.

La prima cella dye sensitized fu costruita nel 1972, utilizzando come elemento assorbente molecole di clorofilla e come semiconduttore ossido di zinco (ZnO). L'efficienza di tale cella era estremamente bassa in quanto, essendo le molecole di clorofilla depositate su di una superficie pressoché piana, riuscivano ad assorbire appena l'1% di fotoni incidenti. Si decise dunque di sostituire l'ossido di zinco con il diossido di titanio (TiO_2), avendo quest'ultimo una struttura nanoporosa. In questo modo, la superficie di contatto tra il semiconduttore e le molecole assorbenti, che praticamente lo rivestono, crebbe di un fattore 1000. Si raggiunse così un'efficienza pari al 7%.

Attualmente invece, la molecola assorbente tipicamente utilizzata è un complesso metallorganico di rutenio, come si vede nella figura 4.1. Tale molecola assorbe fotoni con energia maggiore di 1.72 eV e, nello stato eccitato, inietta un elettrone nella banda di conduzione del semiconduttore adoperato, generalmente TiO_2 . Il diossido di titanio ha un band gap di circa 3.2 eV ed è costituito da particelle dal diametro di 20 - 30 nm. Gli elettroni, dopo essere stati iniettati nella banda di conduzione, diffondono verso l'elettrodo, costituito da un ossido conduttore trasparente (TCO). Gli elettroni persi dalla molecola assorbente vengono forniti da un elettrolita, generalmente a base di iodio, mediante riduzione. A sua volta, l'elettrolita riceve elettroni dal catodo a cui si affaccia, il quale è collegato al circuito esterno. La riduzione dell'elettrolita è generalmente catalizzata da un sottile strato di platino. Dunque,

l'elettrolita si può considerare come il mezzo di diffusione delle lacune. Una caratteristica fondamentale di questo processo è che l'iniezione di elettroni dalla molecola assorbente al semiconduttore avviene in un intervallo di qualche femtosecondo (10^{-15} s), mentre il passaggio di elettroni dall'elettrolita alla molecola avviene in un tempo nell'ordine dei microsecondi. Ciò evita processi di ricombinazione delle cariche.

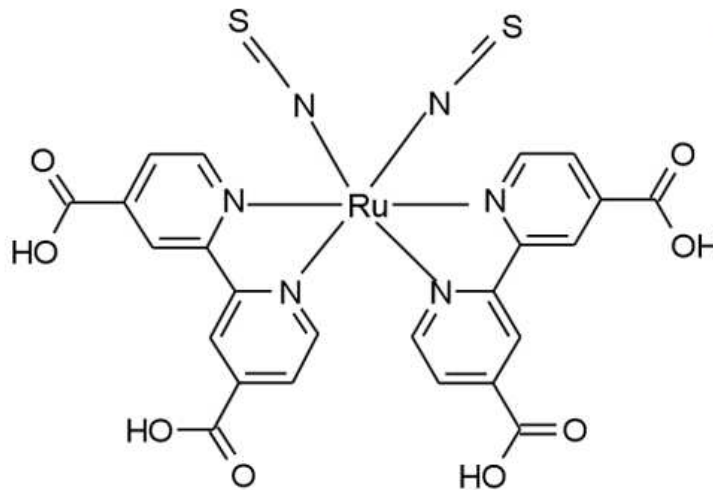


Figura 4.1: Complesso metallorganico di rutenio

Le celle DSSC sono promettenti come dispositivi fotovoltaici grazie alla loro semplice fabbricazione, ai bassi costi dei materiali e ai loro vantaggi in termini di trasparenza, capacità di colore e flessibilità meccanica. Le principali sfide nella commercializzazione delle DSSC sono la scarsa efficienza di conversione fotoelettrica e la stabilità delle celle. L'efficienza teorica massima di conversione energetica è stata stimata al 32% per le DSSC; tuttavia, l'efficienza massima riportata fino ad oggi è solo del 13%. È in corso un intenso lavoro per comprendere i parametri che governano le DSSC per migliorare la loro efficienza. Numerosi tentativi sono stati fatti per ottimizzare la coppia redox e l'assorbimento del colorante, modificare un semiconduttore a largo gap di banda come elettrodo di lavoro e sviluppare un controlettrodo.

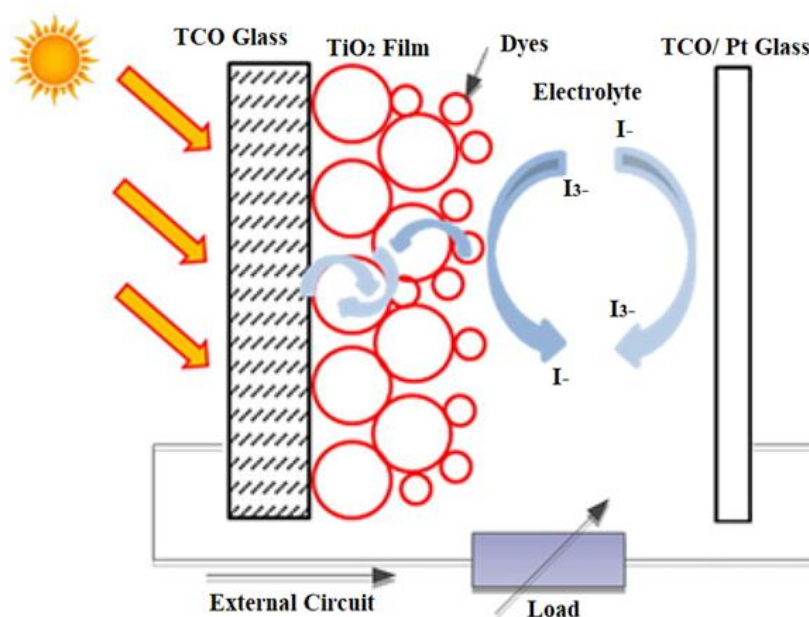


Figura 4.2: Schema di una cella solare Dye-Sensitized

4.2 Celle Solari Organiche e Polimeriche (OSC)

La capacità dei polimeri semiconduttori organici di trasportare cariche elettriche e di assorbire luce nella parte ultravioletta dello spettro solare è dovuta all'ibridizzazione sp^2 degli atomi di carbonio. Infatti, in questa situazione, l'elettrone dell'orbitale p_z di ogni atomo ibridizzato forma un legame π con gli elettroni p_z vicini, dando vita ad un'unica banda energetica lungo la catena degli atomi di carbonio.

La caratteristica di ogni semiconduttore è che vi sia un gap energetico tra la banda di valenza e la banda di conduzione. Nel caso dei semiconduttori organici, tale gap corrisponde alla differenza di energia tra il più alto orbitale molecolare occupato (HOMO) e il più basso orbitale molecolare non occupato (LUMO). Per gli elettroni π , come spiegato prima, tali orbitali formano bande continue.

Quando il polimero semiconduttore assorbe un fotone, forma un eccitone, cioè una coppia elettrone-lacuna legata da interazione coulombiana. L'energia di interazione tra i portatori di carica varia da qualche decimo di eV a 1 eV, ben al di sopra dell'energia termica a temperatura ambiente, pari a 0.025 eV. Dunque, l'eccitone non ha energia termica sufficiente per separarsi e la coppia elettrone-lacuna tenderebbe a ricombinarsi radiativamente. Affinché vi sia la separazione dei portatori, si devono presentare altri meccanismi, i quali saranno approfonditi successivamente.

Supponendo che i portatori di carica siano stati separati, l'elettrone può muoversi liberamente nella banda di conduzione generata dalla sovrapposizione dei livelli LUMO, mentre la lacuna può muoversi nella banda di valenza generata dalla sovrapposizione dei livelli HOMO. I portatori di carica nei semiconduttori organici hanno una mobilità ridotta rispetto ai semiconduttori inorganici. Tale caratteristica e il fatto che band gap di circa 2 eV limitano l'assorbimento alla parte a frequenze elevate dello spettro solare, sarebbero seri inconvenienti per l'impiego dei polimeri nel fotovoltaico. D'altra parte, gli alti coefficienti di assorbimento, nell'ordine di 10^5 cm^{-1} , permettono di limitare gli spessori dei polimeri organici nelle celle fotovoltaiche a qualche centinaio di nm, superando il problema della bassa mobilità.

Formatasi una coppia elettrone-lacuna nel polimero semiconduttore, il meccanismo adoperato per separare tali portatori consiste nell'affiancare a tale polimero un altro materiale semiconduttore con affinità elettronica maggiore. In questo modo, l'elettrone passerà dal polimero eccitato alla banda di conduzione del materiale semiconduttore adoperato. La lacuna, invece, rimane nella banda di valenza del polimero. Per questo motivo, il polimero eccitato viene spesso denominato materiale donatore, mentre il semiconduttore che accoglie l'elettrone viene denominato materiale accettore.

La prima cella organica testata nel 1970 era costituita da un polimero organico frapposto tra due elettrodi metallici con funzione lavoro differente. Dunque, il materiale donatore era costituito dal polimero mentre il materiale accettore dall'elettrodo con funzione lavoro maggiore. Poiché la superficie di interfaccia tra il materiale accettore e il materiale donatore era ridotta, molte coppie elettrone-lacuna non riuscivano a separarsi e, dunque, si ricombinavano, a danno dell'efficienza della cella. L'efficienza di tale cella, infatti, era al di sotto dell' 1%.

Nel 1986 si introdusse la prima cella organica a doppio strato, nella quale vi erano due strati di materiali polimerici differenti frapposti tra due elettrodi metallici. In questo caso, il materiale accettore e il materiale donatore erano entrambi polimeri semiconduttori. Il polimero accettore, però, aveva affinità elettronica maggiore rispetto al polimero donatore. In

questo modo, gli eccitoni avevano una probabilità di separazione maggiore, sebbene tale separazione potesse avvenire solo sulla superficie di interfaccia dei due polimeri. Si raggiunse un'efficienza pari all'1%.

La svolta avvenne nel 1995, quando si introdusse il concetto di bulk heterojunction (BHJ). Nella cella BHJ, come nel caso precedente, si utilizzano due materiali polimerici distinti nei ruoli di accettore e donatore. La differenza risiede nel fatto che tali materiali non hanno una superficie di interfaccia di forma piana ben definita, ma sono quasi miscelati uno con l'altro. In questo modo, la superficie nei pressi della quale può avvenire la separazione dell'eccitone è molto maggiore rispetto ai casi precedenti. Ciò determinò un incremento di efficienza di questo tipo di celle, raggiungendo un valore prossimo al 5%.

Negli ultimi dieci anni, sono stati fatti enormi progressi, con efficienze di conversione della potenza che raggiungono oltre il 14% per un dispositivo a giunzione singola e oltre il 17% per un dispositivo tandem attraverso la progettazione di nuovi materiali fotoattivi NIR (near infrared radiation) a banda stretta. Rispetto ai materiali fotovoltaici organici a banda larga, i materiali donatori a banda stretta e gli accettori non-fullerenici con copertura solare estesa al range NIR mostrano tipicamente orbitali elettronici più strettamente sovrapposti, una più facile delocalizzazione degli elettroni, una costante dielettrica più alta, un momento di dipolo più forte e una minore energia di legame degli eccitoni. Queste proprietà rendono i materiali fotovoltaici a banda stretta importanti per le celle solari organiche ad alte prestazioni, inclusi dispositivi a giunzione singola e tandem.

La struttura BHJ più avanzata, combinando materiali donatori e accettori organici, ha mostrato una grande speranza per celle solari organiche a basso costo e leggere. Attualmente, il materiale accettore più utilizzato per le celle bulk heterojunction è il PCBM, cioè un derivato solubile del fullerene. Il fullerene, infatti, possiede un'affinità elettronica molto elevata, nonché una mobilità di carica molto maggiore rispetto ai polimeri organici comunemente adoperati. In figura 4.3 è illustrato il processo nel quale l'elettrone viene ceduto al fullerene, passando nella sua banda di conduzione. La lacuna, invece, rimane nella banda di valenza del semiconduttore originariamente eccitato dal fotone.

Una volta separati, i portatori di carica raggiungono i relativi elettrodi, spinti perlopiù da un campo elettrico interno, proprio come in una classica giunzione p-n.

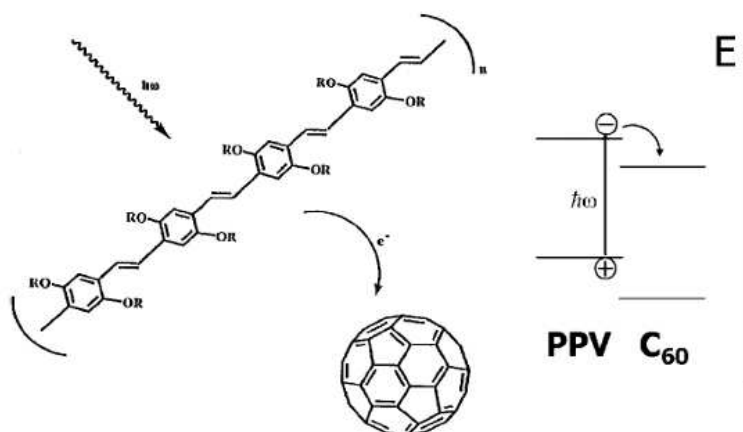


Figura 4.3

Come accennato in precedenza esistono indubbie limitazioni all'efficienza delle celle organiche dovute alle citate caratteristiche dei materiali. Ciononostante, la facilità di preparare i dispositivi con tecniche a basso costo (ad esempio spin coating, serigrafia, stampa ink jet) e

con ottime prospettive di deposizione su grandi aree (stampa su rotativa), superiori al metro quadro, mantiene estremamente vivace la ricerca in questo settore del fotovoltaico.

Una strategia intelligente nella progettazione dello strato attivo può essere riassunta nell'ottimizzazione del rapporto di peso tra i materiali donatori e accettori, utilizzando materiali a banda ultra-stretta come terzo componente per migliorare l'efficienza di utilizzo della luce NIR e regolando lo spessore dello strato attivo per ottenere un compromesso tra la raccolta dei fotoni e l'accumulo di carica. Molti sforzi sono stati fatti per ottimizzare l'elettrodo superiore traslucido: una conduttività e una trasmittanza ben bilanciate nel range della luce visibile, una maggiore riflettanza nel range della luce NIR o ultravioletta (UV) e una migliore compatibilità con gli strati attivi. In termini di ingegneria del dispositivo, sono stati utilizzati cristalli fotonici, rivestimenti antiriflesso, microcavità ottiche e strutture dielettriche/metallo/dielettriche (DMD) per realizzare trasmissione e riflessione selettive per il miglioramento simultaneo dell'efficienza di conversione della potenza e della trasmissione media della luce visibile nelle OSC traslucide.

4.3 Celle Solari Multi-Giunzione

Le celle solari multi-giunzione (MJ) consistono di più giunzioni p-n fabbricate da vari materiali semiconduttori, con ciascuna giunzione che produce una corrente elettrica in risposta alla luce di una diversa lunghezza d'onda, migliorando così la conversione della luce solare incidente in elettricità e l'efficienza del dispositivo. Il concetto di utilizzare vari materiali con diversi gap di banda è stato suggerito per sfruttare il numero massimo possibile di fotoni ed è noto come cella solare tandem. Un'intera cella può essere fabbricata con gli stessi materiali o con materiali diversi, offrendo un ampio spettro di possibili design.

Di solito, le celle sono integrate monoliticamente e collegate in serie attraverso una giunzione tunnel, e l'abbinamento della corrente tra le celle è ottenuto regolando il gap di banda e lo spessore di ciascuna cella. La fattibilità teorica dell'uso di più gap di banda è stata esaminata e si è scoperto che era del 44% per due gap di banda, 49% per tre gap di banda, 54% per quattro gap di banda e 66% per un numero infinito di gap. La figura 4.4 illustra uno schema di una cella solare tripla InGaP/(In)GaAs/Ge e presenta tecnologie cruciali per migliorare l'efficienza di conversione.

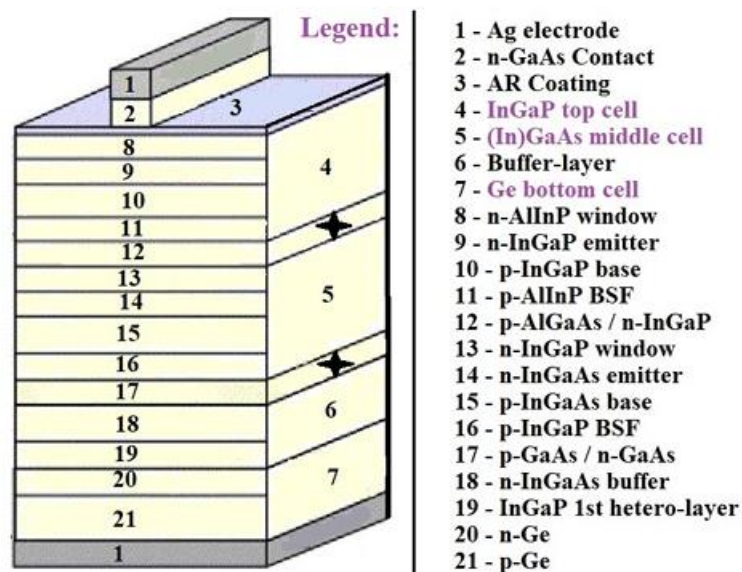


Figura 4.4

Le celle solari triple InGaP/(In)GaAs/Ge a griglia abbinata sono state ampiamente utilizzate nei fotovoltaici spaziali e hanno raggiunto la massima efficienza reale di oltre il 36%. Il pesante bombardamento di radiazioni da parte di varie particelle energetiche nell'ambiente spaziale danneggia inevitabilmente le celle solari e causa la formazione di ulteriori centri di ricombinazione non radiativa, il che riduce la lunghezza di diffusione dei portatori di carica minoritari e porta a una riduzione dell'efficienza delle celle solari. Le sub-celle nelle celle solari multi-giunzione sono collegate in serie; la sub-cella con il maggior degrado da radiazione degrada l'efficienza della cella solare multi-giunzione. Per migliorare la resistenza alle radiazioni delle sub-celle (In)GaAs, possono essere adottate misure come la riduzione della concentrazione di drogante o la diminuzione dello spessore della regione di base.

4.4 Celle Solari con Banda Intermedia Aggiuntiva

Il National Renewable Energy Laboratory stima che le celle fotovoltaiche multi-giunzione e IBSC (Intermediate Band Solar Cells) abbiano la più alta efficienza in condizioni sperimentali (47,1%). La caratteristica principale di queste celle è precisamente la banda intermedia aggiuntiva nel band gap del silicio. Attualmente, nella letteratura mondiale sono specificati due tipi di queste celle: IBSC (celle solari a banda intermedia) e IPV (Impurity Photovoltaic Effect). L'Impurity Photovoltaic Effect è una delle soluzioni utilizzate per aumentare la risposta agli infrarossi delle celle fotovoltaiche e quindi aumentare l'efficienza di conversione dell'energia solare in elettricità. L'idea dell'effetto IPV si basa sull'introduzione di difetti di radiazione profondi nella struttura del cristallo semiconduttore. Questi difetti garantiscono un meccanismo di assorbimento multi-step per i fotoni con energie inferiori alla larghezza del band gap. L'aggiunta di dopanti IPV nella struttura della cella solare al silicio, in determinate condizioni, aumenta la risposta spettrale, la densità di corrente a corto circuito e l'efficienza di conversione.

Una delle principali direzioni di studio con grande potenziale di sviluppo sono appunto le IBSC. Rappresentano un concetto di celle solari di terza generazione e coinvolgono non solo il silicio, ma anche altri materiali. L'idea alla base del concetto di cella solare a banda intermedia è di assorbire fotoni con un'energia corrispondente alla larghezza della sotto-banda nella struttura della cella. Questi fotoni sono assorbiti da un materiale simile a un semiconduttore che, oltre alle bande di conduzione e valenza, ha una banda intermedia (IB) nel band gap del semiconduttore convenzionale (figura 4.5). Nelle IBSC, gli strati di silicio sono impiantati con dosi molto elevate di ioni metallici per creare un livello di energia aggiuntivo.

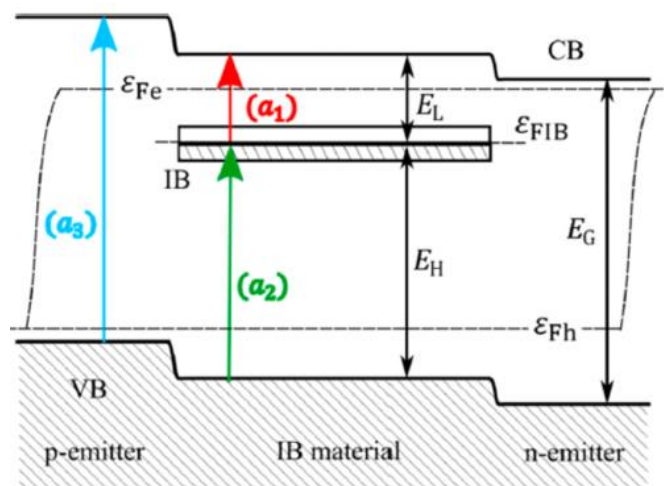


Figura 4.5: Diagramma delle bande energetiche di una IBSC

Sulla base della ricerca condotta sull'effetto dei difetti introdotti nella struttura del silicio, è stato sviluppato un modello secondo il quale l'introduzione di difetti profondi selezionati nel sito di cattura dei portatori di carica migliora l'efficienza delle celle PV. Di particolare interesse sono i difetti che facilitano il trasporto dei portatori maggioritari e i difetti che contrastano l'accumulo dei portatori minoritari. Questo contribuisce significativamente a ridurre il processo di ricombinazione nel sito di cattura dei portatori di carica. Infine, introducendo difetti nella struttura del silicio sottostante la cella solare, si combina un'efficace passivazione superficiale con una simultanea riduzione delle perdite ottiche.

L'introduzione di bande intermedie nei semiconduttori, utilizzando l'impianto ionico, può essere eseguita utilizzando due metodi: introducendo dopanti ad altissima concentrazione nel substrato semiconduttore o impiantando lo strato di silicio con ioni metallici ad alta dose. L'aumento dell'uso dell'impianto ionico nel processo di produzione delle celle fotovoltaiche ha il potenziale di ridurre i costi di implementazione e aumentare l'efficacia dei costi delle celle al silicio aumentando la loro efficienza. L'uso della tecnologia di impianto ionico fornisce una maggiore precisione del doping dello strato di silicio e la generazione di livelli di energia aggiuntivi nel band gap, oltre a ridurre le singole fasi di fabbricazione delle celle, il che si traduce in una migliore qualità e costi di produzione inferiori.

Di recente, la tecnica dell'impianto ionico sta guadagnando popolarità nell'industria solare, sostituendo gradualmente la tecnica di diffusione utilizzata da molti anni. Come mostrato nella figura 4.6, si prevede che le prestazioni delle celle continueranno a migliorare man mano che la tecnologia evolverà verso efficienze più elevate. Oltre al doping locale e di riferimento, i principali vantaggi di questa tecnologia riguardano il controllo ad alta precisione della quantità e della distribuzione delle dosi di dopante, che risulta in alta uniformità, ripetibilità e maggiore efficienza (sopra il 19%), con una distribuzione significativamente più stretta delle prestazioni delle celle.

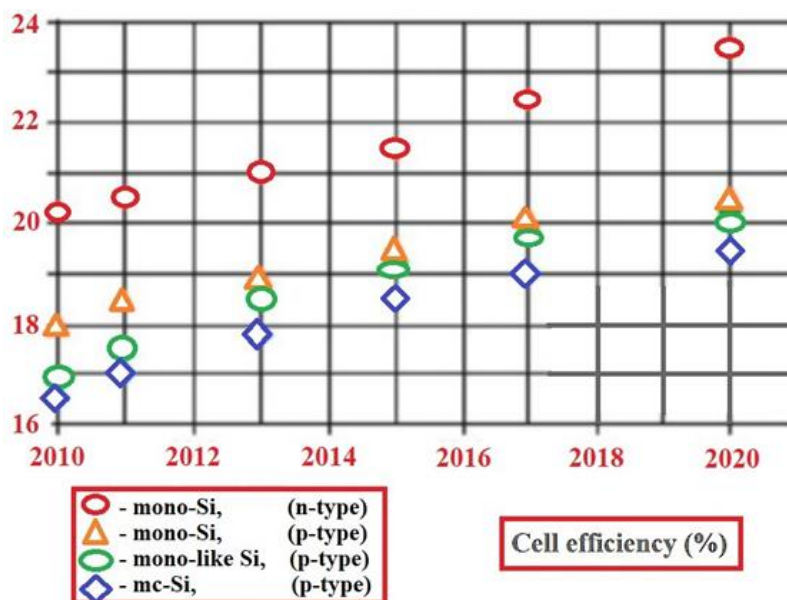


Figura 4.6

Nella tecnica di impianto ionico, gli ioni scelti con l'impurità richiesta vengono inseriti nel semiconduttore accelerando gli ioni dell'impurità a un livello di energia elevato e impiantando gli ioni nel semiconduttore. L'energia data agli ioni dell'impurità definisce la profondità dell'impianto ionico. Contrariamente alla tecnologia di diffusione (dove la dose di ioni

dell'impurità viene introdotta solo sulla superficie), nella tecnica di impianto ionico, una dose controllabile di ioni dell'impurità può essere posta in profondità nel semiconduttore.

4.5 Nanotecnologie applicate alle celle fotovoltaiche

4.5.1 Nanotubi al carbonio

I nanotubi di carbonio assomigliano a uno o più fogli di grafene arrotolati su sé stessi, presentando una struttura esagonale di atomi di carbonio con eccellenti proprietà elettriche e meccaniche. Essi si suddividono in due categorie: nanotubi a parete singola (SWCNT) e nanotubi a parete multipla (MWCNT). I SWCNT sono costituiti da un singolo foglio di grafene avvolto su sé stesso, mentre i MWCNT sono formati da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro.

Grazie alle loro proprietà fotosensibili, i nanotubi di carbonio sono stati impiegati nella ricerca fotovoltaica negli ultimi anni. Per i SWCNT, in particolare, è stato determinato che il gap energetico dipende dal diametro, permettendo loro di assorbire luce dall'infrarosso all'ultravioletto. Quando rivestiti con semiconduttori drogati di tipo p e n, formano una giunzione p-n con una superficie di interfaccia molto estesa, migliorando la generazione di portatori di carica. I SWCNT sono stati utilizzati in celle fotovoltaiche a eterogiunzione p-n con silicio cristallino di tipo n, mostrando valori di efficienza in laboratorio superiori al 10%.

I nanotubi di carbonio sono utilizzati anche come elettrodi trasparenti per celle solari polimeriche o integrati nelle celle DSSC per aumentare la corrente di cortocircuito. Infine, è in fase di studio una cella fotovoltaica "all carbon", in cui lo strato assorbitore ed elettro-donatore è costituito da nanotubi, mentre lo strato elettro-accettore è costituito da molecole di fullerene C60.

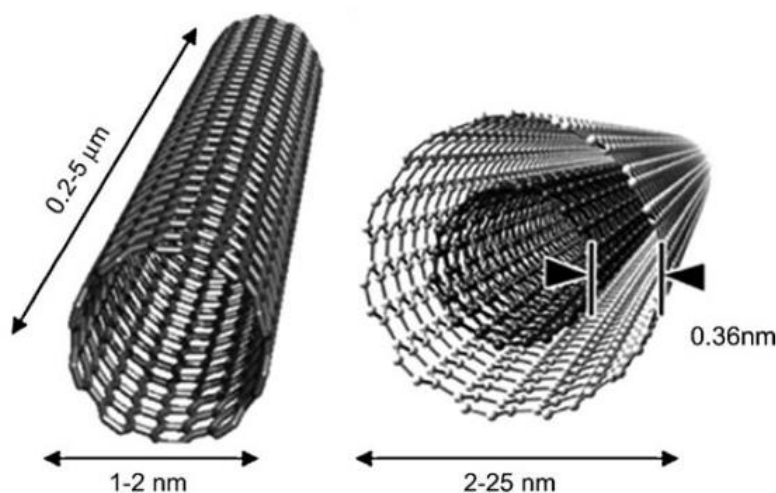


Figura 4.7: Nanotubo a parete singola (a sinistra), e nanotubo a parete doppia (a destra)

4.5.2 Quantum dots

Un quantum dot (punto quantico) è un nanocristallo costituito da materiale semiconduttore sufficientemente piccolo da esibire proprietà quantistiche. Le proprietà elettroniche di un quantum dot sono intermedie tra le proprietà generali del semiconduttore e quelle di una singola molecola: la loro peculiarità è che il band gap, inteso come differenza di energia tra il livello più alto di uno stato occupato ed il più basso non occupato, dipende dalle dimensioni del punto (figura 4.8) e, quindi, può essere opportunamente controllato sfruttando le attuali tecniche fisico-chimiche di preparazione.

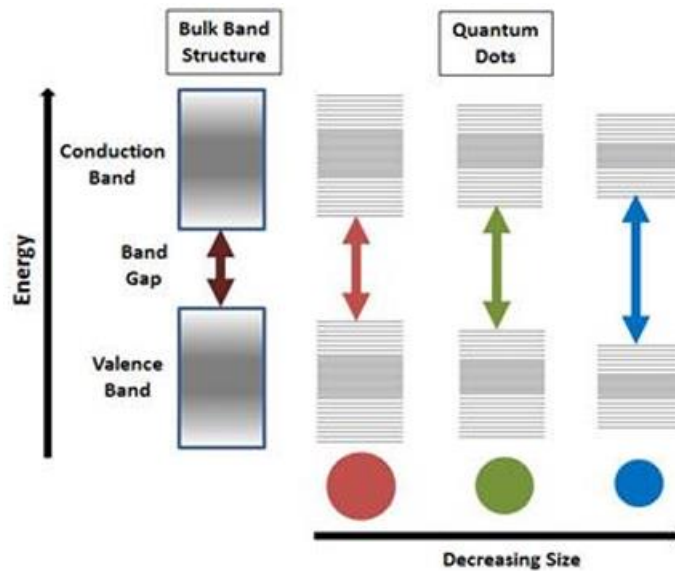


Figura 4.8: Variazione del band gap in relazione alle dimensioni del quantum dot

Grazie alla proprietà di modificare a piacere lo spigolo di assorbimento, i quantum dots vengono inclusi nelle celle fotovoltaiche per incrementarne l'efficienza. In particolare, vengono adoperati per riuscire a convertire l'energia dei cosiddetti "portatori caldi": quando il semiconduttore assorbe un fotone con energia superiore al suo band gap, l'energia in eccesso viene convertita in calore e, di fatto, viene dissipata. Mediante l'ausilio dei quantum dots è possibile imbrigliare tale energia e convertirla in energia elettrica. Inoltre, uno strato di quantum dots con spigolo di assorbimento più basso dell'emitter, inserito nella regione intrinseca di una cella p-i-n, come mostrato nella figura 4.9, serve ad assorbire (e convertire in coppie elettrone-lacuna) i fotoni di energia minore dell'energy gap dell'emitter che altrimenti andrebbero sprecati.

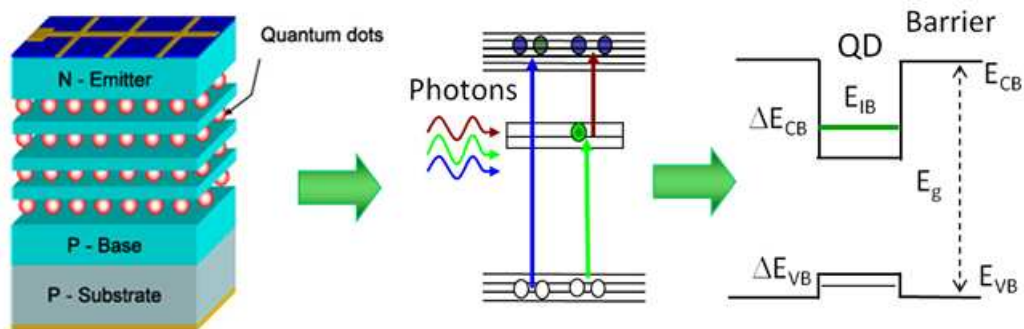


Fig. 4.9: Schema del principio operativo e del diagramma a bande di una cella p-i-n con quantum dots

Le celle solari a punti quantici hanno coefficienti di assorbimento relativamente elevati. In una cella solare si verificano quattro processi consecutivi:

- assorbimento della luce e formazione dell'eccitone,
- diffusione dell'eccitone,
- separazione delle cariche
- trasporto delle cariche.

A causa della scarsa mobilità e della breve vita degli eccitoni nei polimeri conduttori, i composti organici sono caratterizzati da piccole lunghezze di diffusione degli eccitoni (10-20 nm). In altre parole, gli eccitoni che si formano lontano dall'elettrodo o dallo strato di trasporto delle cariche si ricombinano e l'efficienza di conversione diminuisce.

Lo sviluppo di celle solari a film sottile con perovskiti alogenato di metalli ha portato a una notevole attenzione verso i nanocristalli o i punti quantici (QDs) corrispondenti. Oggi, l'efficienza record delle celle solari a punti quantici è stata migliorata al 16,6% utilizzando QDs colloidali misti con perovskiti. L'universalità di questi nuovi nanomateriali, riguardo alla facilità di fabbricazione e alla capacità di regolare il gap di banda e controllare la chimica superficiale, offre una varietà di possibilità per il fotovoltaico, come celle a giunzione singola, elastiche, traslucide, controllate con eterostrutture e celle solari tandem multi-giunzione che potrebbero spingere ulteriormente il campo.

Tuttavia, una distribuzione di dimensioni più stretta ha il potenziale di migliorare le prestazioni delle celle solari a punti quantici in diversi modi. In primo luogo, il trasporto di elettroni potrebbe essere migliore in QDs più piccoli, poiché i QDs più grandi funzionano come code di banda o trappole superficiali che rendono il trasporto più difficile. In secondo luogo, la tensione a circuito aperto delle celle solari a QD potrebbe essere limitata dal gap di banda più piccolo (dimensioni maggiori) dei QD vicino ai contatti. Migliorare l'omogeneità e l'uniformità delle dimensioni dei QD migliorerebbe anche le prestazioni fotovoltaiche minimizzando tali perdite. Anche se esperimenti controllati come questi non sono ancora stati riportati, è possibile che una sintesi più controllata possa fornire benefici alle celle a QD.

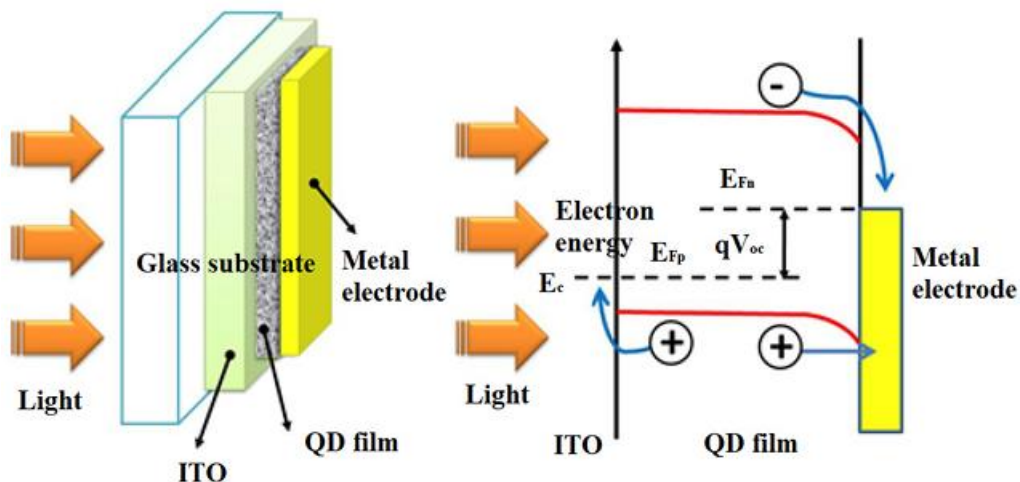


Figura 4.10: Uno schema di una cella solare basata su punti quantici (a sinistra) e un diagramma delle bande di una cella solare (a destra).

Capitolo 5

Celle Solari di quarta generazione

Le celle fotovoltaiche di quarta generazione sono anche conosciute come celle ibride inorganiche perché combinano il basso costo e la flessibilità dei film sottili polimerici con la stabilità delle nanostrutture organiche come nanoparticelle metalliche e ossidi metallici, nanotubi di carbonio (visti in precedenza), grafene e i loro derivati. Questi dispositivi, spesso indicati come "nanofotovoltaici", potrebbero rappresentare il promettente futuro del fotovoltaico.

5.1 Celle Solari a base di grafene

In questa quarta generazione, l'attenzione è particolarmente rivolta al grafene, considerato un nanomateriale del futuro. Grazie alle sue proprietà uniche, come l'alta mobilità dei portatori di carica, la bassa resistività e la trasparenza, e la struttura reticolare bidimensionale, i materiali a base di grafene vengono presi in considerazione per l'uso nei dispositivi fotovoltaici al posto dei materiali convenzionali esistenti. Tuttavia, per ottenere prestazioni adeguate del dispositivo, la chiave per le sue applicazioni pratiche è la sintesi di materiali di grafene con una struttura e proprietà appropriate. In particolare, il grafene altamente conduttivo è adatto per l'uso in dispositivi fotovoltaici flessibili, e la sua alta compatibilità con ossidi metallici, composti metallici e polimeri conduttori lo rende idoneo come elemento selettivo per la raccolta di cariche e come materiale per lo strato intermedio dell'elettrodo.

Negli ultimi due decenni, il grafene è stato sperimentato come materiale fotovoltaico, dimostrando un ruolo significativo come elettrodo trasparente, materiale per il trasporto di elettroni-lacune e strato di buffer nei dispositivi di celle solari.

Possiamo distinguere diversi tipi di celle solari a base di grafene, tra cui celle BHJ (viste in precedenza), celle sensibilizzate da coloranti e celle perovskite. L'efficienza di conversione energetica ha superato il 20,3% per le celle solari a perovskite a base di grafene e ha raggiunto il 10% per le celle solari organiche BHJ. Oltre alla sua funzione di estrazione e trasporto della carica verso gli elettrodi, il grafene svolge un altro ruolo unico: protegge il dispositivo dal degrado ambientale grazie alla sua struttura reticolare bidimensionale compatta, garantendo la stabilità ambientale a lungo termine dei dispositivi fotovoltaici.

Il grafene semiconduttore con band gap pari a zero crea celle solari a giunzione Schottky con semiconduttori di silicio. Anche se il grafene è stato scoperto per la prima volta nel 2004, la prima cella solare grafene-silicio non è stata etichettata come cella n-silicio fino al 2010. La figura 5.1 mostra schematicamente una cella solare grafene-silicio con giunzione Schottky. I fogli di grafene, coltivati mediante deposizione chimica da vapore su film di nichel, sono stati depositati a umido su substrati pre-patternati Si/SiO₂ con un'area efficace di 0,1–0,5 cm². Il foglio di grafene forma un rivestimento sul substrato n-Si esposto, creando una giunzione Schottky. Il foglio di grafene è stato collegato utilizzando elettrodi in oro.

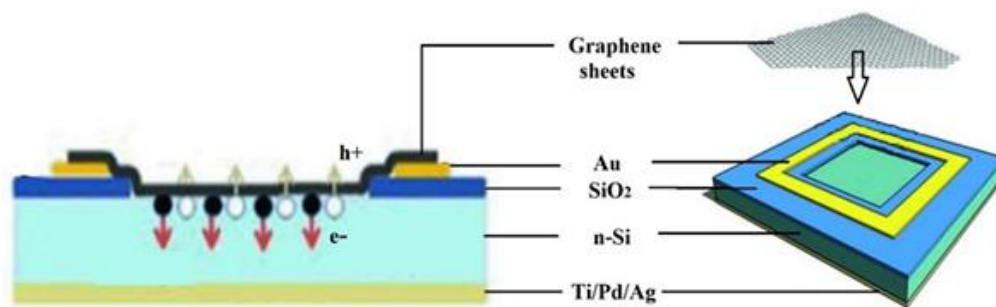


Figura 5.1: Cella solare a giunzione Schottky di grafene-silicio. Vista trasversale (a sinistra), illustrazione schematica della configurazione del dispositivo (a destra)

La sintesi del grafene utilizza principalmente due metodologie: i metodi bottom-up e top-down. Nell'approccio top-down, la grafite è il materiale di partenza e l'obiettivo è intercalare ed esfoliare la grafite in fogli di grafene mediante esfoliazione solida, liquida o elettrochimica. Un altro approccio in questa categoria è l'esfoliazione dell'ossido di grafite in ossido di grafene, seguita dalla riduzione chimica o termica.

Un approccio bottom-up è produrre grafene a partire da precursori molecolari mediante deposizione chimica da vapore o crescita epitassiale. La struttura, la morfologia e le caratteristiche del grafene risultante, compreso il numero di strati, il livello di difetti, la conduttività elettrica e termica, la solubilità e l'idrofilicità o l'idrofobicità, dipendono dal processo di fabbricazione.

Il grafene può assorbire il 2,3% della luce bianca incidente anche se è spesso solo un atomo. Incorporare il grafene in una cella solare in silicio è uno scenario promettente poiché il grafene ha una forte interazione con la luce, soddisfacendo sia i requisiti ottici (alta trasparenza) sia quelli elettrici (bassa resistenza di strato) di un tipico elettrodo conduttivo trasparente. È importante notare che sia la resistenza di strato che la trasparenza del grafene cambiano con il numero di strati. Mentre la resistenza di strato diminuisce con l'aumento del numero di strati di grafene, la trasparenza ottica diminuisce.

Un problema per l'applicazione del grafene è l'assenza di un modo più semplice e affidabile per depositare un monostrato ben ordinato con scaglie a basso costo su substrati target con varie proprietà superficiali. L'altro problema è l'adesione del film sottile di grafene depositato, un argomento che non è ancora stato studiato adeguatamente. Strati continui di grafene su larga area con alta trasparenza ottica e conduttività elettrica possono essere fabbricati mediante deposizione chimica da vapore. Come anodo nei dispositivi fotovoltaici organici, il grafene offre grandi promesse come sostituto dell'ossido di indio-stagno (ITO) grazie al suo processo di produzione intrinsecamente a basso costo e alle eccellenti proprietà di conduttività e trasparenza.

Il principale svantaggio del grafene è la sua scarsa idrofilicità, che influisce negativamente sulla progettazione di dispositivi processati in soluzione, ma questo fatto può essere superato modificando la superficie mediante funzionalizzazione chimica non covalente. Considerando la forza meccanica e la flessibilità del grafene, così come le sue eccellenti proprietà di conduttività, è prevedibile che presto emergeranno nuove applicazioni nella plastica elettronica e nell'optoelettronica, coinvolgendo questa nuova classe di materiali CVD (chemical vapor deposition) a base di grafene. La scoperta apre la strada a strati di grafene a basso costo per sostituire l'ITO nei dispositivi fotovoltaici ed elettroluminescenti.

5.2 Prospettive future e direzioni di ricerca

Dopo aver fornito una panoramica sui materiali adoperati per la conversione fotovoltaica, con relative tecniche di produzione e caratteristiche, è bene capire verso quale direzione la ricerca e l'industria si stiano spingendo. Tale direzione è legata al raggiungimento del miglior rapporto costo-efficienza, tenendo in considerazione altri fattori quali la capacità della cella di essere integrata su molteplici superfici e la possibilità di smaltimento dei materiali adoperati, nonché la loro eventuale tossicità.

Fin dagli inizi delle celle fotovoltaiche, la tecnologia fotovoltaica a base di silicio cristallino ha giocato un ruolo dominante nel mercato, con moduli fotovoltaici cristallini che rappresentano circa il 90% della quota di mercato nel 2020. Negli ultimi anni, si è assistito a uno sviluppo rapido delle celle solari a film sottile (come le celle al tellururo di cadmio (CdTe) e quelle ai composti di indio-gallio-selenio (CIGS)) e delle nuove celle solari (come le celle solari Dye-Sensitized (DSSC) e le celle solari a punti quantici (QDSC).

L'interesse crescente per i sistemi fotovoltaici integrati negli edifici (BIPV) ha contribuito allo sviluppo complessivo della tecnologia fotovoltaica, che ha portato a una riduzione dei costi, aumentando la fattibilità degli investimenti. La maggior parte delle tecnologie standard di seconda generazione mostra efficienze del 20-25%, e sebbene siano costose, il costo delle celle al silicio è diminuito e il miglioramento delle tecnologie al silicio è ora una delle principali direzioni di ricerca.

Il grafene e i suoi derivati sono un'area di ricerca promettente poiché sono nelle prime fasi di ricerca e sviluppo. L'obiettivo dell'uso delle nanostrutture di carbonio è produrre prodotti energeticamente efficienti che combinino strati di trasporto, attivi ed elettrodi. Molti ricercatori che sperimentano sul grafene stanno ora concentrandosi su nuovi derivati del grafene e sulle loro applicazioni innovative nella produzione di dispositivi.

Tuttavia, le tecnologie utilizzate per le celle di terza e quarta generazione sono ancora in fase di prototipazione. Prototipi su scala di produzione sono stati anche costruiti con successo (efficienza del 10-17%). Al contrario, le celle multigiunzione di terza generazione sono già disponibili in commercio e hanno raggiunto fattori di conversione eccezionali (dal 40% a oltre il 50%) che collocano questa alternativa come la migliore.

Le celle di terza generazione, infatti, sommano costi ridotti alla possibilità di essere integrate su una grande varietà di superfici (come già visto). Oltre ad essere flessibili, possono essere anche trasparenti o semi-trasparenti, avendo così la possibilità di fungere da rivestimento per le finestre e le vetrate degli edifici. Inoltre, essendo costituite da materiali organici, sono facili da smaltire. Si intuisce dunque come la ricerca e il mercato si stiano orientando verso pannelli sempre più integrati negli edifici, allontanandosi dalle applicazioni per impianti di potenza.

Bibliografia

- [1] Antonio Luque, Steven Hegedus - "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering" Wiley, 2003.
- [2] Tom Markvart, Luis Castafier "Practical Handbook of Photovoltaics - Fundamentals and Applications" Elsevier Ltd, 2003.
- [3] Safa Kasap - "Principles of Electronic Materials and Devices" McGraw-Hill, 2002.
- [4] Jia Zhu, Ching-Mei Hsu, Zongfu Yu, Shanhui Fan, Yi Cui - "Nanodome Solar Cells with Efficient Light Management and Self-Cleaning" American Chemical Society, 2009.
- [5] T.M. Razykov et al., "Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects", Solar Energy, 2001, 85, 1580-1608.
- [6] Martin A. Green et al., "Solar cell efficiency tables (version 39)", Prog. Photovolt: Res. Appl. 2012, 20, 12-20.
- [7] "Photovoltaic Cell Generations and Current Research Directions for Their Development" Justyna Pastuszek and Paweł Wegierek.
- [8] Al-Ezzi AS, Ansari MNM. "Photovoltaic Solar Cells: A Review". Applied System Innovation. 2022; 5(4):67.
- [9] Sze S, Ng K K. "Physics of Semiconductor Devices". Wiley Online Books, 2006.
- [10] Peter Würfel "Physics of Solar Cells - From Principles to New Concepts" Wiley, 2005
- [11] You J, Dou L, Hong Z, et al. "Recent trends in polymer tandem solar cells research. Progress in Polymer Science", 2013, 38(12): 1909–1928.
- [12] Rau, U., Blank, B., Müller, T. C. M. & Kirchartz, T. Efficiency potential of photovoltaic materials and devices unveiled by detailed-balance analysis. Phys. Rev. Appl. 7, 044016 (2017).
- [13] Adolf Goetzberger et al., "Photovoltaic materials, history, status and outlook", Materials Science and Engineering, 2003, 40, 1-46.
- [14] L. El Chaar et al., "Review of photovoltaic technologies", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15, 2165-2175.
- [15] Yeonwoong Jung, Xiaokai Li, Nitin K. Rajan, André D. Taylor, and Mark A. Reed, "Record High Efficiency Single-Walled Carbon Nanotube/Silicon p-n Junction Solar Cells", Nano Letters, 2013, 13, 95–99.
- [16] Li, S.S. "Semiconductor Physical Electronics"; Li, S.S., Ed.; Springer: New York, NY, USA, 2006.