

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea in Ingegneria elettrotecnica



Tesi di Laurea

**STATO DELL'ARTE DEL FOTOVOLTAICO
ORGANICO**

State of the art in organic photovoltaics

Relatore: Prof. Ing. Arturo LORENZONI

Laureando: Elia TESSARIN

Alla mia famiglia,

Indice

Indice delle figure	iii
CAPITOLO 1	1
Introduzione	1
CAPITOLO 2	3
Nozioni fondamentali	3
2.1 L'effetto fotovoltaico.....	3
2.2 La cella solare: circuito equivalente, caratteristica tensione-corrente e rendimento di conversione.....	4
2.3 Spettro solare e massa d'aria	6
CAPITOLO 3	9
Le generazioni del fotovoltaico.....	9
3.1 Il fotovoltaico di prima generazione.....	12
3.1.1 Celle solari al silicio monocristallino	12
3.1.2 Celle solari al silicio policristallino o multicristallino.....	13
3.2 Il fotovoltaico di seconda generazione	14
3.2.1 Celle solari al Silicio amorfo (a-Si)	14
3.2.2 Celle solari con Tellurio di Cadmio (CdTe).....	15
3.2.3 Celle solari CIGS.....	15
CAPITOLO 4	17
I concetti classici per l'alta efficienza	17
4.1 Beam splitting.....	17
4.2 Celle a giunzioni multiple.....	18
CAPITOLO 5	23
I nuovi concetti per l'alta efficienza.....	23
5.1 Super reticoli.....	23
5.2 Nanocristalli.....	24
5.3 Quantum dots.....	26
CAPITOLO 6	29
Fotovoltaico organico di terza generazione.....	29
6.1 Materiali organici in campo fotovoltaico	29
6.2 Celle solari ibride (DSSCs)	31
6.2.1 La cella di Grätzel: elementi costitutivi.....	32
6.2.2 La cella di Grätzel: funzionamento.....	33
6.2.3 Vantaggi e svantaggi.....	35
6.2.4 Stato attuale e prospettive future delle celle solari DSSC	36
6.2.5 Applicazioni.....	36

6.3 Celle fotovoltaiche organiche (OPV).....	36
6.3.1 Cenni storici sull'evoluzione delle celle OPV.....	37
6.3.2 Descrizione del funzionamento e della struttura di una cella OPV.....	37
6.3.3 Vantaggi e svantaggi.....	38
6.3.4 Stato attuale e prospettive future delle celle solari OPV.....	39
6.3.5 Applicazioni delle celle OPV.....	39
6.4 Diffusione su larga scala del fotovoltaico organico.....	40
CAPITOLO 7.....	41
Esempi di fotovoltaico di terza generazione	41
7.1 Micro celle fotovoltaiche	41
7.2 Celle solari organiche colorate e semitrasparenti	42
7.3 Celle solari a pigmenti sensibili "ricaricabili"	42
7.4 Celle fotovoltaiche multi-uso a pigmenti.....	42
7.5 Celle a nanocristalli usabili come vernici	43
CAPITOLO 8.....	45
Conclusioni	45
Bibliografia	47
Webgrafia	49

Indice delle figure

<i>Figura 1: Schema effetto fotovoltaico</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2: Circuito equivalente di una cella fotovoltaica</i>	<i>4</i>
<i>Figura 3: Caratteristica tensione-corrente di una cella solare in varie condizioni d'illuminazione</i>	<i>5</i>
<i>Figura 4: Spettro visibile.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 5: Cella fotovoltaica in silicio monocristallino</i>	<i>9</i>
<i>Figura 6: Pannelli CIGS</i>	<i>10</i>
<i>Figura 7: Spettro della radiazione solare.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 8: Dispositivo ottico di separazione dei raggi nei diversi colori</i>	<i>17</i>
<i>Figura 9: Esempio di cella multigiunzione.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 10: Ingrandimento al microscopio elettronico di un super reticolo</i>	<i>23</i>
<i>Figura 11: Ingrandimenti al microscopio elettronico di alcuni tipi di nanocristalli.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 12: Immagine ad alta definizione di un quantum dots di InAs</i>	<i>27</i>
<i>Figura 13: Schema semplificato di una cella di Grätzel</i>	<i>34</i>

Capitolo 1

Introduzione

E' evidente, e la storia dell'uomo ne è la conferma, che esiste una stretta correlazione che lega il nostro sviluppo socio-economico al fabbisogno di energia in tutte le sue forme. Inizialmente il legno, poi il carbone e infine il petrolio insieme al gas naturale hanno permesso alla nostra specie di soddisfare i propri bisogni energetici.

Con una popolazione mondiale che ormai sta per toccare i sette miliardi di persone e con una previsione di 8-10 miliardi entro la metà di questo secolo, è opportuno e necessario porsi il problema di come l'umanità potrà continuare a soddisfare il proprio fabbisogno energetico negli anni a venire. Fino a questo momento, e chissà per quanto tempo ancora, la maggior parte della produzione di energia elettrica nel mondo è stata affidata alle fonti fossili che oltre a essere non-rinnovabili, generano ingenti quantità di anidride carbonica: gas-serra che ormai è divenuto, a detta degli esperti, una minaccia reale per l'ecosistema mondiale.

Un aspetto non meno importante è quello legato alla durata residua delle riserve di questa tipologia di fonti che sono prevalentemente localizzate in aree del pianeta instabili politicamente e socialmente. Le attuali conoscenze in campo energetico e scientifico ci indicano come, l'energia nucleare e le fonti rinnovabili, siano le uniche alternative alle fonti fossili. Una delle fonti rinnovabili più interessanti è l'energia solare: basti pensare che ogni secondo la Terra viene colpita da circa 170.000 TW di radiazioni elettromagnetiche, in forma gratuita, non inquinante e, sulla scala dei nostri tempi, inesauribile. Per capire quali siano le potenzialità di questa tecnologia, basti pensare che, teoricamente, l'intero fabbisogno energetico italiano sarebbe coperto destinando l'1,5% del territorio nazionale all'installazione di pannelli solari. D'altro canto, a causa dell'intermittenza che caratterizza questa tipologia di fonte, bisogna dire che non si può fare affidamento solo su di essa ma che può rappresentare un valido contributo, anche se solo parziale, al fabbisogno nazionale.

La scarsa diffusione del fotovoltaico è imputabile agli alti costi dei materiali e ai processi che sono utilizzati per produrre le tradizionali celle al silicio che rappresentano la tecnologia solare più evoluta e diffusamente utilizzata.

Una valida alternativa alle tradizionali celle al silicio cristallino è rappresentata dai materiali organici che evidenziano, in parte, caratteristiche simili ai materiali inorganici già utilizzati ma anche vari elementi di distinzione importanti.

I primi esperimenti su questo tipo di celle risalgono a circa vent'anni fa, è allo scienziato Tang che si deve la prima realizzazione pratica di una cella OPV (Organic Photovoltaics) che aveva un rendimento appena dello 0,9% [2]. Da quell'archetipo di cella organica a oggi, i miglioramenti hanno portato questa tecnologia a sfondare abbondantemente la soglia del 5% che rappresenta il rendimento minimo per lo sfruttamento su larga scala. In laboratorio sono stati raggiunti risultati, sia in termini di efficienza sia di durata, paragonabili alle tradizionali celle al silicio e in futuro ci si aspetta di raggiungere risultati sempre migliori.

L'obiettivo del mio lavoro è di fornire una panoramica, la più completa possibile, delle tecnologie utilizzate nella terza generazione fotovoltaica facendo particolare attenzione a quelle tipologie di celle in cui sono utilizzate sostanze organiche. Oltre ad una breve descrizione del funzionamento, cercherò di mettere in risalto quelle tipologie che hanno già raggiunto risultati apprezzabili da un punto di vista del rendimento di conversione e che per cui sono più vicine alla produzione industriale.

Capitolo 2

Nozioni fondamentali

È utile, per una facile comprensione di questo elaborato, avere ben chiari alcuni concetti che stanno alla base della tecnologia fotovoltaica. Qui di seguito saranno espressi in termini semplici i significati di effetto fotovoltaico, cella solare, spettro solare e massa d'aria.

2.1 L'effetto fotovoltaico

Fu osservato per la prima volta da Alexandre Edmond Becquerel nel 1839. La teoria fisica che sta alla base di questo fenomeno è quella dell'effetto fotoelettrico che valse, nel 1905, il premio Nobel ad Albert Einstein. Molto semplicemente, l'effetto fotovoltaico è basato sulle proprietà di alcuni materiali semiconduttori in grado di convertire l'energia della radiazione solare in energia elettrica, senza parti meccaniche in movimento e senza l'uso di alcuni combustibili [1].

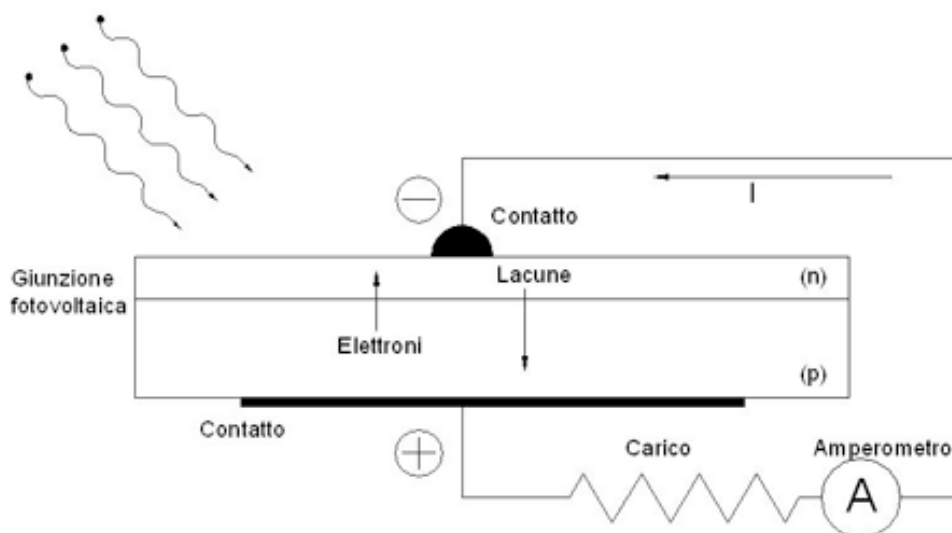


Figura 1: Schema effetto fotovoltaico [L]

Questo processo utilizza il fenomeno fisico dell'interazione di un fotone (radiazione solare) con gli elettroni esterni di alcuni materiali (semiconduttori) che grazie all'energia ricevuta dal fotone si liberano dall'atomo originario lasciando una lacuna; gli elettroni degli atomi vicini si

spostano occupando le lacune creatasi negli atomi adiacenti e così via. A livello fisico, succede che un elettrone presente nella banda di valenza del semiconduttore passa alla banda di conduzione a causa dell'assorbimento di un fotone sufficientemente energetico incidente sul materiale. In questo modo si origina un vero e proprio flusso di elettroni che va a formare la corrente elettrica che è possibile far scorrere su un carico esterno applicato. Nella figura si può vedere come grazie alla radiazione solare e alla presenza di un materiale semiconduttore opportunamente trattato, sia possibile trasformare la radiazione solare in energia elettrica.

2.2 La cella solare: circuito equivalente, caratteristica tensione-corrente e rendimento di conversione

Per cella solare s'intende quel dispositivo in cui avvengono tutte quelle reazioni che portano al verificarsi dell'effetto fotovoltaico descritto in precedenza. La cella una volta esposta al sole, è capace di convertire direttamente la radiazione solare in energia elettrica. In pratica, si comporta come una mini-batteria in grado di erogare energia elettrica in proporzione alla radiazione solare incidente. Essa rappresenta l'elemento base nella costruzione di un modulo fotovoltaico. Il funzionamento di una cella illuminata dalla radiazione solare può essere espresso attraverso il seguente schema equivalente in figura 2.2:

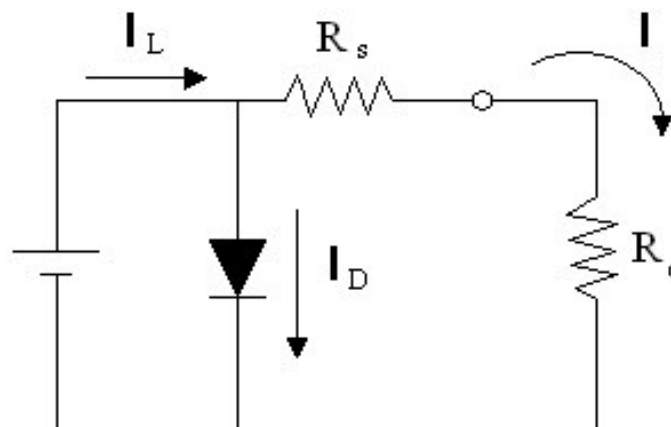


Figura 2: Circuito equivalente di una cella fotovoltaica [M]

La generazione della corrente I_L per effetto della radiazione luminosa è rappresentata da un generatore di corrente in parallelo con un diodo che rappresenta la giunzione p-n. La corrente

risultante I è quindi uguale alla differenza tra la corrente generata dalla luce I_L e la corrente del diodo I_D . R_C simboleggia la resistenza di carico mentre R_S tiene conto della resistenza ohmica nei contatti di metallo e nel materiale semiconduttore e delle perdite elettriche nel collegamento metallo-semiconduttore $[M]$. Da questo circuito equivalente è possibile andare a tracciare la curva caratteristica V-I che è rappresentata in figura 2.3:

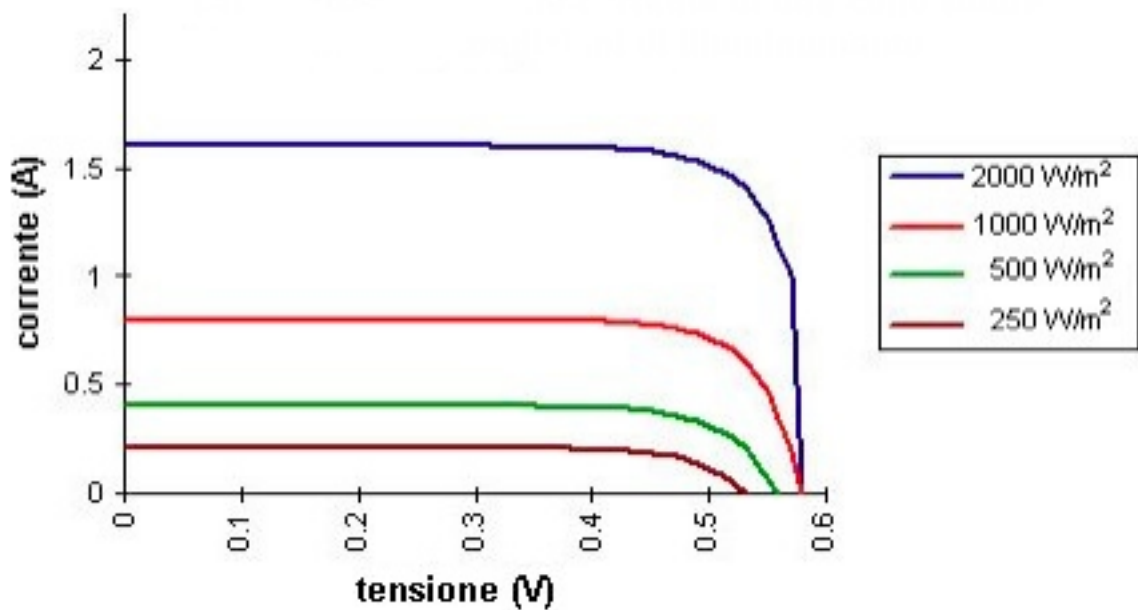


Figura 3: Caratteristica tensione-corrente di una cella solare in varie condizioni d'illuminazione [N]

È facile notare come la corrente prodotta varia con l'intensità della radiazione che raggiunge la cella: più intensa è la luce e maggiori sono gli elettroni che vengono liberati all'interno del semiconduttore con un conseguente aumento del flusso di corrente, e una maggior potenza estraibile dal dispositivo. Grazie ai valori che possiamo ricavare dalla caratteristica, è possibile definire il rendimento di conversione come il rapporto tra la massima potenza elettrica generata dalla cella e quella della radiazione solare incidente sulla cella stessa. La versione più diffusa di cella fotovoltaica, quella in materiale cristallino, è costituita da una lamina di materiale semiconduttore, il più diffuso dei quali è il silicio, e si presenta in genere di colore nero o blu e con dimensioni variabili dai 4 ai 6 pollici.

2.3 Spettro solare e massa d'aria

La radiazione solare altro non è che l'energia elettromagnetica emessa dai processi di fusione dell'idrogeno contenuto nel Sole. La quantità di radiazione che arriva sulla Terra dal Sole per unità di superficie e per unità di tempo misurata sulla superficie dell'atmosfera terrestre, su un piano perpendicolare ai raggi è pari a circa 1367 W/m^2 e prende il nome di costante solare. Questo valore non è fisso ma varia di $\pm 3,3\%$ a causa della ellitticità dell'orbita che fa variare la distanza Terra-Sole [P]. L'intensità e la distribuzione spettrale della radiazione solare che arriva sulla superficie terrestre dipendono dalla composizione dell'atmosfera. Lo spettro della radiazione, attraversando l'atmosfera, viene attenuato: una parte viene riflessa verso lo spazio, una parte viene assorbita dall'atmosfera e una parte arriva al suolo terrestre in due componenti, quella diretta e quella diffusa. Normalmente, la radiazione che incide sulla superficie terrestre ha uno spettro che va da $0,2 \mu\text{m}$ a $2,5 \mu\text{m}$, il quale può essere suddiviso in intervalli a seconda dell'energia contenuta (vedi tabella 1).

<i>Lunghezza d'onda (μm)</i>	<i>Tipo raggi</i>	<i>% di energia</i>
0.2 – 0.38	ultravioletto	6.4
0.38 – 0.78	visibile	48
0.78 – 2.5	infrarosso	45.6

Tabella 1 [P]

Come si può capire dalla tabella, all'interno dello spettro solare elettromagnetico solo una piccolissima porzione appartiene allo spettro del visibile. L'occhio umano è sensibile alle lunghezze d'onda comprese tra 380 e 780 nanometri: alla lunghezza d'onda minore corrisponde il colore blu - violetto, alla lunghezza d'onda maggiore corrisponde invece il colore rosso come si può vedere in figura 4. Per considerare gli effetti dell'atmosfera, si è definita la cosiddetta massa d'aria unitaria AM1 (Air Mass), che rappresenta lo spessore di atmosfera standard attraversato in direzione perpendicolare alla superficie terrestre e misurato al livello del mare. Il coefficiente AM si calcola nel seguente modo:

$$AM = \frac{1 - 0.1 * \text{altitudine}}{\sin HS}$$

Dove HS è l'angolo di elevazione solare (angolo tra la linea del Sole e il piano orizzontale).
Con HS pari a 42° ho AM1.5 che viene considerato nei test di laboratorio dei moduli fotovoltaici, per la definizione della potenza di targa.

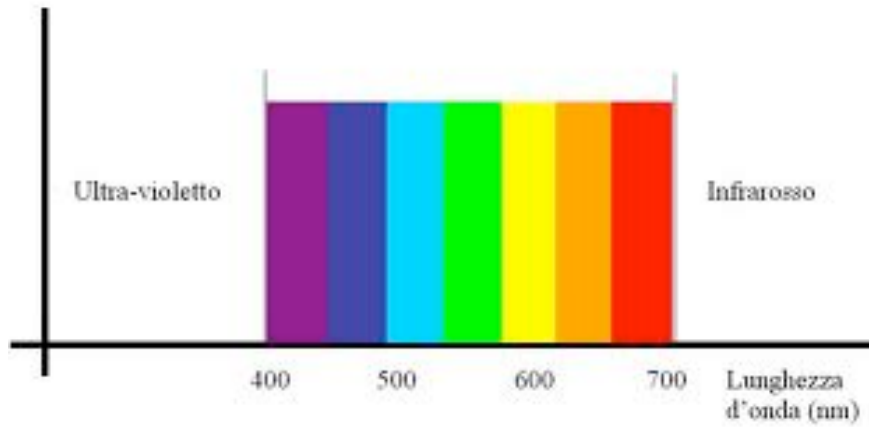


Figura 4: Spettro visibile [O]

Capitolo 3

Le generazioni del fotovoltaico

Da quando fu realizzata la prima cella fotovoltaica a giunzione p-n con silicio monocristallino nel 1953 ai Laboratori Bell a Murray Hill nel New Jersey, sono passati quasi sessant'anni e l'evoluzione tecnologica ha permesso di fare passi da gigante nel campo delle applicazioni fotovoltaiche. Frutto di questo sviluppo sono le diverse tipologie di dispositivi di conversione dell'energia solare presenti in questo momento, sia in fase di studio sia in fase di produzione su scala industriale. Vediamo un modo per suddividere il tutto in varie famiglie secondo i materiali con cui sono costruite le varie celle, e le tecnologie utilizzate.

- La prima generazione include quei dispositivi che sfruttano la proprietà del silicio cristallino (mono e policristallino) di convertire la radiazione solare direttamente in energia elettrica. Il silicio viene tagliato in fette a partire da un singolo cristallo di silicio o da un lingotto di silicio policristallino. In un processo di tre fasi di lavorazione, il silicio viene reso sensibile alla luce solare e in grado di trasformare i fotoni di luce in cariche elettriche indirizzandole verso i terminali di raccolta.

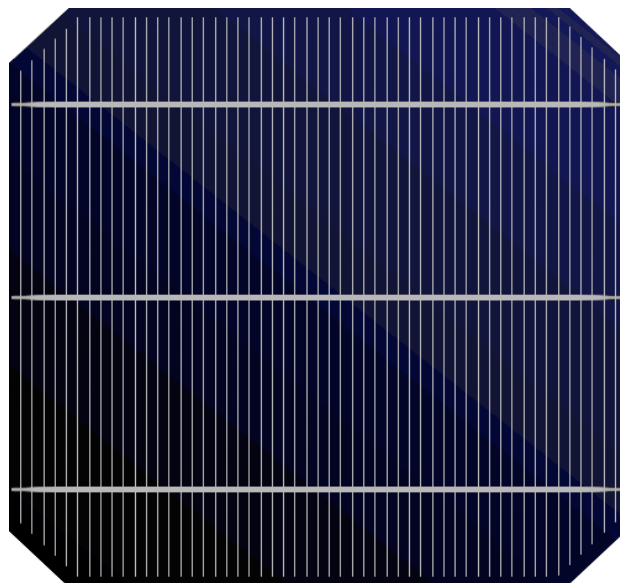


Figura 5: Cella fotovoltaica in silicio monocristallino [P]

La prima fase viene denominata *texturing* che prevede, tramite un bagno chimico in una soluzione basica, di trasformare la superficie della fetta di silicio da liscia a composta. In questo modo, imprimendo una sagomatura alla superficie, riesco a ridurre al minimo la riflessione dei raggi solari. La seconda fase, che prende il nome di *drogaggio*, vede la diffusione termica di una piccola percentuale d'impurità all'interno del reticolo cristallino del silicio in modo da creare una giunzione p-n. Infine, nella terza fase è prevista la realizzazione, tramite tecniche serigrafiche, dei contatti necessari per la raccolta delle cariche generate e per la circolazione della corrente elettrica nel carico collegato alla cella. Quest'ultima operazione prende il nome di *contattatura serigrafica*.

- La seconda generazione è basata sulla riduzione dei costi di realizzazione delle celle di prima generazione, mediante l'impiego di tecnologie a "film sottile". Questa tecnologia, oltre ad utilizzare una minore quantità di silicio, consente di ottenere moduli con spessore inferiore rispetto a quelli della prima generazione oltre che a una maggiore flessibilità dal punto di vista meccanico. I moduli vengono realizzati con strati sottili di materiali semiconduttori microcristallini, che si prestano alla deposizione in strati su lamine di sostegno, come il diseleniuro di rame indio gallio (CIGS), il tellurio di cadmio (CdTe) e il silicio amorfo (a-Si). Per questa tecnologia è stato possibile realizzare un processo industriale, quasi completamente automatizzato, che può portare a una forte riduzione dei costi di produzione.



Figura 6: Pannelli CIGS [Q]

- La terza generazione del fotovoltaico si basa su concetti innovativi che solo adesso, dopo che per anni hanno ricevuto conferme sperimentali in laboratorio, cominciano a interessare i produttori che ormai si stanno aggiungendo ad avviare la faticosa fase della produzione industriale. Il nocciolo della questione sta nel fatto che una cella realizzata con un singolo materiale semiconduttore riesce a sfruttare soltanto una piccola porzione dello spettro solare. In poche parole si può dire che i dispositivi sono sensibili soltanto a determinati colori dello spettro solare. Ad esempio, il silicio è in parte sensibile al blu, molto sensibile al verde e al giallo e poco al rosso, mentre è completamente insensibile all'infrarosso.

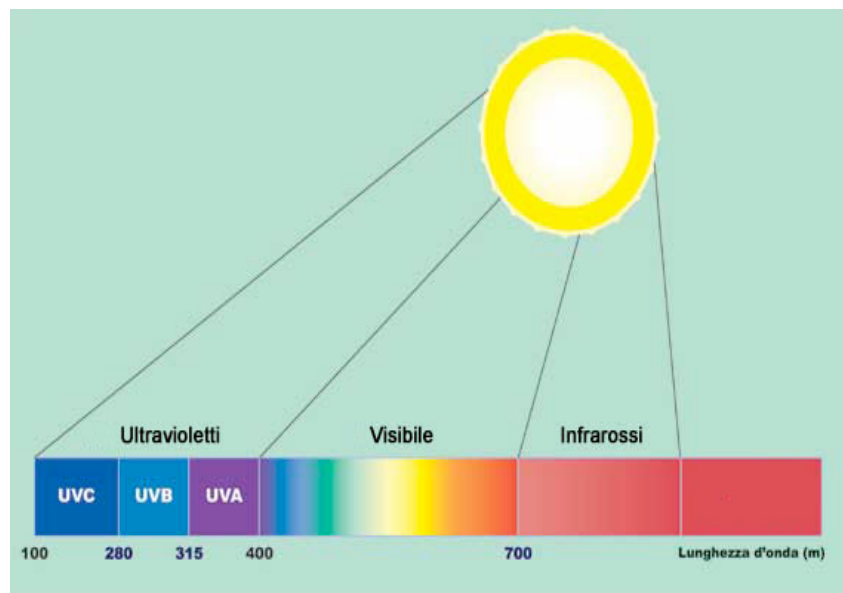


Figura 7: Spettro della radiazione solare [R]

Come si può vedere in figura 2.4, per il silicio, più della metà dello spettro solare sfugge alla conversione fotovoltaica e l'energia a esso associata viene persa. Tutto ciò limita l'efficienza di quei dispositivi che basano la produzione di energia elettrica sulle caratteristiche particolari possedute dal silicio; ed è proprio la volontà di abbattere questa barriera a spingere sempre più la ricerca sulle celle fotovoltaiche di terza generazione. In seguito la terza generazione del fotovoltaico verrà trattata in maniera più ampia e completa.

Dopo questa breve descrizione delle varie tipologie di fotovoltaico, andiamo a vedere più nel dettaglio quali sono le caratteristiche principali, le tecnologie utilizzate e i risultati ottenuti

nella prima e seconda generazione poiché la terza sarà oggetto di un'analisi più completa nei capitoli successivi.

3.1 Il fotovoltaico di prima generazione

Com'è già stato detto in precedenza, questa tipologia di fotovoltaico è basata sul semiconduttore inorganico per eccellenza: il silicio. Questo particolare materiale si può presentare in “forme” diverse secondo lo stato di aggregazione, o ordine cristallino, in cui si trova. Infatti, si può parlare di:

- Silicio monocristallino: è costituito da un cristallo singolo di silicio avente un reticolo cristallino continuo, senza interruzioni in tutto il solido, con una struttura tetraedrica ordinata che si ripete su larga scala.
- Silicio policristallino (o multicristallino): è costituito da cristalli di silicio non allineati, si ha una struttura non omogenea.

Vediamo le varie tipologie di celle che sfruttano queste tipologie di silicio evidenziando i risultati che sono stati raggiunti in termini di efficienza di conversione. Per quanto riguarda le prove in laboratorio, sono state rispettate le condizioni standard per lo spettro solare (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global) AM1,5 (1000 W/m^2) alla temperatura di 25°C .

3.1.1 Celle solari al silicio monocristallino

Questo tipo di celle vengono realizzate a partire da un wafer la cui struttura cristallina è omogenea e viene drogata in maniera opportuna per realizzare una giunzione p-n. Il silicio è un semiconduttore inorganico, presenta un gap ottico di circa 1,1 eV che gli permette di assorbire una vasta porzione dello spettro di emissione solare, oltre che avere un'ottima conducibilità elettrica. Queste peculiarità insieme a una buona stabilità nel tempo consentono di ottenere apprezzabili prestazioni della tecnologia fotovoltaica al silicio. Per quanto riguarda i risultati ottenuti, in termini di efficienza di conversione, bisogna distinguere le celle da laboratorio dai moduli commerciali. Le prime, sono veri e propri campioni da laboratorio la cui fabbricazione è stata particolarmente accurata utilizzando un'elevata purezza dei materiali e tecnologie molto “spinte” (e di conseguenza molto costose). I moduli commerciali presentano efficienze minori, economie di scala ne regolano la produzione che non deve presentare costi troppo elevati che rischiano di andare a minare il concetto di convenienza economica e per questo si accettano rendimenti di conversione più bassi. In laboratorio si è

raggiunta un'efficienza di conversione del 25.0% su una cella al silicio monocristallino di $4,00 \text{ cm}^2$, questo risultato è stato certificato da Sandia nel marzo del 1999[1]. Sempre in laboratorio, la massima efficienza raggiunta per un modulo fotovoltaico di silicio monocristallino avente un'area di 778 cm^2 è di 22.9%[1]. Questo risultato è stato ottenuto nelle stesse condizioni standard di prima ed è stato certificato sempre dalla Sandia nel settembre del 1996 [1]. È facile notare come ci sia un abbassamento dell'efficienza nel passaggio dalla cella singola al modulo, ciò è principalmente legato alle difficoltà che si riscontrano, quando si ha a che fare con superfici estese, nel mantenere la perfezione del reticolo cristallino e un elevato grado di purezza del materiale fotosensibile. Per i moduli commerciali di silicio monocristallino, diversi studi hanno evidenziato un'efficienza che varia dal 14 al 17% con un aumento dei costi per le efficienze più elevate [17]. Il fatto che le efficienze commerciali siano notevolmente inferiori a quei record raggiunti in laboratorio, è un chiaro segno delle difficoltà che si hanno in campo industriale nel riprodurre gli stessi processi utilizzati in laboratorio utilizzando tecnologie poco costose in grado di garantire la competitività nel mercato.

3.1.2 Celle solari al silicio policristallino o multicristallino

Le celle solari in silicio policristallino sono in pratica identiche a quelle in silicio monocristallino, la differenza sta solo nel grado di cristallinità del semiconduttore. L'aspetto striato della sua superficie è dovuto alla sua composizione a livello atomico che non rispetta i canoni di omogeneità presenti nel silicio monocristallino. Nel maggio del 2004 fu testata dal NREL una cella da laboratorio avente un'area di $1,002 \text{ cm}^2$, nelle solite condizioni standard, con un'efficienza record del 20.4% [1]. Analogamente, ad agosto dello scorso anno è stata certificata un'efficienza pari al 17.55% di un modulo di 14701 cm^2 [1] che rappresenta il record attuale per questa tecnologia di conversione fotovoltaica. I moduli commerciali presentano delle efficienze medie di conversione che vanno dal 12 al 14% [14]; sono stati prodotti anche moduli aventi il 19.3% di efficienza (Sunpower) ma che presentano, ovviamente, costi intrinseci di produzione più elevati dovuti alle tecnologie più raffinate che vengono utilizzate nel processo produttivo.

3.2 Il fotovoltaico di seconda generazione

Questa tecnologia, come ho già detto in precedenza, sfrutta la deposizione in film sottili dei materiali semiconduttori su lamine di sostegno come vetro, metalli vari, materiale plastico, etc. Grazie al metodo del film sottile si ha una grossa riduzione dei costi, e per cui questa tecnologia può essere applicata a superfici di notevoli dimensioni generando così un elevato volume di produzione. Andiamo a vedere quali sono i migliori risultati in termini di efficienza di conversione per le tre principali categorie di celle a film sottile: quelle che utilizzano Silicio amorfo (a-Si), Tellurio di Cadmio (CdTe) e Rame-Indio-Gallio-Diseleniuro (CIGS). Per quanto riguarda le prove in laboratorio, sono state rispettate le condizioni standard per lo spettro solare (IEC 60904-3: 2008, ASTM G-173-03 global) AM1,5 (1000 W/m²) alla temperatura di 25°C.

3.2.1 Celle solari al Silicio amorfo (a-Si)

Una delle caratteristiche dell'(a-Si) più interessanti per le applicazioni fotoelettriche, è la possibilità di poterlo depositare a basse temperature (fino a 75°C) su superfici di vetro o di materiale plastico; ciò lo rende un buon candidato per le tecniche di produzione roll-to-roll. Inoltre, questo materiale possiede un coefficiente d'assorbimento relativamente alto, tanto da bastare uno strato di 5 micron per assorbire quasi interamente lo spettro solare. Bisogna dire, che in realtà non si tratta di silicio amorfo puro, avente una scarsissima fotosensibilità, ma di un idruro di silicio detto silicio amorfo idrogenato. Nei primi anni '90 erano in commercio i primi sistemi fotovoltaici che utilizzavano moduli al silicio idrogenato, i primi risultati delle prove tecniche evidenziarono una brusca riduzione dell'efficienza nel momento in cui i pannelli venivano esposti al flusso intenso della radiazione solare meridiana, il cosiddetto "bagno solare". Dopo alcune ore di esposizione, l'efficienza si abbassa dal 10% iniziale al 7-6% e poi sembra stabilizzarsi su questo livello: questo effetto viene chiamato di Staebler-Wronski. Il motivo per cui si ha una diminuzione dell'efficienza è dovuto al fatto che i fotoni luminosi spezzano i legami chimici, molto deboli e che si rompono facilmente, che legano l'idrogeno al silicio nella molecola d'idruro. In questo modo, l'idrogeno si libera in forma gassosa ed evapora dal materiale, il silicio idrogenato passa dallo stato d'idruro a quello del silicio amorfo puro che, com'è stato detto in precedenza, ha una scarsa fotosensibilità. Dato il costo estremamente basso della produzione dei moduli, sembrava che ci si potesse accontentare di bassi livelli di efficienza, ma la sperimentazione nel corso degli anni ha

dimostrato che dopo il brusco calo iniziale, l'efficienza continuava a diminuire lentamente nel tempo raggiungendo dopo qualche anno un valore del 3-4%. Per quanto riguarda il record in laboratorio, è stata raggiunta nel luglio del 2009 (NREL è l'ente certificatore) con una cella di $1,036 \text{ cm}^2$ un'efficienza del 10.1% [1]. Sempre nel 2009, precisamente a marzo, è stata certificata dalla United Solar stabilised un'efficienza del 12.5% per una cella tandem al silicio amorfo avente un'area di $0,27 \text{ cm}^2$ [1]. I moduli commerciali risultano essere quelli più economici ma che al tempo stesso presentano i minori rendimenti visto che variano dal 6 all'8% con una diminuzione del 20% dell'efficienza nei primi due mesi di vita. Il vantaggio maggiore che offre questa tipologia del pannello è la sua capacità di produrre energia elettrica anche in pessime condizioni d'insolazione. È difatti consigliato per quelle zone geografiche poco soleggiate, dove il cielo è spesso nuvoloso, oppure vi sono ostacoli fisici che creano grandi coni d'ombra. Per ovviare ai problemi della diminuzione d'efficienza delle celle al silicio amorfo, dagli anni 2000 si è tentato di limitare l'effetto di degradazione da silicio idrogenato a silicio amorfo tramite la realizzazione di strutture a giunzioni sovrapposte, realizzando i moduli a film sottile di silicio microamorfo. Questi dispositivi sono commercializzati con caratteristiche di efficienza stabile di circa il 10% [17].

3.2.2 Celle solari con Tellurio di Cadmio (CdTe)

Il processo produttivo per la deposizione del CdTe è ormai consolidato, permettendo a questo semiconduttore di guidare il mercato attuale delle tecnologie a film sottile in termini produttivi. L'efficienza massima in laboratorio del 16.7% è stata raggiunta da una cella di $1,032 \text{ cm}^2$ (certificazione NREL) nel gennaio del 2009 [1]. Un modulo di $35,03 \text{ cm}^2$ ha raggiunto, sempre in laboratorio, un rendimento di conversione del 12.5% (settembre 2009, certificazione NREL) [1]. Ovviamente, per i moduli di produzione industriale l'efficienza di conversione è minore e si attesta sul 10% circa [14].

3.2.3 Celle solari CIGS

Questa soluzione tecnologica a film sottile non viene ancora prodotta con volumi come il CdTe ma viene ritenuta dalla comunità scientifica la più interessante per il futuro. In laboratorio si è raggiunta un'efficienza del 20.3% su una cella di $0,5015 \text{ cm}^2$ (giugno 2010, certificazione FhG-ISE) [1]. Un modulo con 9703 cm^2 di area ha ottenuto, nel novembre del

CAPITOLO 3. Le generazioni del fotovoltaico

2010 dall’NREL, la certificazione di un’efficienza pari al 15.7% [1]. I moduli commerciali hanno un’efficienza che va dal 9 al 13% circa [14].

In questa tabella sono riassunti tutti i risultati riportati per la prima e la seconda generazione:

<i>Materiale</i>	<i>Efficienza record cella</i>	<i>Efficienza record modulo</i>	<i>Efficienza moduli commerciali</i>
<i>Silicio monocristallino</i>	25.0%	22.9%	14-17%
<i>Silicio multicristallino</i>	20.4%	17.55%	12-14%
<i>Silicio amorfo</i>	10.1%	12.5%	6-8%
<i>CdTe</i>	16.7%	12.5%	10%
<i>CIGS</i>	20.3%	15.7%	9-13%

Tabella 2 [1], [14], [17]

Capitolo 4

I concetti classici per l'alta efficienza

Lo scopo principale per chi studia, sperimenta e realizza celle fotovoltaiche è quello di migliorare sempre di più l'efficienza dei dispositivi nel convertire la radiazione solare in energia elettrica. Vediamo velocemente quali sono i concetti classici che vengono utilizzati per ottenere efficienze elevate.

4.1 Beam splitting

La conversione fotovoltaica è fortemente dipendente dalla lunghezza d'onda della radiazione solare e dell'energia posseduta dai fotoni. I fotoni caratterizzati da un'energia minore del gap passano attraverso l'area attiva della cella senza essere assorbiti, quindi senza dare un contributo alla corrente generata, e dissipano la loro energia sottoforma di calore. I fotoni che possiedono un'energia superiore a quella del gap di banda, concorrono alla formazione della corrente di cella, ma il loro utilizzo è solo che parziale, infatti, l'energia in sovrabbondanza viene dissipata sempre sottoforma di calore.

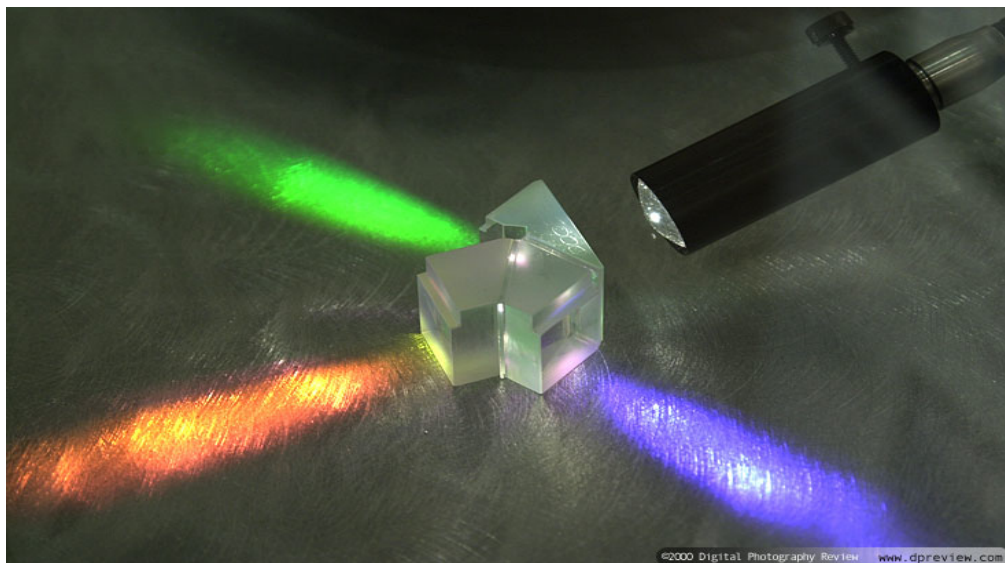


Figura 8: Dispositivo ottico di separazione dei raggi nei diversi colori [S]

Concettualmente, lo spettro solare può essere fatto passare attraverso un sistema ottico (ad esempio attraverso un prisma di vetro) che sia in grado di separare i raggi di diverso colore e inviare ciascun colore su una cella fotovoltaica fatta con un materiale semiconduttore particolarmente sensibile, in modo che la risposta della cella sia al massimo della sua efficienza. Così facendo sono in grado di sfruttare tutto lo spettro solare ai fini della conversione fotovoltaica e sopperire a quel difetto, in precedenza descritto, dovuto all'utilizzo di un solo materiale semiconduttore nella costruzione della cella. L'efficienza teorica complessiva calcolata per questa tecnica può raggiungere un valore superiore al 60%. Sono stati realizzati dispositivi di beam splitting che suddividono lo spettro solare in tre componenti indirizzate a una cella al germanio (0,6 eV) per catturare la componente rossa, a una cella con arseniuro d'indio-gallio (1,4 eV) per la componente verde e infine a una cella con fosfuro d'indio-gallio (1,8 eV) per la componente blu - violetta. In questo modo è possibile ottenere efficienze di conversione del 30% circa, nettamente inferiori al limite teorico calcolato. Sono stati fatti, e sono ancora in corso, diversi studi in questo campo, sia per migliorare lo splitting dello spettro della radiazione solare sia per aumentare l'efficienza complessiva del sistema [16]. Gli esperimenti in laboratorio hanno dimostrato la validità della teoria che sta alla base di questa tecnologia, ma contemporaneamente hanno evidenziato grossi problemi realizzativi dei sistemi ottici di concentrazione e di beam splitting con un conseguente aggravio dei costi di realizzazione. Proprio per questi motivi c'è stato un forte rallentamento della diffusione di questa tecnologia che comunque continua a rappresentare uno dei concetti classici per l'alta efficienza. In pratica, anche se ho un incremento notevole dell'efficienza, esso non ripaga i maggiori costi che devo sostenere per realizzare un dispositivo che sfrutta questa tecnologia.

4.2 Celle a giunzioni multiple

Come per il beam splitting, la teoria che sta alla base di quest'approccio per migliorare l'efficienza di conversione delle celle fotovoltaiche risiede nel concetto di riuscire a raccogliere e utilizzare l'energia dei fotoni dell'intero spettro solare. Le celle multigiunzione hanno trovato nel solare a concentrazione il modo per aumentare notevolmente l'efficienza. In questi sistemi la luce solare viene raccolta da lenti o specchi e poi viene indirizzata a una cella di dimensione molto piccola, dove viene sfruttata la sua elevata efficienza. Questo tipo di celle sono state sviluppate per i pannelli fotovoltaici dei satelliti spaziali e hanno raggiunto i migliori risultati in termini di efficienza. L'unica cosa che cambia rispetto alla tecnica di

beam splitting in questo caso è che non divido più lo spettro solare per dopo indirizzare i vari fasci di colore su tre celle, ma cerco di creare un dispositivo unico capace di massimizzare al massimo la conversione della radiazione solare attraverso più strati sensibili. Molto semplicemente si è pensato di formare un dispositivo composto da più giunzioni in grado di assorbire lo spettro di emissione del Sole sull'intero intervallo di luce visibile (350 – 800 nm). Attraverso la deposizione di diversi strati di film sottili di materiali diversi, in modo che ciascuno strato assorba una determinata quota della radiazione solare incidente, determinata da una precisa banda di frequenza. La sovrapposizione dei vari strati viene realizzata in maniera tale che i fotoni che non sono assorbiti dal primo strato, attraversano la cella, che appare loro abbastanza trasparente, e per cui senza grosse perdite di energia vengono assorbiti dalla cella sottostante. In questo modo vado ad alterare, ampliando, la risposta spettrale della cella e di conseguenza la corrente generata risulta superiore al caso in cui avessi una singola giunzione. In questo modo vado a sfruttare in maniera più completa lo spettro solare.

La struttura classica (vedi figura 3.2) con cui vengono realizzati questo tipo di dispositivi è costituito da tre celle sovrapposte:

- Cella “*bottom*” in germanio;
- Cella “*middle*” in arseniuro di gallio ;
- Cella “*top*” in arseniuro di gallio, indio e fosforo

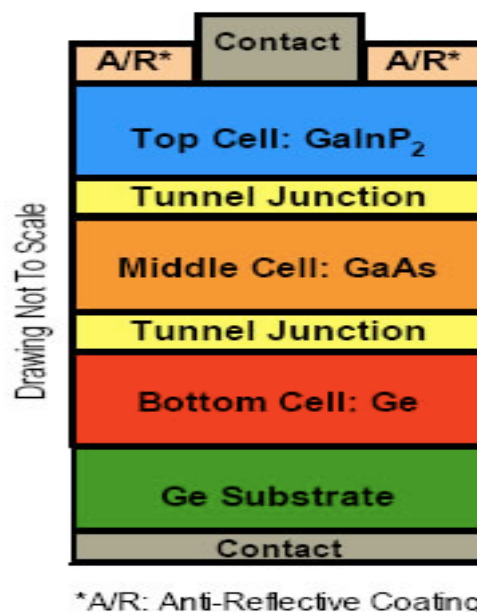


Figura 9: Esempio di cella multigiunzione [A]

In quest'unico dispositivo, le diverse giunzioni vengono eccitate soltanto da una parte dello spettro solare convertendo una frazione dei raggi in elettroni. Il modo tradizionale, e forse più elegante, per realizzare questa configurazione è quello di impilare le celle con la giunzione avente il più elevato gap energetico posta in alto seguendo un ordine decrescente. Lo spettro viene via via assorbito dalle diverse giunzioni con un procedimento a cascata, i fotoni più energetici vengono assorbiti dalla prima cella mentre le altre due celle assorbono fotoni a minore energia. Il dispositivo è pensato per riuscire a raccogliere nel circuito elettrico esterno tutti gli elettroni prodotti da ogni singola giunzione. Solitamente, non si usano più di tre o quattro strati perché a ogni passaggio vi è una perdita di efficienza. L'industria spaziale fa uso di germanio monocristallino come materiale di partenza e ottiene celle di efficienza di conversione superiore al 37% usando tre strati. Purtroppo il germanio esiste in piccole quantità ed è molto costoso. Dal punto di vista teorico questa tecnologia potrebbe far pensare di riuscire a utilizzare tutta la radiazione solare nel caso avessimo a disposizione un elevato numero di materiali semiconduttori in grado di accoppiare tutte le componenti dello spettro solare. Ragionando in questi termini, la conversione fotovoltaica raggiungerebbe un valore pari all'86,8%. Questo valore, ovviamente, non ha trovato riscontro nei risultati sperimentali i quali però hanno evidenziato notevoli progressi negli ultimi anni.

Per quanto riguarda le efficienze di conversione possiamo dire che l'efficienza massima certificata per una cella a singola giunzione, è quasi del 30%. Per le celle a multigiunzione, l'efficienza supera abbondantemente il 35% fino ad arrivare al valore record di 42,3% per una cella a giunzione tripla realizzata nel 2010 dalla Spire Semiconductor con fosforo d'indio-gallio, arseniuro di gallio e arseniuro d'indio-gallio sotto condizioni di concentrazione della luce solare pari a 406 volte [1]. È evidente come questo straordinario risultato sia stato possibile attraverso l'utilizzo di un sistema ottico di concentrazione della luce che però ha la colpa di appesantire ulteriormente la già complessa tecnologia necessaria per la realizzazione di celle a giunzioni triple. Teoricamente sembra che il superamento della soglia del 40% di efficienza permetta a questa tecnologia di conseguire la competitività, sul costo del kWh prodotto, rispetto le altre tecnologie avendo da una parte elevati costi dovuti alla realizzazione del dispositivo a tripla giunzione a concentratore e dall'altra un elevato valore dell'efficienza di conversione [16]. Nella realizzazione pratica di questi dispositivi, riesce molto difficile mantenere l'omogeneità delle caratteristiche chimico-fisiche dei diversi strati di materiale su superfici superiori al cm^2 e pertanto le celle hanno dimensione di quest'ordine. Questo

impone il loro uso soltanto in connessione con i concentratori solari ad alta concentrazione e questo, a sua volta, costituisce un'effettiva limitazione per pensare a un uso diffuso su larga scala di tali dispositivi. Alla fine degli anni novanta erano state avviate ricerche sulla realizzazione di celle a quattro giunzioni sovrapposte proprio con lo scopo di ottenere efficienze dl 40%, ma le difficoltà pratiche incontrate nella realizzazione di tale dispositivo, e i successi ottenuti con le celle a triple giunzione, sembrano aver fatto arenare definitivamente questo tipo d'ipotesi [11]. Resta il fatto che i risultati sperimentali ottenuti rappresentano un'ottima spinta allo sviluppo del fotovoltaico rafforzando la fiducia in questa tecnologia come fonte rinnovabile di energia elettrica.

Capitolo 5

I nuovi concetti per l'alta efficienza

Una volta visti i concetti classici, vediamo quali sono le nuove teorie con le quali si pensa di raggiungere livelli di efficienza sempre maggiori.

5.1 Super reticoli

Per super reticoli s'intendono strutture cristalline che non esistono in natura, formate da molti strati sottili di semiconduttori sovrapposti a formare una pila. In questo modo si va a creare un nuovo semiconduttore cristallino con proprietà completamente diverse da quelle possedute dai materiali con cui è stato formato. Questa particolarità è dovuta al fatto che i semiconduttori, una volta che vengono depositi in strati molto sottili di spessore dei nanometri, evidenziano caratteristiche elettriche e ottiche diverse da quelle che avevano prima della deposizione. Ed è proprio grazie a questa particolarità che nasce l'interesse per queste particolari strutture della materia e delle loro possibili applicazioni nel campo della conversione fotovoltaica. Concettualmente, l'unico modo per riuscire a sfruttare a pieno la radiazione solare, è quello di avere un dispositivo sensibile a tutto lo spettro solare: la cosiddetta cella multicolore.

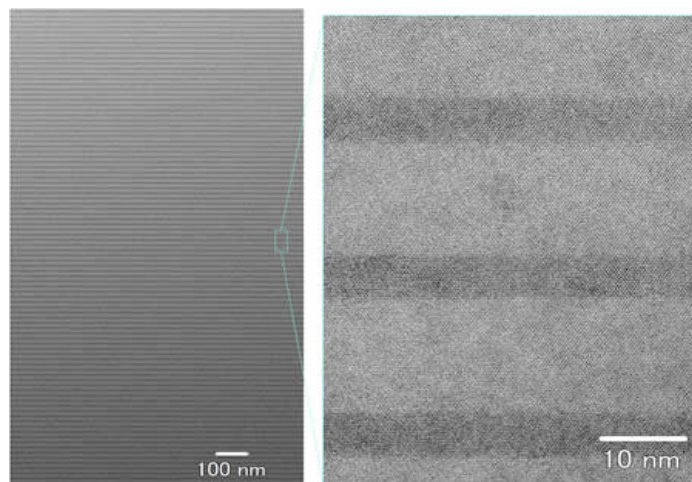


Figura 10: Ingrandimento al microscopio elettronico di un super reticolo [N]

Per creare una cella di questo tipo si è pensato di utilizzare i super reticoli in modo da creare nuovi semiconduttori aventi caratteristiche non possedute da quelli presenti in natura, e grazie a essi realizzare l'assorbimento completo della radiazione solare che inizialmente era sembrato impossibile a causa della limitatezza dei semiconduttori naturali utilizzabili per le celle multigiunzione, e per le difficoltà tecnologiche incontrate nel realizzare più di tre giunzioni sovrapposte. Dal punto di vista dell'implementazione pratica questa tecnologia non è andata oltre le prove in laboratorio, dove si è raggiunta un'efficienza del 10% circa [16]. Negli anni non si è stati in grado di realizzare un dispositivo monolitico con le caratteristiche auspiccate dall'avvento di questa tecnologia. Il fallimento di questo filone tecnologico è imputabile prevalentemente alle difficoltà tecniche nel realizzare fisicamente un elevato numero di strati nanometrici necessari ad assorbire, in tutto il suo spettro, la radiazione solare. Ciò ha rappresentato, ovviamente, un ostacolo insormontabile all'implementazione dei processi produttivi necessari alla produzione su larga scala.

5.2 Nanocristalli

Mentre l'interesse per i super reticoli è andato scemando verso la fine degli anni ottanta, proprio in quel periodo si sono intensificati gli studi sulle nanotecnologie dei materiali e delle loro possibili applicazioni sul campo della conversione fotovoltaica. Fin dagli anni Settanta, i ricercatori avevano individuato nelle celle polimeriche (o plastiche), grazie all'avvento dei polimeri conduttori, una valida alternativa alle celle solari tradizionali. Dagli esperimenti si notò che le caratteristiche optoelettroniche di questi polimeri erano inferiori a quelle dei classici materiali semiconduttori cristallini utilizzati nelle comuni celle fotovoltaiche. Grazie agli studi di ricerca sulle nanostrutture, e sui nanocristalli in particolare, le celle solari polimeriche attuali rappresentano un'ottima alternativa alle classiche celle al silicio. Come per i super reticoli, le aspettative per questa tecnologia riguardano lo sfruttamento completo dello spettro della radiazione solare unito all'utilizzo di tecniche di realizzazione più semplici in grado di abbassare i costi al fine di raggiungere la competitività con i sistemi tradizionali.

Per capire come nascono e cosa sono i nanocristalli bisogna avere chiare alcune nozioni di fisica dello stato solido:

- In tutti gli atomi, gli elettroni ruotano intorno al nucleo su delle orbite alle quali corrispondono livelli energetici discreti crescenti al crescere del raggio dell'orbita.

- Nei solidi, essendoci molti atomi si hanno un numero elevato di orbitali molecolari con livelli energetici molto prossimi tra loro tali che si formano delle vere e proprie bande continue di energia.
- Nei materiali solidi esistono tre bande di energia ben distinte: la banda di valenza, la banda di conduzione e la banda proibita.
- In un isolante o un semiconduttore, si definisce come banda di valenza quella a più bassa energia tra quelle occupate da elettroni.
- Si definisce banda di conduzione quella a più alta energia tra quelle che non sono occupate da elettroni.
- La banda proibita (gap o band gap) di un isolante o di un semiconduttore è l'intervallo di energia interdetto agli elettroni.

Una volta chiari questi semplici concetti, consideriamo una particella di un semiconduttore cristallino di forma sferica avente un diametro di misura nanometrica.

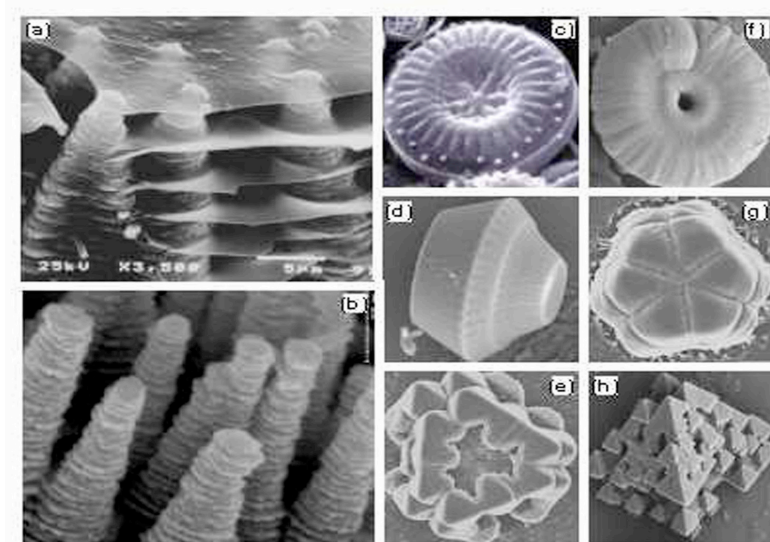


Figura 11: Ingrandimenti al microscopio elettronico di alcuni tipi di nanocristalli [D]

Al suo interno ipotizziamo siano contenuti da 10 a 100 atomi; a questo livello di dimensione esistono ancora le tre bande di energia. Esiste però, una sostanziale differenza tra le due strutture del semiconduttore: nella struttura nanoscopica i livelli all'interno delle bande sono associati a valori discreti di energia e la distanza tra i singoli livelli dipende dal numero di atomi presenti nell'aggregato. In pratica, anche se siamo sempre alla presenza di un semiconduttore allo stato solido, non ho più bande continue di energia ma torno ad avere una

discretizzazione dei livelli energetici. In questo modo ho una modifica delle caratteristiche fisiche e optoelettroniche del semiconduttore che mi permettono di andare a settare i diversi livelli energetici e di conseguenza impostare le energie associate alle diverse bande. Infatti, a partire dal materiale di partenza e andando a settare le dimensioni dei nanocristalli, è possibile determinare diversi valori della banda proibita in modo da realizzare con lo stesso materiale diverse possibilità d'accoppiamento fotoelettrico con le varie frequenze dello spettro solare. Teoricamente i nanocristalli possono essere disposti su strati all'interno di una giunzione n-i-p al posto della zona intrinseca i in modo da favorire la raccolta della corrente che essi generano quando vengono colpiti dalla radiazione solare.

Gli esperimenti svolti in quest'ambito hanno evidenziato un comportamento fotovoltaico molto deludente da parte di alcuni semiconduttori, mostrando un elevato numero di livelli di ricombinazione delle cariche fotogenerate. Questo problema è dovuto proprio alla condizione nanocristallina del sistema e per cui rappresenta un limite intrinseco della tecnologia [12]. Questo però non ha fermato gli studi di settore, portando a dei risultati molto interessanti e che sembrano presentare una buona prospettiva per il futuro di questo filone di ricerca. A testimoniare ciò, è di non molto tempo fa la notizia che la società norvegese EnSol AS ha brevettato delle celle fotovoltaiche "spalmabili" a film sottile, basate sulla tecnologia dei nanocristalli. Questo tipo di cella è stata realizzata grazie ad uno speciale materiale formato da nanoparticelle metalliche, "spalmabile" su tutte le superfici lisce e piate. Obiettivo del progetto è di arrivare alla fase di commercializzazione entro il 2016.

5.3 Quantum dots

In parole povere, il quantum dot (o punto quantico) è una nanostruttura formata da un'inclusione di un materiale semiconduttore, con una certa banda proibita, all'interno di un altro semiconduttore con banda proibita più grande. Questa struttura genera un pozzo di potenziale tridimensionale che confina i portatori di carica, elettroni e lacune, in una piccola regione di spazio in cui i livelli energetici divengono discreti. Si sono dimostrati di notevole interesse applicativo per la possibilità di sviluppare nanodispositivi il cui funzionamento è basato interamente sulla fisica quantistica. Avanti una grandezza che varia da 2 a 10 nanometri rappresentano una delle scoperte più sorprendenti fatte nel campo della nanotecnologia. Come per i nanocristalli, di cui è stato parlato in precedenza, le loro caratteristiche dipendono molto dalle loro dimensioni; infatti, sono in grado di intrappolare un

certo numero di elettroni secondo la configurazione che assumono. In pratica, i quantum dots possiedono un energy gap la cui ampiezza è modulabile in funzione del numero di atomi che li compongono. In questo modo, dai vari semiconduttori esistenti in natura, ci viene data la possibilità pratica di ampliare, quasi a piacere, la gamma dei materiali disponibili per l'effetto fotoelettrico.

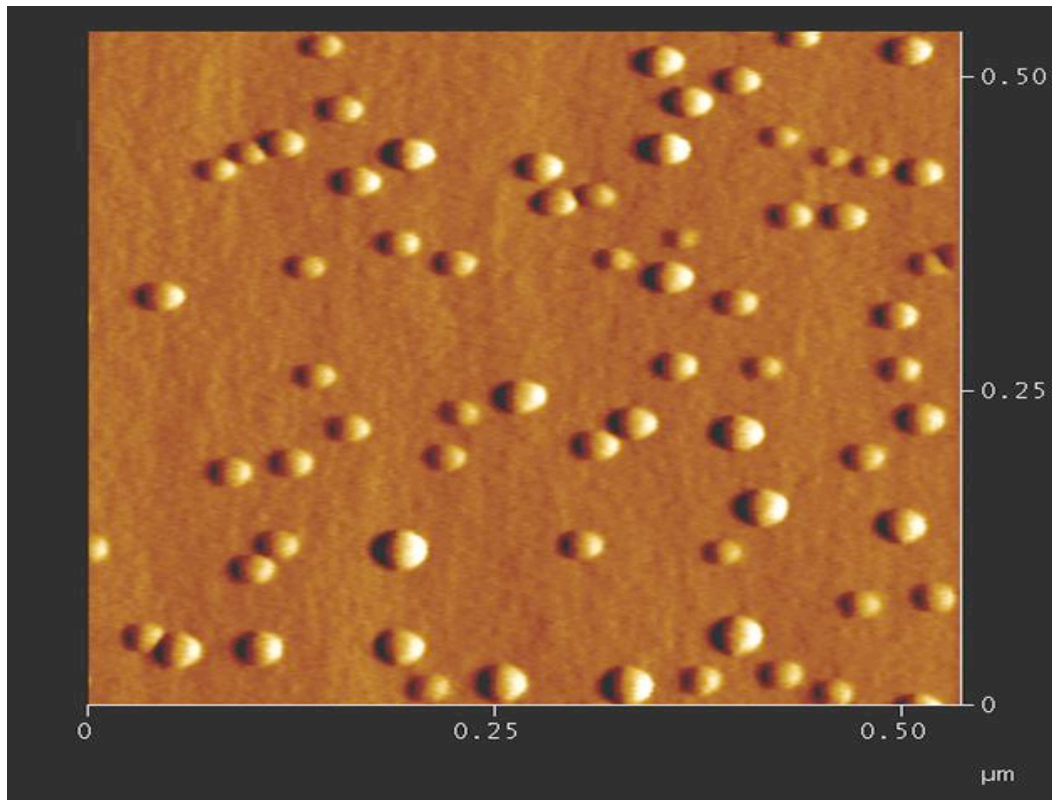


Figura 12: Immagine ad alta definizione di un quantum dots di InAs [T]

Con ciò diventa possibile progettare il materiale fotosensibile in funzione delle varie componenti dello spettro solare in modo da convertire l'energia solare in elettroni con la massima efficienza possibile. Da studi condotti di recente si è stimato che grazie a questa tecnologia si potrebbe portare l'efficienza delle celle solari convenzionali, fino addirittura al valore eccezionale del 66%. Ciò sarebbe possibile sfruttando gli "elettroni caldi" derivanti dalla luce solare ad alta energia: è risaputo che una parte dell'energia si presenta troppo calda per essere convertita in elettricità, e quindi viene smaltita come calore. Questa tecnica sarebbe in grado di condurre gli elettroni a caldo, con l'ausilio di punti quantici in grado di controllare la velocità con cui gli elettroni caldi si raffreddano. Esistono già delle celle solari a quantum dots, sono dispositivi che, nella loro forma più semplice, si basano su una struttura avente un

substrato di silicio ricoperto da un sottilissimo strato di nanocristalli quantistici con lo scopo di assorbire la luce. Bisogna dire che, un dispositivo di questo tipo rappresenta una vera e propria rivoluzione dal punto di vista concettuale. I diversi studi sui quantum dots e sulle loro particolari caratteristiche optoelettroniche, hanno evidenziato un meccanismo di funzionamento molto particolare e che può essere suddiviso in due fasi temporali distinte. Ho una prima fase, dove avviene l'effetto fotoelettrico all'interno dei quantum dots: la radiazione solare è trasformata istantaneamente in cariche elettriche. In un secondo momento, avviene la raccolta delle cariche elettriche formatesi in precedenza, da parte del campo elettrico. Il fatto che queste due operazioni, che stanno alla base della conversione fotovoltaica, avvengano in due tempi diversi e non vincolati uno rispetto all'altro, rappresenta un enorme vantaggio nei confronti dei dispositivi a giunzione tradizionali. Si pensa che in futuro, il fotovoltaico basato sui nanocristalli potrà portare vantaggi sia in termini strutturali, dal punto di vista della flessibilità meccanica, sia in termini economici oltre a un miglioramento dell'efficienza fino a un valore superiore al 50% [10].

Capitolo 6

Fotovoltaico organico di terza generazione

La ricerca in ambito del fotovoltaico organico ha l'obiettivo a lungo termine di ridurre il costo dei moduli fotovoltaici. Non c'è l'ambizione entro poco tempo di riuscire a sostituire il silicio, o la tecnologia a film sottile, ma di riuscire a sviluppare una tecnologia basata su materiali sicuri per l'ambiente con disponibilità pressoché illimitata. La prima e la seconda generazione del fotovoltaico hanno portato alla realizzazione di dispositivi di natura inorganica in grado di fornire buone efficienze di conversione e tempi di vita molto lunghi. Il problema principale è rappresentato dal fatto che i costi di produzione continuano a essere eccessivamente elevati seppur nuove tecniche, come quella del film sottile, abbiano abbassato i costi di realizzazione. La terza generazione vede la realizzazione di celle solari basate su semiconduttori di origine organica che sembrano avere potenzialità molto promettenti, sia per quanto riguarda l'efficienza di conversione, sia per la stabilità/durata nel tempo. Oltre a queste peculiarità, sembra che il vero punto di forza sembra essere la massiccia riduzione dei costi di produzione. Considerando che le superfici coinvolte in un tipico impianto fotovoltaico sono di svariati metri quadri, abbassare i costi è di fondamentale importanza affinché il solare possa divenire una sorgente d'energia competitiva. Andiamo a vedere come questo filone tecnologico si è sviluppato e quali sono le applicazioni che hanno avuto più successo.

6.1 Materiali organici in campo fotovoltaico

L'interesse per lo sviluppo di celle fotovoltaiche usando nuove tecnologie organiche, come quelle a semiconduttori polimerici, con piccole molecole o ibride è sempre più forte a livello internazionale sia da parte dei centri di ricerca pubblici che quelli industriali. Vediamo quali sono i più importanti motivi per cui i materiali organici si prestano a essere utilizzati nella tecnologia fotovoltaica:

- Possono essere preparati o ricavati da materie prime economiche, non tossiche ed eco-compatibili.
- Le quantità di materiale organico necessario sono relativamente piccole (100 nm di spessore del film), questo perché i semiconduttori organici possiedono un'elevata

sensibilità alle radiazioni luminose dovuta all'alto coefficiente di assorbimento della luce. Questo comporta che i dispositivi riescono ad avere una sensibilità tale da poter lavorare anche con livelli d'intensità della luce molti minori rispetto a quelli richiesti dai sistemi fotovoltaici tradizionali.

- Possono essere settati chimicamente in modo da regolare separatamente diversi parametri come le energie associate alla banda proibita, a quella di valenza e di conduzione, il trasporto delle cariche, le solubilità e di estensione dell'assorbimento della radiazione solare.

In pratica, le premesse dei materiali organici fotovoltaici sono quelle di abbattere i costi e permettere di realizzare nuovi prodotti come finestre intelligenti e telefoni cellulari caricati con energia solare, rendendo molto attraente questo filone tecnologico ai settori di mercato come l'elettronica mobile e le applicazioni residenziali. Le grandi varietà di strutture chimiche possibili e i modi di funzionare dei materiali organici favoriscono la ricerca di nuove sostanze per la realizzazione di celle fotovoltaiche alternative a quelle tradizionali. I semiconduttori organici si presentano in diverse forme, e con aspetto differente, secondo le proprietà meccaniche necessarie. Vediamone i principali tipi:

- I polimeri sono delle macromolecole aventi un elevato peso molecolare, costituiti da un gran numero di gruppi molecolari (unità ripetitive) uguali, uniti a catena mediante la ripetizione dello stesso tipo di legame che in questo caso è quello covalente. Sono depositati in film sottili grazie ad una soluzione, possono essere solubili in vari solventi o insolubili. I film sottili di polimeri, di solito, si trovano in uno stato vetroso.
- L'oligomero consiste in un numero finito e ridotto di unità monomeriche. Gli oligomeri più lunghi portano tutti le principali caratteristiche elettriche e ottiche dei polimeri. Possono essere solubili come no. Un film sottile a base di oligomeri, di solito, si trova in uno stato policristallino.
- I dendrimeri sono tipi di molecole con ramificazioni multiple, formate da unità identiche, collegate tra di loro da legami covalenti. È una struttura a tre dimensioni che ha la forma di un ellissoide. Possono essere solubili come no. Un film sottile a base di dendrimeri si trova, di solito, in uno stato vitreo.
- I pigmenti provengono dall'industria chimica delle vernici, si tratta di piccole molecole aventi proprietà specifiche adatte all'assorbimento della luce e la

generazione di cariche. I pigmenti solitamente si trovano sottoforma di film sottili policristallini.

- I coloranti (dye) hanno la stessa struttura e le stesse proprietà elettriche dei pigmenti solo che si presentano in forma liquida.

I dispositivi fotovoltaici basati su semiconduttori organici sono di due tipi: Celle solari IBRIDE e Celle solari ORGANICHE. Le prime vengono anche dette a colorante sensibilizzatore (DSSCs, Dye Sensitized Solar Cells), sono composte da un semiconduttore di natura organica (colorante, Dye) e da uno di natura inorganica. Le celle solari ORGANICHE basano il loro funzionamento sulla cooperazione di semiconduttori di natura esclusivamente organica e vengono anche chiamate OPVs (Organic Photovoltaics).

6.2 Celle solari ibride (DSSCs)

Queste celle solari ibride a colorante sensibilizzatore vengono anche chiamate celle fotoelettrochimiche. Il loro principio di funzionamento cerca di imitare quei processi naturali di fotosintesi che convertono la luce solare in energia. Proprio per questo motivo le prime celle solari a colorante sono basate sulla biomimetica che prevede uno studio consapevole dei processi biologici e biomeccanici della natura, come fonte di miglioramento delle attività e tecnologie umane. In pratica, la natura viene vista come modello, misura e guida della progettazione degli artefatti tecnici in grado di replicare, in questo caso, la fotosintesi in maniera pratica e funzionale. Utilizzando una combinazione ibrida organica/inorganica ossido metallo/pigmento fotoattivo organico al posto dei semiconduttori inorganici, che nelle celle tradizionali svolgevano le funzioni di assorbitori di luce e portatori di carica, è stato possibile realizzare questa nuova tipologia di celle solari. In questo modo sono stati utilizzati materiali molto più economici e facili da trattare. Lo sviluppo di questo tipo di celle si deve principalmente allo scienziato Michael Grätzel, professore di chimica presso il Politecnico di Losanna (EPFL) in Svizzera. I suoi studi sui materiali organici applicati alle celle fotovoltaiche sono cominciati ancora nel 1970 e l'hanno portato recentemente a vincere il "The Millennium Technology Prize Laureate 2010".

6.2.1 La cella di Grätzel: elementi costitutivi

Vediamo quali sono gli elementi fondamentali per realizzare la cella fotoelettrochimica di Grätzel mettendo in risalto anche le caratteristiche principali che devono possedere. Gli elementi costitutivi sono:

- Gli elettrodi: devono possedere buone prestazioni in conducibilità, trasparenza ed efficienza. Sono realizzati con un sottile strato di ossido depositato sopra uno strato conduttivo.
- Film di semiconduttori cristallini: nelle DSSCs viene utilizzato il biossido di titanio TiO_2 . Oltre a essere un semiconduttore abbondante, non è tossico ed è poco costoso. Lo scopo di questo elemento è di trasportare le cariche e favorirne la raccolta agli elettrodi. È stabile alla corrosione e non assorbe luce nello spettro di lavoro del colorante (infatti, risulta bianco alla vista).
- Il catalizzatore: è una sostanza o un materiale che s'interpone tra il catodo e la soluzione elettrolita, non essenziale al funzionamento del dispositivo ma importante perché aumenta notevolmente il rendimento della cella. La sua funzione principale è quella di accelerare il trasferimento degli elettroni dalla coppia redox al catodo. Normalmente è costituito da carbonio (grafite), platino, o polimeri e deve avere una superficie rugosa come quella dell'ossido in modo da migliorare il rendimento.
- L'elettrolita: è uno dei componenti chiave delle celle DSSCs e le sue proprietà determinano l'efficienza e la stabilità della cella. Ha il compito di fornire un elettrone ai coloranti e di chiudere il circuito tra anodo e catodo. È composto da un solvente, normalmente organico, una coppia redox e da additivi per incrementare l'efficienza della conversione fotoelettrica. Infine, l'elettrolita può essere solido, liquido o in stato di gel.
- Il colorante: è un foto-sensibilizzante con il compito di assorbire l'energia solare, le cui proprietà determinano l'efficienza. Deve essere in grado di assorbire una vasta regione dello spettro del visibile come deve avere un buon assorbimento nella superficie del semiconduttore. Degli studi hanno scoperto che utilizzando una serie di coloranti insieme, si ha un miglioramento dell'efficienza poiché hanno la capacità di aumentare lo spettro assorbito. I pigmenti utilizzati per realizzare i primi coloranti, erano composti da più economici sintetici organici o da costosi sintetici inorganici. Soluzioni naturali sono gli antociani (classe di pigmenti idrosolubili) che sono presenti

nei vegetali, nei fiori, nei frutti, etc. In particolare sono state utilizzate arance rosse di Sicilia, more, uova e melanzane.

Andiamo a vedere come tutti questi elementi messi insieme a formare la cella di Grätzel riescono a convertire efficacemente la radiazione solare in energia elettrica.

6.2.2 La cella di Grätzel: funzionamento

Le celle di Grätzel (o celle fotoelettrochimiche, in inglese dye-sensitized solar cell – DSSc o DSC) sono delle celle fotovoltaiche che al contrario delle tradizionali celle al silicio, sfruttano un principio molto simile a quello della fotosintesi clorofilliana. La foglia è, infatti, capace di convertire, tramite l'assorbimento della luce solare da parte della clorofilla, l'anidride carbonica e l'acqua in glucosio e ossigeno fornendo così energia alla pianta. Il funzionamento che sta alla base delle celle foto elettrochimiche prevede che, a differenza delle celle al silicio, le fasi di assorbimento della radiazione solare e di estrazione della carica per produrre elettricità siano portate a termine distintamente e da sostanze diverse. Come materiale semiconduttore per il trasporto e la raccolta delle cariche si utilizzano nanocristalli di biossido di titanio (TiO_2) di dimensioni relativamente grandi (20 nm). Questi cristalli sono trattati in maniera tale da rendere la loro superficie porosa cosicché ciascun poro possa essere riempito con una particella di materiale luminescente colorato (dye). I nanocristalli di TiO_2 sensibilizzati dal dye vengono compattati per sinterizzazione in forma di strato spesso una decina di micron. Lo strato che ottengo viene incollato a una lastra di un conduttore trasparente attraverso il quale viene fatto passare la radiazione solare: ciò rappresenta il contatto anteriore della cella. Nell'altro lato dello strato dei nano cristalli viene appoggiato un secondo elettrodo, che rappresenta il contatto posteriore, e i contorni del pacchetto vengono sigillati dopo aver riempito lo spazio interno con una soluzione elettrolitica. Ci si ritrova ad avere che i nanocristalli di biossido di titanio costituiscono, nel loro complesso, il primo elettrodo di una cella elettrolitica che ha il contatto posteriore come secondo elettrodo. Una volta che la molecola della dye viene colpita dalla radiazione solare, essa passa dallo stato fondamentale a uno eccitato. A questo punto, entro un breve tempo, la molecola della dye si diseccita emettendo un elettrone che penetra all'interno del TiO_2 attraverso la barriera superficiale. L'elettrone possiede un'energia tale che esso viene iniettato direttamente nella banda di conduzione del biossido di titanio. Questo materiale è un buon semiconduttore ad alto energy gap con la banda di conduzione che contiene pochissimi elettroni in condizioni

termiche normali. Gli elettroni iniettati dalla dye direttamente in banda di conduzione possono attraversare il TiO_2 essenzialmente per diffusione senza subire in pratica alcun processo di ricombinazione. Il movimento degli elettroni è di tipo diffusivo perché all'interno dei nanocristalli non esiste alcun campo elettrico, poiché la soluzione elettrolitica in cui essi sono immersi, essendo un buon conduttore, mantiene lo spazio intorno ai nanocristalli equipotenziale. In questo modo gli elettroni raggiungono il contatto anteriore per diffusione e sotto l'azione imposta dalla differenza di potenziale tra questo contatto e quello posteriore (potenziale di ossido riduzione della cella elettrolitica), circolano nel circuito esterno che collega i due elettrodi attraverso il carico, sviluppando potenza in esso. Una volta raggiunto il contatto posteriore, le cariche sono neutralizzate dalla reazione elettrochimica.

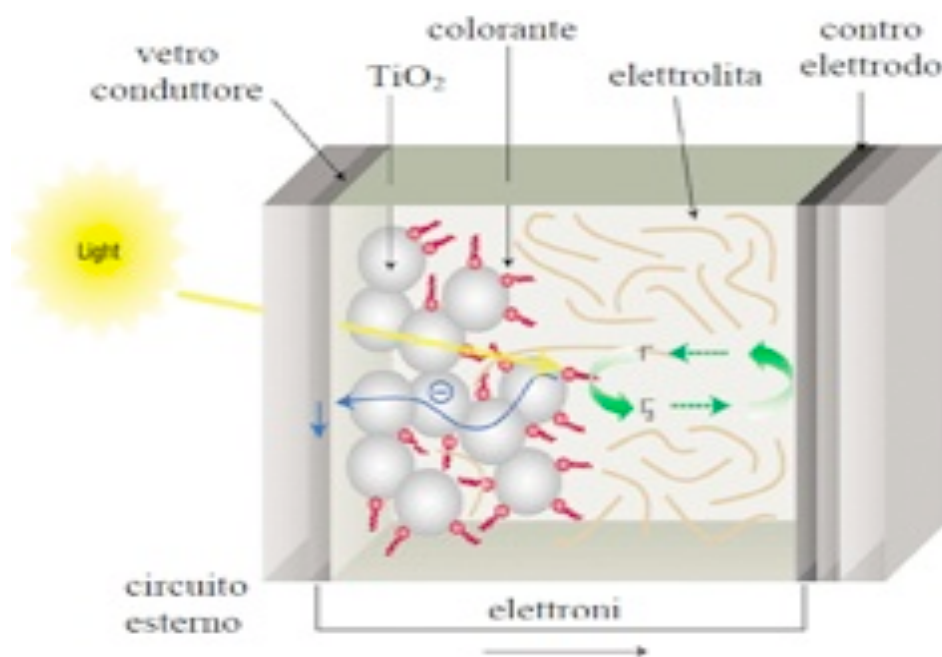


Figura 13: Schema semplificato di una cella di Grätzel [1]

In questo modo si riesce a realizzare la conversione fotoelettrica in due tempi e in due modi separati. La raccolta degli elettroni avviene all'interno del semiconduttore mentre l'effetto fotoelettrico all'interno della dye. Teoricamente ciò rappresenta un vantaggio perché aumenta i gradi di libertà, consentendo di ottimizzare il processo di conversione indipendentemente da quello della raccolta delle cariche. La soluzione elettrolitica non è acquosa e contiene la coppia redox ioduro / triioduro in acetonitrile in modo da far sì che gli elettroni fotogenerati, dopo aver attraversato il circuito esterno, siano neutralizzati mediante la riduzione del

triioduro a ioduro; in questo modo viene ristabilita la neutralità elettrica da parte della reazione elettrochimica [8].

6.2.3 Vantaggi e svantaggi

È evidente che questa tecnologia beneficia di una serie di vantaggi che rappresentano un grosso interesse del loro rapido sviluppo. I punti di forza della tecnologia DSSC sono:

- Riduzione dei costi: è principalmente dovuta alla semplificazione del ciclo produttivo e all'impiego di materie prime poco costose. La possibilità di utilizzare sistemi continui ad alta efficienza come la stampa roll-to-roll, rendono questa tecnologia molto più economica delle tecnologie tradizionali.
- Integrazione architettonica: grazie alle caratteristiche di trasparenza, leggerezza e flessibilità possedute da questa tipologia di celle, è possibile inserire questi dispositivi negli edifici senza andare a peggiorarne l'aspetto, ma anzi migliorandone l'estetica.
- Maggiore sfruttamento dello spettro della radiazione solare: i semiconduttori organici rispetto a quelli inorganici possiedono un elevato coefficiente di assorbimento, ciò permette alle celle a colorante di lavorare in ampio range delle condizioni di luce e di orientazione dei raggi solari.

In contrapposizione a questi aspetti positivi c'è anche una serie di svantaggi:

- Efficienza di conversione: i livelli raggiunti dai moduli commerciali sono soddisfacenti ma ancora inferiori rispetto a quelli del fotovoltaico tradizionale. Obiettivo dei vari studi di ricerca è quello di riuscire a ridurre il band-gap dei coloranti cercando di ottimizzare l'architettura del dispositivo in modo da ampliare lo spettro di assorbimento della luce solare e i meccanismi di trasporto delle cariche.
- Durata del tempo di vita: com'è stato detto in precedenza, esistono dei fenomeni di degradazione della cella che determinano una diminuzione graduale dell'efficienza di conversione nel corso degli anni.
- Utilizzo di un elettrolita liquido: a causa dello stato fisico in cui si trova l'elettrolita, bisogna predisporre sistemi ermetici per il suo contenimento limitando però il suo utilizzo su supporti flessibili. Studi in corso cercano di trovare soluzioni alternative, come elettroliti solidi o gel, in grado di compiere le stesse funzioni svolte dal tradizionale elettrolita liquido.

6.2.4 Stato attuale e prospettive future delle celle solari DSSC

In laboratorio il miglior risultato ottenuto, per questo tipo di celle solari ibride, in termini di efficienza di conversione della luce solare in energia elettrica, è dell'11,2% [1]. Per quanto riguarda i moduli commerciali, essi hanno un'efficienza di conversione del 7% circa [18]. Le prospettive per il futuro (2015) sono quelle di riuscire ad arrivare a valori prossimi al 20% in laboratorio e valori maggiori al 10% per i moduli commerciali. Uno dei parametri che più influisce sulla efficienza di questo tipo di cella, è la sua degradazione: esperimenti in laboratorio hanno evidenziato che si ha una diminuzione dell'efficienza che può arrivare al 5% a causa stress a 80°C per 1000 ore al buio o per 1000 ore al sole a 60°C. Per quanto riguarda i moduli commerciali, si ha una degradazione minore del 15% in quattro anni [18].

6.2.5 Applicazioni

Grazie alle caratteristiche di trasparenza, flessibilità e leggerezza, le celle solari DSSC si prestano molto bene a essere integrate nella costruzione di edifici. Esse, infatti, possono essere applicate a finestre, pareti e tetti di edifici nuovi ma anche in costruzioni già esistenti. Oltre che a generare elettricità, hanno anche il ruolo di migliorarne l'estetica. La prima azienda che ha avviato la produzione su scala industriale delle celle DSSCs è stata la società australiana Dyesol, che ha prodotto un pannello solare per uso militare. Questo dispositivo presenta caratteristiche di flessibilità, robustezza, leggerezza e capacità di generare energia elettrica anche al chiuso o in condizioni di scarsa illuminazione. Un altro campo, dove l'implementazione di questa tecnologia sembra molto promettente, è quello edilizio: ciò è possibile grazie alla vasta gamma di coloranti, temperatura di utilizzo, e la quasi insensibilità all'angolo d'incidenza della luce.

6.3 Celle fotovoltaiche organiche (OPV)

Questo tipo di cella, che ha avuto uno sviluppo pressoché parallelo a quello avuto dalle celle fotovoltaiche ibride DSSC, è interamente basato su semiconduttori organici, ad eccezione solo degli elettrodi. Infatti, tutti i materiali attivi sono a base organica, in altre parole costituiti da molecole organiche o da polimeri. Rispetto alle celle DSSCs, le celle OPVs sono più economiche e semplici da produrre; inoltre, presentano caratteristiche di leggerezza e di compatibilità con supporti flessibili. Gli sviluppi nell'ingegneria dei materiali hanno permesso

di raggiungere efficienze di conversione molto competitive, suscitando un enorme interesse in campo scientifico e industriale.

6.3.1 Cenni storici sull'evoluzione delle celle OPV

I primi esperimenti sul fotovoltaico organico risalgono al 1959, il dispositivo creato era formato dal film di un singolo materiale organico. A causa dell'incapacità di generare cariche elettriche da parte di un solo materiale, le efficienze ottenute erano molto basse (inferiori allo 0,1%). Con questi risultati non poteva succedere altro che una diminuzione dell'interesse riguardo a questa tecnologia, ciò durò fino a quando, nel 1986 nacque il concetto di eterogiunzione planare. Questa configurazione prevede che due film di materiali siano messi insieme, uno sovrapposto all'altro, formando un piano interfacciale sul quale si ha la formazione di cariche elettriche separate. Queste cariche vengono poi indirizzate verso i rispettivi elettrodi, generando così una fotocorrente. Un altro passo fondamentale per lo sviluppo di questa tecnologia si è avuto nel 1995, quando venne introdotto il concetto innovativo di giunzione dispersiva o tridimensionale (Bulk). In questo modo non si ha più un contatto planare tra i due materiali, bensì, un contatto sviluppato in tre dimensioni con l'effetto di favorire la separazione della carica aumentando così il rendimento di conversione. Grazie proprio a queste scoperte, le celle solari organiche sono entrate con prepotenza nel panorama della tecnologia fotovoltaica di terza generazione, acquisendo sempre più un maggiore interesse dal punto di vista applicativo. Quella organica, è una tecnologia ancora giovane ma ha tutte le carte in regola per diventare una seria e valida alternativa alle tecnologie fotovoltaiche tradizionali.

6.3.2 Descrizione del funzionamento e della struttura di una cella OPV

Nelle celle tradizionali, il silicio svolge tutte e tre le funzioni fondamentali di assorbimento della radiazione solare, la generazione delle cariche e il loro trasporto agli elettrodi, dove ne avviene la raccolta. In una cella OPV, troviamo una coppia di materiali che svolgono funzioni diverse. I materiali possono essere o di specie accettrice (A) o donatrice (D), a seconda che presentino o un'abbondanza di lacune o di elettroni. Soltanto la specie D ha la funzione di assorbire la luce solare, e viene quindi settata per adempiere a tale scopo in maniera ottimale. Esso, attraverso l'assorbimento della luce, passa al suo stato elettronico eccitato; ed è proprio quando si trova in questo stato di eccitazione che, interagendo con il materiale di specie A,

dona un elettrone. In questo modo si crea una coppia di cariche negativa/positiva che viene trasportata e raccolta agli elettrodi. Se chiudo la cella con un circuito esterno, avremo il passaggio di una corrente elettrica sul carico applicato.

La struttura di una classica cella fotovoltaica organica prevede la presenza di quattro elementi principali che sono presenti in forma solida. Prima di tutto c'è un elettrodo trasparente (anodo) ricoperto da un film sottile (circa 100 nm) di ossido trasparente conduttore (ossido misto di Stagno e Indio: ITO), con la funzione di far passare la luce solare e allo tempo di essere in grado di condurre una corrente elettrica. Poi, è presente un film sottile di materiale organico inserito tra lo strato semiconduttore attivo e l'ITO con la funzione di creare una barriera energetica in grado di bloccare il passaggio di elettroni verso l'anodo. La parte più importante dell'intera struttura è rappresentata da una miscela accettore-donatore, sottoforma di film sottile, dove la radiazione solare viene catturata e convertita in un flusso di cariche elettriche. Infine, è presente un contro-elettrodo (catodo) per permettere la raccolta delle cariche per far circolare la corrente elettrica sul circuito esterno.

6.3.3 Vantaggi e svantaggi

I principali vantaggi di questa tecnologia, e che rappresentano il cavallo di battaglia di questa tipologia di celle, sono:

- **Abbattimento dei costi:** questo è possibile grazie al fatto che questi moduli oltre che ad avere una struttura molto semplice, utilizzano materiali economici e di facile reperibilità. Altra caratteristica dei materiali utilizzati, è quella che essendo riciclabili al 100%, si evitano i problemi di smaltimento tipici delle prime due generazioni.
- **È stato dimostrato che è possibile produrre dei moduli fotovoltaici con un sistema continuo di stampa roll-to-roll (come per le DSSCs), facilitando notevolmente il processo produttivo.** Grazie a queste caratteristiche, le celle organiche possono essere assemblate in regime di economia di scala a costi di gran lunga inferiori a quelle convenzionali.
- **Flessibilità:** caratteristica che permette a queste celle di essere utilizzate su supporti flessibili, e su superfici di diversa natura. Tutto ciò permette un elevato grado d'integrazione architettonica di queste celle.
- **Versatilità:** le celle OPVs sono estremamente sottili (50-250 micron), leggere (50 g/m²), hanno un elevato rapporto energia/peso e si presentano nelle forme più svariate.

Ciò permette di inserirli nei più svariati prodotti che, grazie a loro, diventano dei veri e propri produttori di energia.

I limiti di questa tecnologia sono rappresentati, come per le DSSCs, dalle efficienze di conversione della radiazione solare e dai tempi di vita dei dispositivi ancora troppo bassi rispetto al fotovoltaico tradizionale. La chiave di volta per far sì che questa tecnologia prenda ancora più piede, è quella di sviluppare nuovi materiali con buone proprietà di trasporto delle cariche, con prestazioni stabili e un maggior assorbimento dello spettro solare.

6.3.4 Stato attuale e prospettive future delle celle solari OPV

Attualmente, la maggiore efficienza raggiunta da un modulo OPV in laboratorio è di 8,3%, risultato ottenuto dall'azienda Konarka (Lowell, Massachusetts)[1] che, con la sua tecnologia Power Plastic® è una delle maggiori produttrici di pannelli solari a base organica del mondo. La certificazione di questo risultato, raggiunto a fine del 2010, arriva dal laboratorio nazionale di ricerca e sviluppo energie rinnovabili ed efficienza energetica (NREL) del Dipartimento dell'Energia Americano. Entro il 2015 si pensa di poter raggiungere, in laboratorio, efficienze dell'ordine del 20-25%. Per quanto riguarda quella piccola parte di moduli OPVs messi in commercio, le efficienze variano tra il 3% e il 5%; sempre per il 2015, ci si auspica di riuscire a produrre moduli commerciali con un'efficienza del 10% in celle singole e del 15% in celle tandem [18]. Per quanto riguarda la degradazione della cella, in laboratorio si è notata una diminuzione dell'efficienza del 20% dopo 1000 ore di utilizzo a 85°C e addirittura del 50% dopo 2000 ore di utilizzo sempre alla stessa temperatura di 85°C. Per quanto riguarda i moduli commerciali, si ha una degradazione in un tempo di 3-5 anni con la speranza di allungare a 5-10 anni entro il 2015 [18]. Nel 2013 si pensa che i costi di produzione per questa tecnologia saranno di 1,00 €/Wp, ma l'obiettivo è di arrivare nel lungo termine (20 anni) con costi di 0,3-0,4 €/Wp. Questi valori permetteranno di competere finalmente con quelli tipici delle fonti energetiche fossili, sviluppando in maniera definitiva l'intera tecnologia fotovoltaica [19].

6.3.5 Applicazioni delle celle OPV

Grazie alle caratteristiche descritte in precedenza, che caratterizzano questa tipologia di cella solare, è stato possibile realizzare una moltitudine di dispositivi su cui sono stati applicati fogli sottili di OPVs. Un esempio di oggetti già disponibili sul mercato sono la borsa

fotovoltaica, il bikini solare, il cellulare con caricabatteria che si alimenta con i raggi del sole e tanti altri gadget molto utili soprattutto nella quotidianità.

6.4 Diffusione su larga scala del fotovoltaico organico

La capacità di foto conversione dei sistemi fotovoltaici a base organica e polimerica risulta ancora oggi, molto inferiore a quella dei dispositivi che sfruttano i semiconduttori inorganici. Ed è proprio questa caratteristica che rende, l'applicazione ai sistemi fotovoltaici dei semiconduttori tradizionali, come unica realtà per la produzione di energia su larga scala. Questo, anche se comportano elevati costi di produzione. Un'altra problematica, è la durata nel tempo dei materiali organici che è molto ridotta rispetto a quelli inorganici a causa dei processi di ossidazione a cui vanno incontro, che ne comportano un veloce deterioramento alterando così le proprietà utili ai fini della conversione fotoelettrica. Dati alla mano, un pannello fotovoltaico a base di silicio, dopo vent'anni di utilizzo mantiene almeno l'80% della sua efficienza di conversione iniziale. Nonostante l'enorme mole di studi e una vasta attività di ricerca, per il fotovoltaico a base organica siamo ancora distanti dal raggiungere questi standard.

Capitolo 7

Esempi di fotovoltaico di terza generazione

La terza generazione fotovoltaica sta introducendo molte novità all'interno del settore, i concetti che stanno alla base dei nuovi dispositivi sono molteplici e vanno dall'utilizzo di materiali organici per la costruzione di celle fotovoltaiche (riducendo così l'impatto ambientale e favorendo l'eco-sostenibilità del sistema), fino all'integrazione di sistemi fotovoltaici su qualsiasi superficie, piana o curva che sia. Questo tipo di fotovoltaico cerca di ridurre al minimo le problematiche legate all'implementazione di questa tecnologia nel territorio, facendo diventare qualsiasi oggetto, edificio o struttura, utile per una produzione di energia a basso costo, rinnovabile e non inquinante.

7.1 Micro celle fotovoltaiche

Questo tipo di progetto si è rivelato rivoluzionario nel campo del fotovoltaico, queste micro celle sono visibili solo che al microscopio e hanno l'aspetto di brillantini luminosi di 0,25-1 millimetri di larghezza e 14-20 micrometri di spessore, ma presentano una resa nella conversione pari a circa il 15% come per le celle tradizionali. Grazie alle dimensioni molto ridotte delle celle, esse si prestano bene per la realizzazione di soluzioni flessibili e molto gradevoli dal punto di vista estetico. Queste micro celle sono, nient'altro, che gocce altamente trasparenti di silicio solidificato di circa 1 millimetro di diametro, e ciò presenta numerosi vantaggi. La più evidente è quella che con un impiego di silicio molto inferiore ai dispositivi già in commercio si può generare la stessa quantità di energia elettrica. Un'altra, è quella di poter inserire questi dispositivi all'interno di un vetro per creare una finestra solare trasparente capace di assorbire la radiazione proveniente da qualsiasi direzione o angolo. Le unità potrebbero essere prodotte in serie e avvolte intorno a forme insolite per la costruzione di tende solari integrate, e magari anche di abbigliamento, in modo da poter trasformare una persona in una sorta di carica batteria solare.

7.2 Celle solari organiche colorate e semitrasparenti

Realizzate sullo sfruttamento di materiali organici, queste celle sono spesse appena mezzo millimetro e sono capaci di operare con una debole intensità luminosa, per esempio all'interno di un edificio, e sono al 100% riciclabili. Grazie a queste caratteristiche è stato possibile produrre celle solari organiche semitrasparenti, colorate e leggere, dai molteplici usi. È possibile applicarle, in pratica, a qualsiasi tipo di superficie come tende o sulle facciate di edifici svolgendo sia il ruolo di parete sia di vetrata. I campi di applicazione sono svariati e vanno dal campo dell'elettronica, dell'abbigliamento e dell'edilizia con la produzione di caricabatterie per cellulari, borse in grado di ricaricare il lettore mp3 e pensiline per auto ricoperte interamente da moduli di questo tipo. In base al tipo di celle organiche utilizzate, è possibile scegliere diversi livelli di trasparenza alla luce sia nella regione spettrale del visibile sia in quella vicina dell'infrarosso.

7.3 Celle solari a pigmenti sensibili “ricaricabili”

Derivanti dalle celle fotovoltaiche elettrochimiche “a pigmenti sensibili” (dye sensitized), dette anche celle di Grätzel, sono efficienti come le celle tradizionali ma hanno costi di produzione più bassi grazie al fatto che impiegano materiali attivi a basso costo come il biossido di titanio. La degradazione dei pigmenti sensibili che rende il ciclo di vita piuttosto breve per questo tipo di celle è stato risolto rendendole completamente “ricaricabili”: processi chimici non tossici permettono di rimuovere e di rimpiazzare il pigmento sensibile, nelle celle già installate, con del nuovo pigmento, riportando le celle alle loro prestazioni originali e superando così, anche sul versante della durata, la tecnologia del silicio.

7.4 Celle fotovoltaiche multi-uso a pigmenti

Utilizzando la tecnologia “a pigmenti” (dye), si riproduce in maniera artificiale il processo di fotosintesi che avviene in tutte le piante. Rispetto alle celle al silicio, queste risultano assai meno sensibili all'angolo d'incidenza della radiazione, funzionano anche con la debole luce artificiale e sono poco sensibili alle variazioni di temperatura e agli ombreggiamenti. Un'azienda australiana ha prodotto queste celle che hanno presentato un'efficienza dell'11% nella conversione della luce in elettricità e sono “bifacciali”, cioè possono assorbire la luce da entrambi i lati.

7.5 Celle a nanocristalli usabili come vernici

Dall'applicazione delle tecnologie nanomolecolari alle celle fotovoltaiche a nanocristalli (o quantum dots), è stato creato un nuovo tipo di film sottile di celle solari che sarà possibile "spruzzare" sulle superfici di materiali utilizzati negli edifici. In questo modo sarà possibile creare moduli fotovoltaici quasi totalmente trasparenti e chiari nel caso si tratti di vetri e, viceversa, fortemente assorbenti nel caso di moduli destinati alla copertura delle pareti esterne. Si spera di far raggiungere a queste celle a nanocristalli efficienze dell'ordine del 20% e di immetterle nel mercato entro il 2016 [18].

Capitolo 8

Conclusioni

Con l'avvento delle nanotecnologie dei materiali e le innovazioni nel campo delle applicazioni quantistiche, sembra che ci siano tutti i requisiti necessari per l'avvento di dispositivi fotovoltaici di terza generazione, soprattutto se costruiti su base organica. Bisogna dire però, che i tempi non sembrano ancora maturi per una diffusione su larga scala e questo è dovuto al fatto che siamo ancora lontani dagli standard tracciati dalle tecnologie basate sui semiconduttori inorganici che detengono praticamente tutto il mercato del fotovoltaico. Questo però non deve scoraggiare gli operatori di questo settore, le prospettive per il fotovoltaico organico sembrano essere rosee e la convenienza economica della realizzazione di questi dispositivi sembra evidente, solo che bisogna definire con cura i processi produttivi di realizzazione che in questo momento rappresentano ancora una problematica su cui bisogna lavorare. In poche parole, le celle organiche non rappresentano ancora il futuro commerciale immediato del fotovoltaico. Però, insieme ad altre tecnologie innovative, come le nanostrutture viste in precedenza, rappresentano linee di ricerca e sviluppo molto interessanti e da intensificare nei prossimi anni per arrivare a produzioni industriali significative nel più breve tempo possibile. Non è un concetto esotico pensare che con prodotti di questo tipo si possa finalmente far diventare il kWh fotovoltaico competitivo; infatti, con i risparmi dovuti ai materiali organici utilizzati e ai sistemi produttivi, si potranno tollerare costi aggiuntivi come quelli per i sistemi di accumulo dell'energia per superare i limiti di sviluppo dovuti all'intermittenza della generazione che caratterizza questo tipo di fonte.

Bibliografia

- [1] Green MA, Emery K, Yoshihiro H, Wilhelm W. *Solar cell efficiency tables (version 37)*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2011*; 19: 84–92.
- [2] Green et al, 2004, *Solar Cell Efficiency Tables, Prog. Photovolt. Res. Appl., Vol.12*, pp.365-372.
- [3] Keppner H., Meier J., Torres P., Fischer D., Shah A., 1999, *Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells*, *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing* 69, issue 2, p.169- 177
- [4] J. Barker, S. P. Binns, D. R. Johnson, R. J. Marshall, S. Oktik, M. E. Özsan, M. H. Patterson, S. J. Ransome, S. Roberts, M. Sadeghi, J. M. Sherborne, A. K. Turner, and J. M. Woodcock, *International Journal of Solar Energy* 12 (1992) 79.
- [5] Esaki L., Tsu R., 1970, *IBM J. Res. Develop.*, Vol.14, N.61.
- [6] Wanlass M. W., Blakeslee A. E., 1982, *Superlattice Cascade Solar Cell*, *Proc. 16th IEEE PVSC*, pp.584-589.
- [7] Wagner M., Leburton J. P., 1985, *Superstructures and Multijunction Cells for High Efficiency Energy Conversion*, *Proc. 18th IEEE PVSC*, pp.157-160.
- [8] O'Regan B., Grätzel M., 1991, *A Low-cost High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO₂ Films*, *Nature*, N.353, pp737-739.
- [9] Grätzel M., 2000, *Perspectives for Dye-sensitised nanocrystalline solar cells*, *Progress in Photovoltaics Research and Applications*, Vol.8, pp.171-186.
- [10] Green M.A., 2003, *Third Generation Photovoltaics, 2003 Annual Report*, www.pv.unsw.edu.au, p.75.
- [11] Kurtz S. R., Myers D., Olson J. M., 1997, *Project Performance of Three- and Four-Junction Devices Using GaAs and GaInP*, *Proc. 26th IEEE PVSC*, pp.875-878.

Bibliografia

- [12] Kamprachum S., Kiravittaya S., Songmuang R., Thainoi S., Kanjanachuchai S., Sawadsaringkarn M., Panayakeow S., 2002, *Multistacked Quantum Dots with Graded Dot Sizes for Photovoltaic Applications*, Proc. 29th IEEE PVSC, p.1055.
- [13] Coiante D., 2004, *Le nuove fonti di energia rinnovabile: tecnologie, costi e prospettive*, Franco Angeli Editore, Milano, p.294.
- [14] Coiante D., 2010, *Fotovoltaico di prima generazione: il punto*, 13 Giugno 2010.
- [15] Coiante D., 2010, *Fotovoltaico di seconda generazione: limiti e possibilità*, 5 Luglio 2010.
- [16] Arya R. R., Catalano A., O'Dowd J., Morris J., Wood G., 1985, *Superlattice P-layers for High Efficiency Single Junction a-Si:H P-I-N Solar Cells*, Proc. 18th IEEE PVSC, pp.1710-1711.
- [17] Coiante D. , 2006, *Il fotovoltaico di terza generazione*, 25 Ottobre 2006.
- [18] Viticoli S., Muccini M., 2010, *L'opportunità di sviluppare in Italia il Fotovoltaico di Terza Generazione*, Aprile 2010.
- [19] Abbotto A., 2009, *Una tecnologia rivoluzionaria*, Settembre 2009.

Webgrafia

[A] www.aspo.it

[B] www.energeticambiente.it

[C] www.bnrenergia.it

[D] www.nextville.it

[E] www.chose.uniroma2.it

[F] www.energoclub.it

[G] www.qualenergia.it

[H] www.consulente-energia.com

[I] www.wikipedia.it

[L] www.phoenixsolar.it

[M] www.ing.unitn.it

[N] www.bcp-energia.it

[O] www.giacomarcucci.wordpress.com

[P] www.solareitalia.com

[Q] www.studiobergonzini.com

[R] www.acquaportal.it

[S] www.dpreview.com

[T] www.essential-research.com