

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

Scuola di Scienze

Corso di Laurea (v.o.) in Fisica

**Studio di celle solari innovative
basate su “multiple electron-hole generation”**

Relatore:

Prof. Daniela Cavalcoli

Presentata da:

Gabriella Benini

Sessione I

Anno Accademico 2014/2015

ABSTRACT

L'aumento dei consumi energetici e la sempre maggiore attenzione posta al tema ambientale fanno delle energie alternative una valida alternativa alle fonti , quali carbone e petrolio, che presentano una elevata generazione di gas serra .

Tra le varie fonti alternative di energia un ruolo preponderante è stato assunto dal solare fotovoltaico, che dagli anni '80 ad oggi ha conosciuto un rapido sviluppo sia in termini di ricerca che di utilizzo su larga scala.

Negli ultimi anni tutti gli studi si stanno concentrando su un nuovo tipo di fotovoltaico, quello di terza generazione , il cui scopo è quello di ottenere dispositivi che possano garantire elevate efficienze in modo tale che la tecnologia fotovoltaica sia in grado di affermarsi definitivamente nel settore dell'energia.

Il presente lavoro di tesi analizza il processo di conversione fotovoltaica ed il principio di funzionamento delle celle solari . I limiti termodinamici per l'efficienza di conversione di celle solari a singola giunzione sono stati discussi nella tesi. E' presentata nella tesi una rassegna delle principali strategie per il superamento dei limiti termodinamici per l'efficienza di una cella solare a singola giunzione . Sono stati analizzati :

- il processo di rilassamento intrabanda dei nanocristalli ;
- la generazione multipla di eccitoni (MEG)
- il processo di Generazione di eccitoni multipli in nanocristalli di silicio colloidali (MEG in Si NCs).

Tali risultati rivestono un particolare interesse per lo sviluppo di celle solari innovative , ad alta efficienza di conversione , utilizzando un materiale facilmente reperibile ed economico come appunto è il Silicio.

INDICE

Glossario	1
Introduzione	3

CAPITOLO I - Processo di conversione fotovoltaica e cella solare

1. La radiazione solare	11
2. Caratteristiche principali dei semiconduttori	15
2.1 Modello a legame	21
3. Introduzione alla teoria delle celle solari: generazione, ricombinazione ed equazioni base dei dispositivi fisici	
3.1 Interazione della luce con il semiconduttore	27
3.2 Assorbimento della luce	28
3.3 Processi di ricombinazione	32
3.4 Equazioni base dei dispositivi a semiconduttore	36
4. La giunzione p-n	38
4.1 Caratteristiche della giunzione p-n al buio	43
4.2 Caratteristiche della giunzione p-n alla luce	45
5. Efficienza della cella solare piana a concentrazione	49
6. Dipendenza dell'efficienza dalla temperatura e dalla struttura della cella	53
Bibliografia	59

CAPITOLO II - Limiti della cella solare tradizionale e strategie per superare questi limiti

7. Limiti termodinamici per l'efficienza di conversione di celle solari a singola giunzione	60
8. Strategie per il superamento dei limiti termodinamici di efficienza di una cella solare a singola giunzione: fotovoltaico di terza generazione	67
Bibliografia	75

CAPITOLO III – Generazione multipla di eccitoni in Nanocristalli di Silicio Colloidali

9. Nanocristalli e confinamento quantico	77
10 . Dinamiche di rilassamento intrabanda di eccitoni fotogenerati e processo di MEG – Generazione multipla di eccitoni	78
11. MEG in NCs di Silicio	90
Bibliografia	

Glossario

E_g : ampiezza della banda proibita compresa tra la banda di valenza e quella di conduzione

E_F : energia di Fermi

n_i : concentrazione intrinseca di un semiconduttore = $1,5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$

p : concentrazione di lacune in banda di valenza

n : concentrazione di elettroni in banda di conduzione

N_C : effettiva densità degli stati nella banda di conduzione

N_V : effettiva densità degli stati nella banda di valenza

N_A : concentrazione di accettori

N_A^+ : concentrazione di accettori ionizzati

N_D : concentrazione di donori

N_D^+ : concentrazione di donori ionizzati

m_0 : massa dell'elettrone a riposo;

m_e^* : massa efficace dell'elettrone nel reticolo cristallino

m_h^* : massa efficace della lacuna nel reticolo cristallino

E_C : energia del limite inferiore della banda di conduzione

E_V : energia del limite superiore della banda di valenza

$N(E)$: numero di stati permessi per unità di energia e di volume

μ_e : mobilità degli elettroni

μ_h : mobilità delle lacune

α : coefficiente di assorbimento

ρ : resistività elettrica, densità da carica

σ : conduttività elettrica

c : velocità della luce nel vuoto

ξ : intensità del campo elettrico

D_e : coefficiente di diffusione degli elettroni

D_h : coefficiente di diffusione delle lacune

λ : lunghezza d'onda

η : efficienza

τ : tempo di rilassamento

L_e : lunghezza di diffusione degli elettroni

L_h : lunghezza di diffusione delle lacune

k^{\wedge} : coefficiente di estinzione

n^{\wedge} : indice di rifrazione

G : tasso di generazione coppia elettrone-lacuna

U : tasso di ricombinazione coppia elettrone-lacuna

I : corrente

I_0 : corrente di buio

I_L : corrente foto generata

I_{SC} : corrente a circuito aperto

J : densità di corrente

J_e : densità di corrente degli elettroni

J_h : densità di corrente delle lacune

n_{n0} : concentrazione all'equilibrio termico di elettroni in un semiconduttore drogato n;

n_{p0} : concentrazione all'equilibrio termico di elettroni in un semiconduttore drogato p;

p_{n0} : concentrazione all'equilibrio termico di buche in un semiconduttore drogato n

p_{p0} : concentrazione all'equilibrio termico di buche in un semiconduttore drogato p

R : resistenza

V : tensione

V_{oc} : tensione a circuito aperto

n : fattore di qualità del diodo

Introduzione

La società in cui viviamo richiede grandi quantità di energia, molto maggiori che nel passato, quando era assai minore la quantità di beni e servizi a nostra disposizione . Questo aumento di fabbisogno energetico ci impone un impiego dell'energia attento e razionale poiché procurare e utilizzare energia non presenta soltanto costi economici ma anche costi ambientali.

La quasi totalità dell'energia consumata oggi si ottiene bruciando carbone , petrolio e gas naturale. Questo produce grandi quantità di anidride carbonica, che oggi molti considerano una causa del riscaldamento globale del nostro pianeta. Risulta quindi evidente la necessità di indirizzarsi verso le fonti di energia che non presentano questo inconveniente , avvalendosi dell'energia solare , delle altre fonti rinnovabili e dell'energia nucleare. La fonte di energia alla quale più spesso si fa riferimento per la soluzione del problema è quella nucleare, che attraverso un processo di fissione del nucleo atomico, produce energia termica simile a quella prodotta dalla combustione del carbone o del petrolio da cui si può ricavare energia elettrica.

Nel mondo sono state così costruite molte centrali nucleari che però possono diventare pericolosissime oltre che per l'ambiente anche per l'uomo stesso, pensiamo ad esempio al recente disastro di Fukushima . Inoltre, le scorie di materiali radioattivi come uranio e plutonio diventano inattive solo dopo parecchi secoli, creando notevoli problemi per il loro smaltimento.

Queste problematiche hanno provocato un maggiore interesse verso le fonti di energia rinnovabili presenti in grande quantità .

L'energia solare è una delle fonti che soddisfa a tutte queste esigenze ma a causa dei suoi alti costi non è ancora sufficientemente diffusa e l'obiettivo della ricerca scientifica è quello di mettere a punto tecnologie che garantiscano un'elevata efficienza ad un basso costo economico.

Analizziamo vantaggi e svantaggi dello sfruttamento dell'energia solare nella produzione di energia:

I *vantaggi* dell'energia solare sono:

- Assenza di uso di combustibile, e quindi di conseguenti problemi legati al suo acquisto, trasporto e stoccaggio.
- Non contribuisce al riscaldamento globale della Terra o alle piogge acide.
- Non ha un rischio radiativo.
- Reperibilità molto elevata.
- Lunga durata.
- Scarsità di manutenzione.

Gli *svantaggi* sono:

- Elevato costo iniziale, con conseguenti lunghi tempi di ammortamento.
- Alcuni elementi chimici usati per la tecnologia dell'uso dell'energia solare possono risultare tossici.
- Inquinamento indiretto causato dai processi di produzione dei componenti di un simile sistema: moduli fotovoltaici, cavi, strutture, etc.

- Basso rendimento.
- Gli impianti usati hanno un certo impatto visivo e di occupazione del territorio.

La tecnologia nel campo dell'energia solare consente di convertire direttamente tale energia in energia elettrica, questa conversione avviene in un dispositivo, chiamato cella fotovoltaica, costituito da una sottile fetta di materiale semiconduttore molto spesso Silicio, opportunamente trattata.

Tale trattamento è caratterizzato da diversi processi chimici, tra i quali i cosiddetti "drogaggi": inserendo nella struttura cristallina del silicio delle impurità, come atomi di Boro e Fosforo, creando una giunzione, si genera un campo elettrico e si rendono anche disponibili le cariche necessarie alla formazione della corrente elettrica. La corrente elettrica si crea quando la cella, le cui due facce sono collegate ad un utilizzatore, è esposta alla luce. Il fenomeno che avviene all'interno della giunzione quando viene colpita dal raggio di luce è l'effetto fotovoltaico.

L'effetto fotovoltaico, come si evince facilmente dalla parola stessa, è l'unione dell'effetto fotoelettrico e dell'effetto Volta. Ogni volta che vogliamo calcolare la quantità di corrente generata dalla radiazione solare all'interno di una cella fotovoltaica, dobbiamo far ricorso alla spiegazione che Einstein fece dell'effetto fotoelettrico, che in questo caso assume la forma: $E = hv - E_g$, dove E_g rappresenta il salto di energia esistente tra la banda di valenza e quella di conduzione, cioè la larghezza degli stati energetici proibiti per gli elettroni.

La radiazione incidente sulla cella fotovoltaica colpisce un elettrone all'interno della banda di valenza e gli cede la sua energia hv . Se tale energia è superiore alla larghezza della banda proibita E_g , l'elettrone può saltare nella banda di conduzione conservando un'energia cinetica pari a $(hv - E_g)$. A questo punto esso è libero, non più legato a un atomo, e quindi disponibile per essere raccolto da un campo elettrico.

Il processo di conversione fotovoltaica sarà descritto in dettaglio al cap. II. Nel caso specifico, il campo fotovoltaico viene creato all'interfaccia della giunzione n-p esistente nel semiconduttore.

Nel corso degli anni si sono sviluppate tre generazioni di tecnologia fotovoltaica.

La prima generazione di dispositivi fotovoltaici implementava lo schema delle celle solari classiche. Nelle celle di questa generazione la conversione della luce in corrente elettrica avveniva utilizzando un solo cristallo di semiconduttore.

Le celle sono formate semplicemente da una giunzione p-n omogenea che è in grado di separare cariche libere fotogenerate che danno luogo ad una corrente elettrica. In questo tipo di celle però ogni piccola impurità può essere vista come un centro di ricombinazione per le cariche liberate e quindi si devono produrre o da cristalli altamente puri o policristalli. I dispositivi di questa generazione sono prodotti con silicio e hanno delle percentuali di rendimento abbastanza elevate.

Queste però hanno un costo di produzione molto elevato e quindi oggi non risultano più convenienti come una volta, anche se coprono ancora la quasi totalità dei pannelli prodotti. L'alternativa alle celle al silicio sono le celle all'arseniuro di gallio come le III-V, le quali hanno dei livelli di efficienza molto elevati, ma costi ancora più elevati.

In seguito, per ovviare all'elevato costo delle celle di prima generazione, sono state prodotte delle celle a film sottile in cui la quantità di silicio utilizzata viene drasticamente ridotta.

Queste celle di seconda generazione sono costruite con silicio amorfo e hanno una *efficienza minore rispetto a quelle basate sul silicio cristallino*, ma con questa tecnologia sono possibili produzioni su grande scala altrimenti non realizzabili. Grazie ad una diversa tecnica di produzione queste celle possono contenere multigiunzioni le quali migliorano efficacemente l'assorbimento spettrale.

Sebbene già con i dispositivi di seconda generazione il costo sia stato molto ridotto non si è ancora arrivati al punto in cui l'energia solare sia veramente competitiva nei confronti dei combustibili fossili. La sfida dei dispositivi di terza generazione consiste nel migliorare l'efficienza della cella fotovoltaica.

Il termine terza generazione, in origine fu coniato per descrivere un'ultima tecnologia di celle solari a film sottile, ora descrive in modo più generale le celle che possono fornire efficienze elevate con costi ridotti. Questo obiettivo si raggiunge utilizzando diversi approcci: confinamento quantico da parte di nanostrutture, multigiunzioni, ed infine, un approccio che ha creato molto interesse recente è la MEG, generazione multipla di eccitoni, per ionizzazione da impatto. Con tale processo si mira ad avere più efficienza con un solo fotone. In una cella solare viene generato solitamente un elettrone per ogni fotone che la colpisce. L'elettrone a sua volta genera la corrente che viene incanalata nella rete elettrica. Nel processo viene prodotta anche dell'energia in eccesso che si disperde sotto forma di calore.

La "carrier multiplication" o MEG (generazione di eccitoni multipli), permette di trasferire l'energia in eccesso a un altro elettrone, generando ulteriore corrente e rendendo quindi la cella più efficiente. Gli scienziati hanno dimostrato che questo potenziamento si può mettere in atto utilizzando nanocristalli di particolari semiconduttori che possiedono forti interazioni tra elettroni.

La prova della creazione di più di otto eccitoni per un singolo fotone è stata trovata in punti quantici di PbS, PbSe, PbTe, CdSe e InAs e il lavoro più recente mostra la MEG in punti quantici di silicio come possibile.

Le nanotecnologie

Vanno sotto questo nome le tecnologie che hanno per oggetto la manipolazione di materiali aventi dimensioni piccolissime, appunto dell'ordine del nanometro (10^9 m), cioè del milionesimo di metro.

Limitandoci a considerare materiali semiconduttori, si osserva che le particelle di dimensioni nanometriche contengono un numero di atomi dell'ordine di 10-100 unità.

Questi agglomerati atomici conservano la loro struttura cristallina e per questo vengono chiamati nanocristalli. Tuttavia, l'applicazione della meccanica quantistica porta in questo caso significative differenze nella determinazione degli stati energetici permessi agli elettroni di valenza rispetto alla situazione dello stesso materiale quando è in forma massiccia.

E' ancora presente una struttura a bande, ma i livelli energetici all'interno della banda sono tra loro separati. Tra le varie conseguenze, questo fatto porta a un allargamento della banda proibita, cosicché il nanocristallo, che da un punto di vista chimico è sempre costituito dallo stesso materiale, possiede proprietà optoelettroniche abbastanza diverse. Per esempio, il silicio ha una banda proibita di 1.1 eV mentre il suo corrispettivo nanocristallo può arrivare fino a 1.5 eV.

Il fatto interessante è che la larghezza della nuova banda proibita dipende dalle dimensioni del nanocristallo, cioè dal numero di atomi che lo costituiscono.

Si ha, cioè, la possibilità pratica di modulare (entro certi limiti) le proprietà optoelettroniche dei semiconduttori di partenza mediante il controllo delle dimensioni dei nanocristalli.

Diviene così possibile progettare una nuova serie di materiali dalle proprietà fisiche adattabili alle esigenze della tecnologia.

Dal momento che il comportamento fisico dei nanocristalli non potrebbe essere descritto senza il ricorso alla meccanica quantistica, questi piccoli aggregati atomici, quasi puntiformi, sono stati chiamati con il termine inglese di quantum dots.

Ma veniamo all'applicazione dei quantum dots al fotovoltaico. Proprio per l'effetto fotoelettrico, ogni semiconduttore riesce a sfruttare per la conversione fotovoltaica soltanto i fotoni che hanno energia superiore alla banda proibita. In particolare il silicio è sensibile soltanto alle radiazioni dello spettro solare che hanno lunghezza d'onda inferiore a 1.14 micron, cioè a una stretta fascia di componenti dello spettro, quelle che vanno dal violetto all'arancione.

Per tutta la parte dello spettro che va dal rosso all'infrarosso vicino e lontano, il silicio risulta praticamente trasparente. In conclusione, il silicio riesce a sfruttare per la conversione fotovoltaica soltanto una parte piccola dello spettro solare, all'incirca il 40% del totale. È evidente allora che l'efficienza di conversione delle celle al silicio è penalizzata da questo taglio iniziale e ciò si traduce nel fatto che il limite teorico massimo per l'efficienza raggiunge soltanto il 27%. Per poter utilizzare anche il restante 60% dell'energia contenuta nello spettro solare, si è fatto finora ricorso all'artificio delle celle multigiunzione. Il concetto consiste nel far assorbire la radiazione solare da un dispositivo costituito da un gruppo di celle poste in cascata, in modo che ciascuna cella (realizzata con un diverso semiconduttore) possa sfruttare al meglio una fetta dello spettro solare lasciandosi attraversare dalla parte rimanente, che a sua volta potrà essere sfruttata dalle altre celle.

In teoria, si può pensare di realizzare un dispositivo ideale, costituito da un numero grandissimo di celle sovrapposte, ciascuna delle quali sia accoppiata a una fetta sottilissima dello spettro solare.

L'efficienza teorica massima per un tale dispositivo, calcolata mediante la termodinamica, ha un valore attorno all'86%.

Nella pratica, il concetto di multigiunzione è stato ampiamente provato, avendo realizzato il record dell'efficienza di conversione del 34% con un dispositivo costruito da tre celle sovrapposte e realizzate con arseniuro di gallio, con fosforo d'indio e gallio e con germanio.

La tecnologia di fabbricazione del dispositivo è talmente costosa da imporre l'uso soltanto in connessione ai concentratori solari ad alta concentrazione. Inoltre, il passaggio successivo per l'aggiunta di una quarta cella onde aumentare ulteriormente l'efficienza si sta dimostrando tecnologicamente molto difficile, per cui non si pensa che sia possibile industrializzare il processo in modo economicamente competitivo. Tuttavia, a prescindere dal costo, rimane il fatto che il concetto dei dispositivi multigiunzione, oltre a essere attraente sul piano teorico, funziona anche bene sul piano della pratica tecnica.

A questo punto torniamo ai quantum dots . Si è visto come, attraverso nanotecnologie, sia possibile modificare le caratteristiche optoelettroniche dei semiconduttori naturali, ottenendo nuovi materiali dalle caratteristiche fotovoltaiche modellabili , entro certi limiti , a piacere. In pratica, esiste la possibilità di riuscire a realizzare nel prossimo futuro nanocristalli quantici di vari semiconduttori, progettati in modo da essere accoppiati a tutte le frequenze dello spettro solare.

La deposizione dei nanocristalli in strati sottili sovrapposti con le stesse tecnologie utilizzate finora per i semiconduttori in film permetterebbe, in teoria, di ottenere dispositivi fotovoltaici multigiunzione di grande area, in grado di catturare la maggior parte delle componenti dello spettro solare.

Per questi dispositivi innovativi, si è stimato che l'efficienza di conversione possa raggiungere valori intorno al 40% (a livello di modulo fotovoltaico) con costi di materiale e di realizzazione bassi.

I- Processo di conversione fotovoltaica e cella solare

1. La radiazione solare

Per l'adeguato funzionamento di un dispositivo fotovoltaico è importante conoscere le caratteristiche della radiazione solare incidente su di esso .

Il Sole è una sfera di gas riscaldata dalle reazioni di fusione nucleare che avvengono al suo interno. Al centro di esso infatti si raggiungono temperature di $2 \cdot 10^7$ K , ma l'intensa radiazione che ne dovrebbe derivare finisce per essere assorbita da uno strato di ioni di idrogeno che si trovano vicini alla superficie; per convezione tale energia viene trasferita a questa barriera ottica e poi irradiata verso lo spazio dalla superficie più esterna che viene detta per questo *fotosfera* (fig 1.1) Quest'ultima emette una radiazione la cui distribuzione approssima quella di un corpo nero a 6000 K: da tale osservazione è stato possibile quindi ricavare la temperatura superficiale della stella. [1]

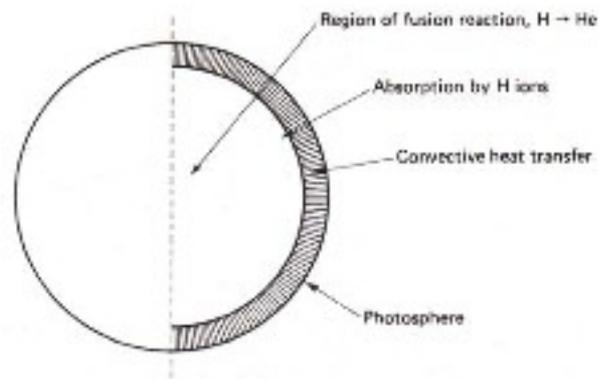


Fig. 1. Sezione interna del Sole [1]

Un corpo nero è contemporaneamente un assorbitore ed un emettitore ideale di radiazione . Le sue caratteristiche sono, ad esempio, quelle di un metallo riscaldato: man mano che la sua temperatura aumenta, aumenta anche la radiazione che esso emette e questa si arricchisce di lunghezze d'onda sempre più piccole, come mostrato nella figura 1.2.

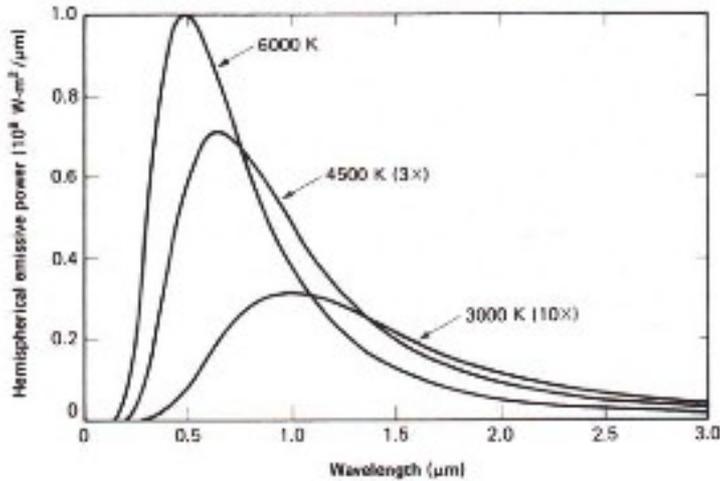


Fig. 1.2 Distribuzione della radiazione di corpo nero in funzione della lunghezza d'onda, per diverse temperature [1]

Per lungo tempo la fisica classica fu incapace di descrivere la distribuzione spettrale della radiazione emessa da un corpo nero; soltanto nel 1900, Max Planck derivò un'espressione matematica capace di descrivere tale distribuzione il cui significato fisico, tuttavia, venne ben compreso solo dopo l'introduzione, ad opera di Einstein, dei quanti di luce. Tale espressione prevede che la densità di energia della radiazione emessa da un corpo nero a temperatura T , in un intervallo di frequenze che va da ν a $\nu + d\nu$ sia data da:

$$\zeta(\nu)d\nu = \frac{8\pi \nu^3 d\nu}{c^3 [e^{(h\nu/kT)} - 1]} \quad (1.1)$$

Quando il cielo è chiaro, la radiazione che colpisce la Terra raggiunge la sua massima intensità là dove il Sole è allo zenit. In tale circostanza, il percorso che essa deve compiere all'interno dell'atmosfera risulta anche minimo e, quindi, di minimo assorbimento. La lunghezza del percorso compiuto della radiazione per giungere sulla superficie della Terra può essere approssimato dal valore del rapporto $1/\cos\phi$ con ϕ che è l'angolo che il Sole forma rispetto allo zenit.

Tale percorso viene in genere indicato col termine inglese "Air Mass" ed abbreviato in AM. Quando $\phi=0$ si ha che $AM=1$ e ciò si indica con "AM1"; quando invece $\phi = 60^\circ$ la radiazione ricevuta è AM2.

L'AM1.5, che corrisponde ad un angolo ϕ di 48.2° è la condizione di irraggiamento standard per i test fotovoltaici. In ogni luogo il corrispondente AM può essere valutato attraverso la formula:

$$AM = \sqrt{1 + (S/h)^2} \quad (1.2)$$

dove S è la lunghezza dell'ombra prodotta da un'asta di altezza h posta verticalmente nel suolo.

La radiazione solare è sempre costante, tuttavia essa nel raggiungere la superficie terrestre viene assorbita e diffusa da parte dell'atmosfera, che quindi ne modifica lo spettro.

Lo spettro della luce solare, misurato in un punto della superficie terrestre, dipende dal valore dell'Air Mass in quel punto. Convenzionalmente, lo spettro che viene misurato nello spazio, esternamente all'atmosfera terrestre, è indicato con AM0. La potenza luminosa trasferita dal Sole alla Terra, corrispondente a tale spettro, è di circa 1.367 kW/m². Tale potenza è assorbita per circa il 30% dall'atmosfera. I meccanismi principali che producono tale assorbimento sono:

- 1) La diffusione Rayleigh da parte delle molecole nell'atmosfera; tale fenomeno risulta essere proporzionale a λ^{-4} quindi la luce con lunghezza d'onda minore subisce una maggiore diffusione.
- 2) La diffusione dovuta al pulviscolo atmosferico ed ai vapori di sostanze diverse.
- 3) Assorbimento da parte di gas quali O₂, O₃, H₂O e CO₂.

in conseguenza di ciò lo spettro solare che giunge sulla Terra non è quello ideale di corpo nero ma quello mostrato nella figura 1.3.

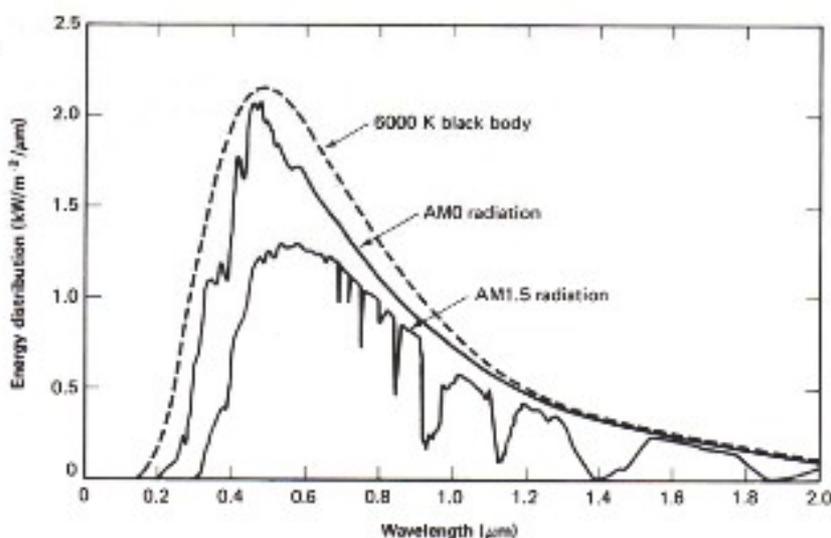


Fig. 1.3 Spettro solare fuori dell'atmosfera e sulla superficie della Terra a confronto con lo spettro solare, approssimato ad un corpo nero a 6000 K.[1]

In figura si osserva che nella distribuzione AM1.5 sono presenti alcune bande di assorbimento. La banda intorno ai 1800 nm è dovuta all'assorbimento da parte di CO₂; intorno ai 1400 nm si ha invece assorbimento da parte di H₂O mentre lunghezze d'onda inferiori ai 300 nm sono ben assorbite dall'ozono (che infatti gioca un ruolo molto importante per la protezione dei sistemi biologici dalla radiazione ultravioletta). Tuttavia, anche la concentrazione di anidride carbonica nell'atmosfera può avere conseguenze rilevanti per il sistema climatico e biologico terrestri. Affinché infatti la temperatura terrestre possa mantenersi costante, è necessario che l'energia che questa riceve dal sole sia irraggiata nuovamente verso lo spazio. Le molecole di vapore acqueo assorbono la radiazione compresa in un intervallo tra i 4000 e i 7000 nm, mentre le molecole di anidride carbonica hanno una banda di assorbimento che va da 13000 a 19000 nm: di conseguenza circa il 70% della radiazione irraggiata dalla Terra nello spazio fuoriesce attraverso una finestra compresa tra i 7000 e 13000 nm. I gas prodotti dalle attività umane, quali, ad esempio, metano, ossido di azoto ed altri, hanno

bande di assorbimento comprese proprio nella finestra suddetta, quindi un incremento della loro concentrazione nell'atmosfera riduce la naturale capacità di raffreddamento della superficie terrestre.

Poiché la maggior parte dei gas suddetti sono prodotti proprio dal settore dell'energia attraverso la combustione di combustibili fossili, risulta evidente la necessità di sviluppare per il futuro fonti di energia rinnovabili e tecnologie come quelle fotovoltaiche.

2. Caratteristiche principali dei semiconduttori

La maggioranza dei dispositivi fotovoltaici utilizza, per il proprio funzionamento, le proprietà dei cristalli semiconduttori, è quindi utile studiare la struttura di tali materiali per meglio comprendere il funzionamento delle celle solari. All'interno di un cristallo semiconduttore ideale gli atomi si distribuiscono in maniera ordinata e periodica; ciò significa che in essi è possibile individuare un'unità base, composta da un numero ristretto e ben determinato di atomi, che, se ripetuta nel volume ad essa circostante, permette di ricostruire l'intero cristallo. A tale unità si dà il nome di *cella primitiva*. Tali celle contengono tutte le informazioni per ricostruire la locazione degli atomi nel cristallo, ma possono avere forme particolari. È preferibile quindi considerare celle di maggior volume, chiamate *celle unitarie*, le quali oltre a contenere tutte le informazioni necessarie della struttura cristallina hanno anche forma regolare.

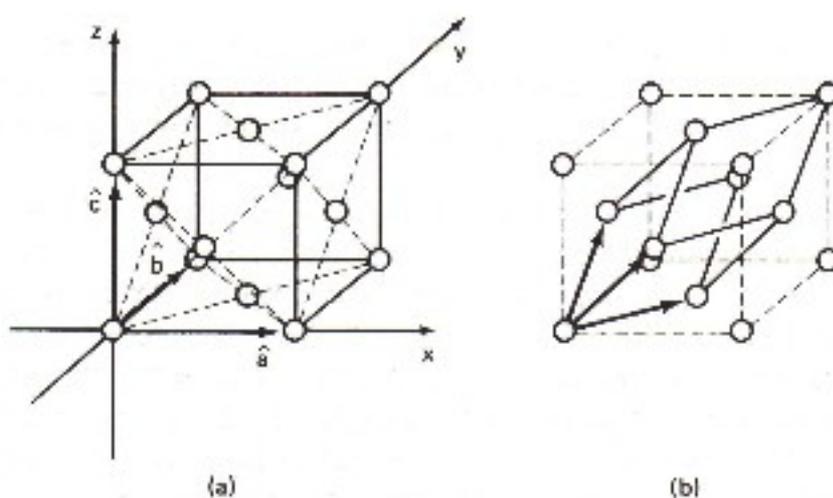


Figura 2.1 Esempio di cella unitaria (a) e cella primitiva (b) per un reticolo cubico a facce centrate. [1]

L'orientazione dei piani all'interno del cristallo è individuata attraverso gli indici di Miller. Tale orientazione è data dalla direzione di un vettore unitario ortogonale al piano in questione; la costruzione di tale vettore nello spazio si ottiene utilizzando i vettori a , b , c della cella unitaria come base di un sistema di coordinate. La generica direzione sarà allora espressa nella forma $ha+kb+lc$, ed il piano corrispondente individuato dalla terna di indici $(h\ k\ l)$. In un atomo isolato i livelli energetici degli elettroni orbitanti attorno al nucleo sono discreti, ma quando più atomi si aggregano nella formazione di un cristallo la distribuzione energetica discreta si trasforma in una struttura energetica a bande. Tale fenomeno è determinato dall'interazione tra gli elettroni dei diversi atomi, mentre la separazione e la dimensione delle bande dipendono dalla distanza caratteristica tra i nuclei nel cristallo. A basse temperature, gli elettroni tendono ad occupare i livelli energetici minori, tuttavia in base al principio di esclusione di Pauli ogni livello energetico può essere occupato al massimo da due elettroni, aventi spin opposto.

Di conseguenza gli elettroni tendono ad occupare sempre i livelli energetici più bassi purché questi siano liberi. Il livello energetico più alto, nel quale si dispone l'ultimo elettrone (o l'ultima coppia di elettroni) viene detto livello di Fermi. Quando la temperatura cresce, l'agitazione termica fornisce agli elettroni energia sufficiente per poter passare ai livelli energetici superiori. Ad ogni temperatura T , la probabilità che un elettrone possa occupare un livello energetico superiore a quello di Fermi è descritta dalla statistica di Fermi-Dirac la cui funzione di distribuzione è data da:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (2.1)$$

La distribuzione di Fermi-Dirac ha un andamento mostrato in figura (2.2):

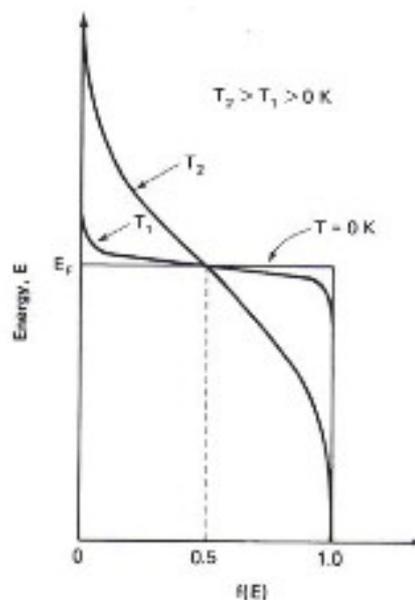


Figura 2.2 Distribuzione di Fermi-Dirac a diverse temperature: maggiore è la temperatura e maggiore è la probabilità di occupazione per stati aventi energia maggiore a quella di Fermi. [1]

Per temperature prossime allo zero assoluto la probabilità di trovare elettroni con energia superiore a quella di Fermi è quasi nulla e nel limite ideale di $T=0^\circ\text{K}$ la funzione assume una forma a gradino.

La probabilità che livelli con energia maggiore a quella di Fermi siano occupati cresce all'aumentare della temperatura. L'introduzione del livello di Fermi permette di operare una distinzione tra le caratteristiche dei metalli, degli isolanti e dei semiconduttori. Affinché gli elettroni di una banda possano partecipare alla conduzione di corrente, è necessario che la banda stessa non sia né totalmente vuota, ovvero priva di cariche, né totalmente piena. Se una banda è completamente piena, infatti, gli elettroni non possono partecipare alla conduzione se non ci sono, all'interno della banda stessa, dei livelli energetici liberi in cui transitare sotto la spinta del campo elettrico esterno.

A seconda della distribuzione elettronica nelle bande permesse è quindi possibile determinare il comportamento di un materiale: se circa metà banda è occupata e la restante metà è libera il materiale si comporta da metallo perché gli elettroni della banda sono liberi di muoversi; se invece la banda è completamente piena, e quindi l'energia di Fermi coincide quasi con il limite superiore della banda, il materiale si comporta da isolante se la banda successiva è situata dopo un ampio gap di energie proibite, e si comporta da semiconduttore se la banda successiva è situata dopo un gap proibito piccolo. A basse temperature un semiconduttore non conduce, ma all'aumentare della temperatura la funzione di distribuzione di Fermi-Dirac assicura che alcuni livelli della banda di partenza completamente piena ora sono liberi, mentre alcuni livelli della banda successiva a più alta energia sono occupati. Gli elettroni nella banda di conduzione, con un'abbondanza di stati energetici non occupati nelle vicinanze, sono in grado di contribuire alla corrente.

Nella figura (2.3) sono illustrati i tre tipi di comportamento:

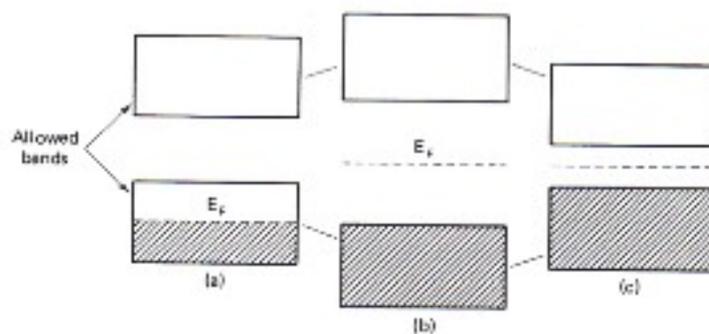


Figura 2.3 Caratterizzazione del comportamento di un materiale in base al posizionamento dell'energia di Fermi: se questa è prossima alla metà di una banda permissa tale materiale si comporta da metallo (a), se si trova tra due bande permesse separate da un ampio gap di energie proibite si ha un comportamento da isolante (b), se si trova tra due bande permesse separate da un ridotto gap proibito si ha un comportamento da semiconduttore. [1]

Un elettrone che passa alla banda di conduzione dalla banda di valenza di un semiconduttore lascia in quest'ultima banda un posto vuoto. Questa mancanza di un elettrone, che prende il nome di buca o lacuna, tende ad essere rimpiazzata da un elettrone della banda di valenza posto nelle vicinanze.

Per determinare il moto di questa lacuna essa può essere considerata come una particella di carica positiva con una determinata massa efficace. Il flusso di corrente in un semiconduttore è la somma di due termini: uno dovuto al moto degli elettroni nella banda di conduzione e uno dovuto al moto delle lacune nella banda di valenza.

Il moto di elettroni (e delle lacune) all'interno del semiconduttore differisce dal moto delle stesse cariche libere nello spazio, perché nel semiconduttore si ha in più l'effetto della forza periodica esercitata dagli atomi del reticolo cristallino. In molte situazioni però la stessa teoria studiata per gli elettroni liberi può essere usata per descrivere gli elettroni nella banda di conduzione, a patto di sostituire la classica massa dell'elettrone con una massa efficace m_e^* che tiene conto degli effetti delle forze periodiche del reticolo.

La legge di Newton diventa:

$$F = m_e^* a = \frac{dp}{dt} \quad (2.2)$$

Mentre per un elettrone libero il momento e l'energia sono legati dalla relazione :

$$E = p^2/2m \quad (2.3)$$

per le cariche nei semiconduttori la situazione è differente e in particolare per alcuni semiconduttori vale per gli elettroni della banda di conduzione vicino al valore minimo E_C :

$$E - E_C = p^2 / 2m_e^* \quad (2.4)$$

In modo analogo per le buche nella banda di valenza prossime all'energia massima E_V vale:

$$E_V - E = p^2 / 2m_h^* \quad (2.5)$$

con m_h^* massa efficace della buca.

Queste relazioni dell'energia con il momento associato valgono per una categoria di semiconduttori chiamati a gap diretta, il più importante dei quali nella tecnologia fotovoltaica è il GaAs. Tali semiconduttori sono caratterizzati dal fatto che il minimo della banda di conduzione ed il massimo della banda di valenza hanno in comune lo stesso valore del momento del cristallo. Esistono altri semiconduttori, chiamati a gap indiretta, in cui il minimo della banda di conduzione si trova ad un valore finito del momento del cristallo diverso dal valore massimo della banda di valenza. In questo caso le equazioni che legano l'energia al momento sono:

$$E - E_C = (p - p_0)^2 / 2m_e^* \quad (2.6)$$

per un elettrone nella banda di conduzione e:

$$E_V - E = (p - p_0)^2 / 2m_h^* \quad (2.7)$$

per una buca nella banda di valenza.

Nelle figure 2.4 e 2.5 sono mostrate le strutture di semiconduttori a gap diretta e indiretta.

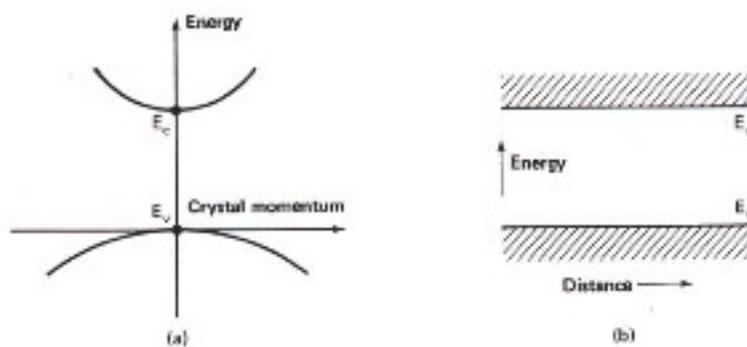


Figura 2.4Struttura di un semiconduttore a gap diretta (a) e stati permessi di energia (b) [1]

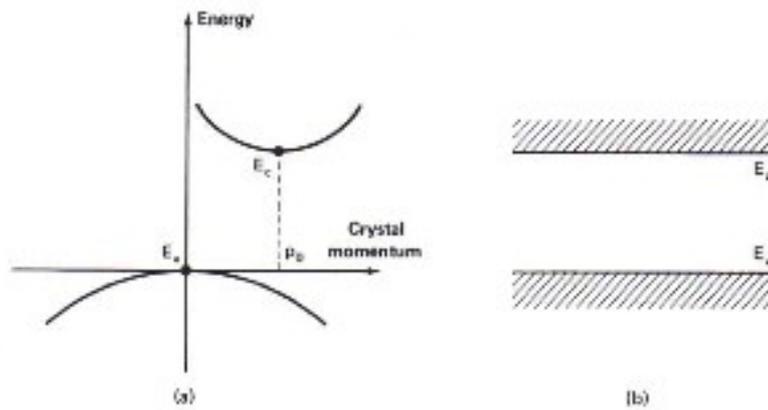


Figura 2.5 Struttura di un semiconduttore a gap indiretta (a) e stati permessi di energia (b) [1]

I semiconduttori più utilizzati in ambito fotovoltaico a gap indiretta sono Ge e Si. Come si vedrà successivamente le transizioni elettroniche in semiconduttori a gap indiretta sono meno probabili di quelle a gap diretta perché ci sarà bisogno di un fonone del reticolo cristallino in grado di interagire con il momento dell'elettrone interessato nella transizione. Per determinare la densità elettronica totale (per unità di volume del cristallo) n bisogna considerare il numero di stati permessi per unità di energia e di volume $N(E)$ che, vicino al bordo della banda di conduzione e in assenza di anisotropia, vale:

$$N(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^*{}^{3/2}}{h^3} (E-E_C)^{1/2} \quad (2.8)$$

e moltiplicarlo per la probabilità di occupazione data dalla funzione di Fermi-Dirac.

Si ottiene:

$$n = \int_{E_C}^{E_{C\max}} N(E) f(E) dE \quad (2.9)$$

e finché la differenza $E-E_C$ è molto maggiore di kT l'integrale porta al risultato:

$$n = 2 \left[(2\pi m_e^* kT) / h^2 \right]^{3/2} e^{(E_F-E_C)/kT} \quad (2.10)$$

che si semplifica nella forma

$$n = N_C e^{(E_F-E_C)/kT} \quad (2.11)$$

con N_C che è l'effettiva densità degli stati nella banda di conduzione.

Analogamente per le lacune vale la relazione:

$$p = 2 \left[(2\pi m_h^* kT) / h^2 \right]^{3/2} e^{(E_V-E_F)/kT} \quad (2.12)$$

a cui corrisponde:

$$p = N_V e^{(E_V-E_F)/kT} \quad (2.13)$$

con N_V che è l'effettiva densità degli stati nella banda di valenza.

Nel caso ideale di un semiconduttore senza imperfezioni i valori di p ed n si equivalgono perché ogni elettrone nella banda di conduzione lascia posto ad una lacuna nella banda di valenza.

Idealmente $p = n = n_i$ da cui

$$pn = n_i^2 \quad (2.14)$$

con n_i chiamata concentrazione intrinseca. Uguagliando le relazioni estese per n e per p si determina la posizione dell'energia di Fermi in un semiconduttore ideale senza imperfezioni, data da:

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln (N_V/N_C) \quad (2.15)$$

da cui si vede che il livello di Fermi si trova poco al disopra della metà del gap proibito perché $N_V > N_C$, essendo $m_h^* > m_e^*$ come si deduce dalle equazioni (2.4) e (2.5).

2.1 Modello a legame

Alcune proprietà fondamentali dei semiconduttori, come l'effetto delle impurità all'interno del reticolo cristallino, possono essere descritte da un modello detto "a legame". Ogni atomo di silicio, essendo questo un elemento del IV gruppo, ha 4 elettroni di valenza, ciascuno dei quali forma un legame covalente con ognuno degli altri 4 atomi che circondano quello considerato. Ciascun legame covalente richiede 2 elettroni, uno per ciascun atomo. Quando tutti i legami covalenti all'interno del semiconduttore sono formati questo è incapace di condurre elettricità perché non vi sono elettroni liberi; a temperature più alte, però, alcuni elettroni nei legami covalenti possono acquistare sufficiente energia per rompere il legame. In questo caso l'elettrone rilasciato è libero di muoversi nel cristallo e può contribuire al flusso di corrente. Gli elettroni nelle vicinanze del legame rotto possono muoversi nella posizione lasciata vuota, lasciando a propria volta una lacuna; anche questo processo contribuisce al flusso di corrente.

Nella figura sottostante sono mostrati due semiconduttori, in quello di sinistra tutti i legami covalenti sono integri e esso non può condurre elettricità, in quello di destra invece ci sono dei legami spezzati e degli elettroni liberi in grado di condurre.

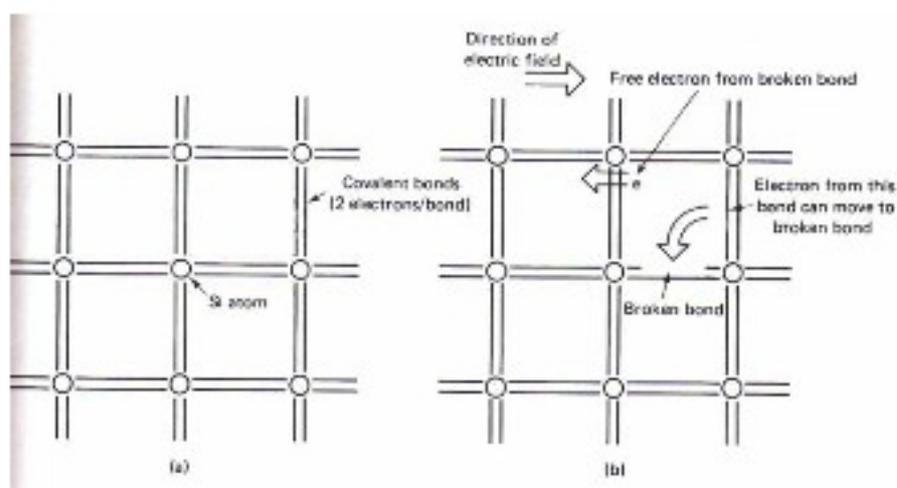


Figura 2.6 Semiconduttore con comportamento da isolante (a) e da conduttore (b) [1]

Il modello "a legame" è particolarmente utile nell'analisi degli effetti prodotti dalla presenza di impurità all'interno del reticolo cristallino. Tali impurità, che prendono il nome di dopanti, possono essere incorporate nella struttura del cristallo in due modi: nel primo caso possono infiltrarsi tra gli spazi vuoti che ci sono tra gli atomi di silicio, e in questo caso prendono il nome di *impurità interstiziali*; nel secondo caso possono sostituire alcuni atomi di silicio all'interno del reticolo cristallino, e in questo caso prendono il nome di *impurità sostituzionali*. Gli elementi del III e del V gruppo agiscono da impurità costituzionali per il silicio. Quando un atomo di un elemento del V gruppo, come il fosforo, sostituisce un atomo di silicio, quattro dei suoi elettroni di valenza vengono utilizzati per formare i legami covalenti che formava anche il silicio, mentre il quinto elettrone rimane vincolato all'atomo per interazione elettrostatica, senza però formare legami covalenti.

L'energia di legame di questo elettrone è molto inferiore rispetto a quella nei legami covalenti: una stima può essere effettuata considerando che la situazione è simile a quella di un elettrone in un atomo d'idrogeno. In questo caso l'espressione per l'energia di ionizzazione è data da:

$$E_i = \frac{m_0 q^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13.6 \text{ eV} \quad (2.16)$$

con m_0 massa dell'elettrone nel cristallo di silicio a riposo e ϵ_0 permittività del vuoto.

Per l'elettrone in più dell'elemento del V gruppo la situazione è simile perché esso sente la presenza di una sola carica positiva non neutralizzata dagli altri elettroni. In questo caso però il raggio dell'orbita è molto più grande della distanza interatomica e la permittività del vuoto va sostituita con quella del silicio (11.8 volte maggiore); inoltre l'elettrone risente delle forze reticolari e quindi la sua massa va sostituita con la massa efficace $m_e^* \approx 0.2 m_0$. Sostituendo tali valori nell'equazione (1.15) si ottiene che l'energia richiesta per liberare l'elettrone in eccesso risulta pari a 0.02 eV, molto meno dell'energy gap del silicio pari a 1.12 eV. Fornendo questa piccola quantità di energia all'elettrone, questo passa nella banda di conduzione. Quindi inizialmente la sua locazione era a 0.02 eV sotto il livello della banda di conduzione, su un livello permesso all'interno del gap proibito. Allo stesso modo un drogante del III gruppo non ha abbastanza elettroni di valenza per formare quattro legami covalenti, ne forma soltanto tre più una lacuna. L'energia necessaria per rilasciare tale lacuna è simile a quella determinata in precedenza per l'elettrone in eccesso, quindi gli atomi del terzo gruppo creano un livello energetico all'interno del gap proibito di energia in prossimità della banda di valenza.

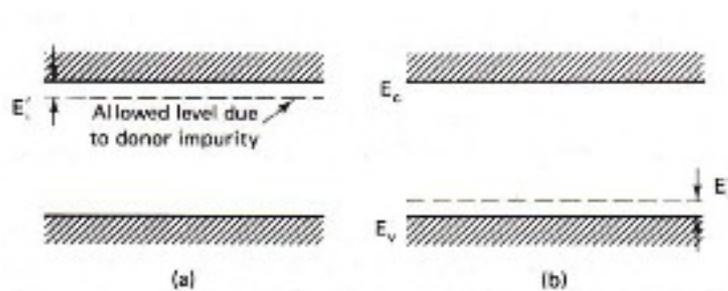


Figura 2.7 Creazione di un livello energetico permesso nel gap proibito dovuto al drogaggio con donori (a) e accettori (b) [1]

In figura sono mostrati i livelli energetici che si vengono a formare in seguito al drogaggio di un semiconduttore del IV gruppo come il silicio con elementi del V gruppo (a sinistra) e del III gruppo (a destra). Poiché in caso di drogaggio con atomi del V gruppo l'energia necessaria per rilasciare l'elettrone in eccesso è piccola, confrontabili con kT , già a temperatura ambiente molti di questi elettroni sono liberi di muoversi nel cristallo. Dato che gli atomi del V gruppo donano elettroni al cristallo vengono chiamati donori, mentre gli atomi del III gruppo prendono il nome di accettori.

A causa della forma della funzione di distribuzione di Fermi-Dirac, i livelli dei donori hanno una bassa probabilità di essere occupati, questo significa che molti elettroni hanno lasciato il livello energetico di partenza e sono nella banda di conduzione. Il numero di elettroni nella banda di conduzione e il numero di lacune nella banda di valenza possono essere trovati considerando la condizione di neutralità di carica:

$$p + N_D^+ - n = 0 \quad (2.17)$$

dove p è la densità di lacune nella banda di valenza, n la densità di elettroni nella banda di conduzione e N_D^+ la densità di donori ionizzati. Combinando tale equazione con la funzione di distribuzione di Fermi-Dirac e con le equazioni che forniscono i valori di p e di n si riescono a ottenere i valori di p e di n in qualunque condizione. Nella maggioranza dei casi, però, la maggior parte dei donori sarà ionizzata e quindi si può approssimare la densità dei donori ionizzati N_D^+ con la densità totale dei donori N_D . Dall'equazione per la neutralità di carica scritta sopra si deduce che n sarà maggiore di p e in particolare sarà molto più grande quando è alta la concentrazione di donori.

Se N è molto grande si ha l'approssimazione:

$$n \approx N_D \quad (2.18)$$

da cui:

$$p \approx \frac{n_i^2}{N_D} \quad (2.19)$$

In modo analogo per le buche la condizione di neutralità da carica è data da:

$$p - N_A^- - n = 0 \quad (2.20)$$

Anche in questo caso la maggior parte degli accettori è solitamente ionizzata e se la concentrazione di accettori è alta vale:

$$p \approx N_A \quad (2.21)$$

da cui:

$$n \approx \frac{n_i^2}{N_A} \quad (2.22)$$

Le equazioni per le concentrazioni di elettroni nella banda di conduzione:

$$n = N_C e^{(E_F - E_C)/kT} \quad (2.23)$$

e di lacune nella banda di valenza:

$$p = N_V e^{(E_V - E_F)/kT} \quad (2.24)$$

Nel caso di un materiale drogato con donori, poiché il drogaggio corrisponde all'immissione nel reticolo di un'alta concentrazione di impurità, l'equazione di sopra diventa:

$$n = N_C e^{(E_F - E_C)/kT} \quad (2.25)$$

che equivale a scrivere:

$$E_F - E_C = kT \ln (N_D/N_C) \quad (2.26)$$

Nel caso di un materiale drogato con accettori invece:

$$p = N_A = N_V e^{(E_V - E_F)/kT} \quad (2.27)$$

che equivale a scrivere:

$$E_V - E_F = kT \ln (N_A/N_V) \quad (2.28)$$

Da queste relazioni si osserva che all'aumentare della concentrazione del drogaggio l'energia di Fermi si avvicina alla banda di conduzione in caso di drogaggio con donori (atomi del V gruppo) e si avvicina alla banda di valenza in caso di drogaggio con accettori (atomi del III gruppo).

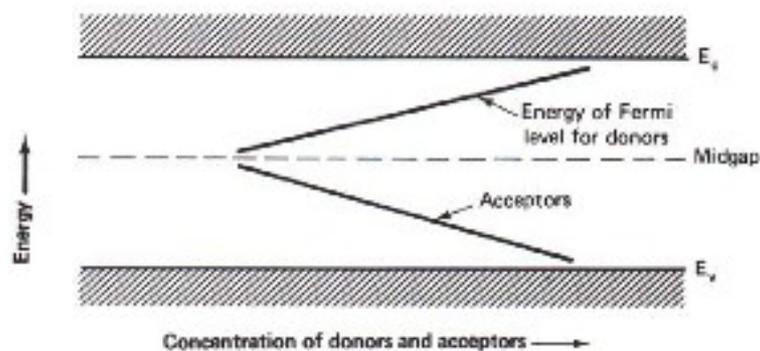


Figura 2.8 Livello energetico dello stato permesso nel gap proibito in funzione della concentrazione di donori e accettori [1]

Come le impurità del III e del V gruppo, anche altre impurità più generiche introducono livelli di energia permessi all'interno del gap proibito, alcune ne introducono uno solo mentre altre ne introducono diversi. Quelle impurità che producono livelli energetici circa a metà della banda proibita solitamente degradano le proprietà dei dispositivi a semiconduttore, e quindi le loro concentrazioni si cerca di mantenerle al minimo.

Sotto l'influenza di un campo elettrico ζ un elettrone libero acquista un'accelerazione $a = \frac{q\zeta}{m}$

in direzione opposta al campo e la sua velocità aumenta al passare del tempo. Un elettrone in una struttura cristallina, invece, ha una diversa massa efficace e la sua velocità non continua a crescere indefinitamente per molto. Esso infatti può urtare contro un atomo del reticolo o un atomo di impurità e queste collisioni hanno come effetto quello di rendere casuale il moto della carica. Di conseguenza viene ridotto l'eccesso di velocità causato dal campo elettrico. Il tempo medio tra le collisioni, chiamato tempo di rilassamento (t_r), è determinato dall'agitazione termica degli elettroni perché il contributo dovuto al campo elettrico è solitamente trascurabile.

La velocità media degli elettroni, che aumenta tra due urti a causa dell'azione del campo elettrico, è chiamata velocità di deriva v_d e vale:

$$v_d = \frac{1}{2} at = \frac{1}{2} \frac{q\xi}{m_e^*} t_r \quad (2.29)$$

per gli elettroni nella banda di conduzione.

La mobilità degli elettroni μ_e è definita dal rapporto:

$$\mu_e = \frac{v_d}{\xi} = t_r \frac{q}{m_e^*} \quad (2.30)$$

dove il termine $\frac{1}{2}$ è scomparso perché il tempo di rilassamento è mediato su tutte le velocità degli elettroni.

All'aumentare della concentrazione di drogaggio si ha una diminuzione della mobilità perché gli atomi di dopante ionizzano facilmente diventando carichi e in tal modo interagiscono facilmente con gli elettroni. Anche l'aumento della temperatura ha come effetto quello di diminuire la mobilità poiché gli atomi del reticolo entrano in vibrazione e diventano bersagli più ampi per gli elettroni.

La densità di corrente dovuta agli elettroni della banda di conduzione è:

$$J_e = qn v_d = qn \xi \mu_e \quad (2.31)$$

e analogamente la densità di corrente dovuta alle lacune della banda di valenza è:

$$J_h = qp v_d = qp \xi \mu_h \quad (2.32)$$

La densità di corrente totale è la somma di entrambi i contributi.

La conduttività del semiconduttore si può scrivere come:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{J}{\xi} = qn\mu_e + qp\mu_h \quad (2.33)$$

Le cariche libere presenti in un semiconduttore si muovono in esso oltre che per la presenza di un eventuale campo elettrico anche per effetto della diffusione; tale corrente è proporzionale all'opposto del gradiente della concentrazione delle cariche.

Per gli elettroni vale:

$$J_e = qD_e \frac{dn}{dx} \quad (2.34)$$

$$J_h = -qD_h \frac{dp}{dx} \quad (2.35)$$

Il processo di spostamento a causa del campo elettrico e il processo di diffusione non sono indipendenti e c'è un legame tra il coefficiente di diffusione e la mobilità delle cariche. Tale legame è la relazione di Einstein.

Per gli elettroni:

$$D_e = \frac{kT}{q} \mu_e \quad (2.36)$$

mentre per le lacune:

$$D_h = \frac{kT}{q} \mu_h \quad (2.37)$$

3. Introduzione alla teoria delle celle solari: generazione, ricombinazione ed equazioni base dei dispositivi fisici

3.1 Interazione della luce con il semiconduttore

Le celle solari operano convertendo la luce solare direttamente in corrente elettrica, utilizzando le caratteristiche dei semiconduttori. Quando un raggio monocromatico raggiunge la superficie di un semiconduttore una parte della potenza incidente viene riflessa e la rimanente è trasmessa all'interno di questo. La luce trasmessa può essere assorbita dagli elettroni i quali vengono eccitati da un livello a bassa energia ad uno libero a più alta energia. All'interno della banda di valenza di un semiconduttore, la quale è separata tramite un gap proibito di energia (E_g) dalla banda di conduzione, vi sono molti stati occupati. Nella banda di conduzione, al contrario, vi è una gran densità di stati non occupati, di conseguenza l'assorbimento dei fotoni trasmessi nel semiconduttore è particolarmente efficace quando la loro energia è maggiore di E_g .

Ogni materiale assorbente ha un *indice di rifrazione* che è un numero complesso: $\tilde{n}_c = \tilde{n} - ik^{\wedge}$ con k^{\wedge} chiamato *coefficiente di estinzione*. Per il silicio \tilde{n} e k^{\wedge} sono mostrati nella figura 3.1

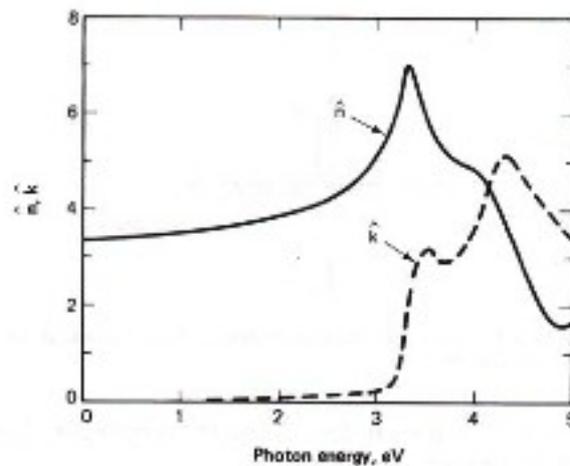


Figura 3.1 Componenti dell'indice di rifrazione per il silicio [1]

La frazione di luce riflessa in caso di incidenza normale è data da:

$$R = \frac{(\tilde{n} - 1)^2 + k^{\wedge 2}}{(\tilde{n} + 1)^2 + k^{\wedge 2}} \quad (3.1)$$

Nel caso del silicio questa frazione risulta pari a circa il 30% della luce incidente; per ridurre al minimo questa perdita sono usati dei rivestimenti antiriflesso sulla superficie delle celle, che sono generalmente associati anche ad un trattamento superficiale che rende la superficie rugosa e quindi più adatta ad intrappolare la luce.

Nell'attraversare il semiconduttore la luce solare viene attenuata secondo la legge di decadimento esponenziale:

$$g(x) = g_0 e^{-\alpha(x-x_0)} \quad (3.2)$$

con α , definito coefficiente di assorbimento, che dipende dalla lunghezza d'onda della luce incidente. Questo parametro è di grande importanza nella realizzazione delle celle solari perché determina a quale distanza dalla superficie del semiconduttore la maggior parte della luce viene assorbita.

Il coefficiente di assorbimento α e il coefficiente di estinzione \hat{k} non sono indipendenti, infatti vale la relazione:

$$\alpha = \frac{4\pi\nu\hat{k}}{c} = \frac{4\pi\hat{k}}{\lambda_0} \quad (3.3)$$

Dove ν è la frequenza della luce e λ_0 è la sua lunghezza d'onda nel vuoto.

3.2 Assorbimento della luce

Il principale modo di assorbimento della luce all'interno del semiconduttore è l'annichilazione o assorbimento dei fotoni tramite l'eccitazione di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione: tale elettrone lascia una buca nella banda di valenza. In questa transizione devono essere conservati sia l'energia che il momento.

Poiché i fotoni hanno energia relativamente grande ($E = h\nu$) e momento piccolo ($P = h/\lambda$) rispetto a quello del cristallo, quest'ultimo viene praticamente conservato nella transizione.

Nel caso di un semiconduttore a gap diretta (come il GaAs) la differenza di energia tra lo stato finale e quello iniziale è pari all'energia del fotone assorbito:

$$E_f - E_i = h\nu \quad (3.4)$$

che diventa, esprimendo l'energia in funzione del momento associato:

$$E_f - E_c = p^2 / 2m_e^* \quad (3.5)$$

$$E_v - E_i = p^2 / 2m_h^* \quad (3.6)$$

da cui si ricava la relazione:

$$h\nu - E_g = \frac{p^2}{2} \left(1/m_e^* + 1/m_h^* \right) \quad (3.7)$$

All'aumentare dell'energia del fotone incidente si ha un aumento del valore del momento del cristallo in cui avviene la transizione. La probabilità di assorbimento dipende dalla densità degli elettroni nello stato iniziale così come dalla densità delle buche nello stato finale. Poiché entrambe queste quantità aumentano all'aumentare della differenza di energia dallo spigolo della banda, si ha che il coefficiente di assorbimento aumenta velocemente al crescere dell'energia dei fotoni incidenti.

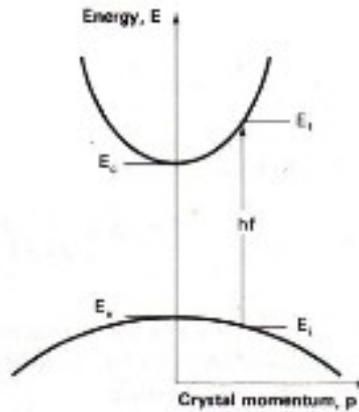


Figura 3.2 Grafico energia momento di un semiconduttore a gap diretta in cui è mostrato l'assorbimento di un fotone attraverso l'eccitazione di un elettrone. [1]

Nel caso di semiconduttore a gap indiretta il valore minimo della banda di conduzione ed il massimo della banda di valenza si trovano a valori diversi del momento del cristallo, e quindi non sono allineati. Affinché avvenga una transizione diretta di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione sono necessari fotoni con energia molto maggiore dell'energy gap E_g . Ciò nonostante si possono avere anche transizioni ad energia più basse tramite un processo a due fasi che include non solo un fotone ed un elettrone ma anche un fonone. Così come la luce mostra una duplice natura ondulatoria e corpuscolare, anche le vibrazioni coordinate degli atomi costituenti il reticolo cristallino presentano tale caratteristica; un fonone è una particella fondamentale, o quanto, corrispondente alla vibrazione reticolare. Al contrario dei fotoni i fononi hanno grande momento e piccola energia.

Come mostrato nella figura sottostante un elettrone può fare una transizione dal massimo valore dell'energia della banda di valenza al minimo della banda di conduzione in presenza di un fotone di sufficiente energia e attraverso l'assorbimento o l'emissione di un fonone avente il momento richiesto.

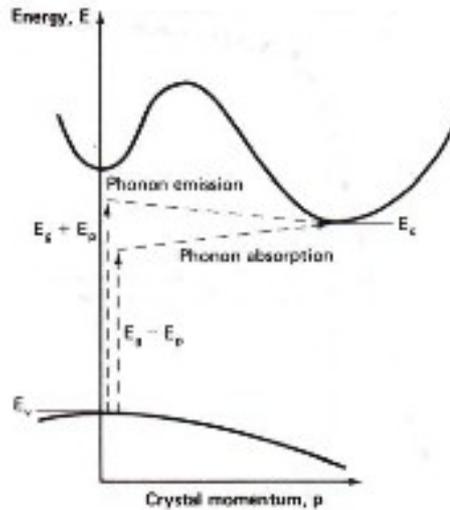


Figura 3.3 Grafico energia momento di un semiconduttore a gap indiretta in cui è mostrato l'assorbimento di un fotone mediante un processo a due fasi comprendente oltre all'elettrone che viene eccitato anche un fonone. [1]

L'energia minima che un fotone deve possedere per eccitare un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione è dato da:

$$h\nu = E_g - E_p \quad (3.8)$$

con E_p energia del fonone assorbito con momento pari a quello necessario per la transizione.

Poiché il processo di assorbimento a gap indiretta richiede il coinvolgimento di una terza "particella", la probabilità della luce di essere assorbita tramite questo processo è molto inferiore che nel caso di gap diretta, quindi il coefficiente di assorbimento è basso e la luce può attraversare una ragionevole distanza all'interno del semiconduttore prima di essere assorbita.

Un'analisi del valore teorico del coefficiente di assorbimento fornisce il risultato:

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{e^{E_p/kT} - 1} \quad (3.9)$$

per una transizione che coinvolge l'assorbimento di un fonone e

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{1 - e^{-E_p/kT}} \quad (3.10)$$

per una transizione che coinvolge l'emissione di un fonone.

Dato che sia l'assorbimento di un fonone che la sua emissione sono possibili per $h\nu > E_g + E_p$ il coefficiente di assorbimento è:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (3.11)$$

Il coefficiente di assorbimento del silicio è mostrato nella figura 3.4 :

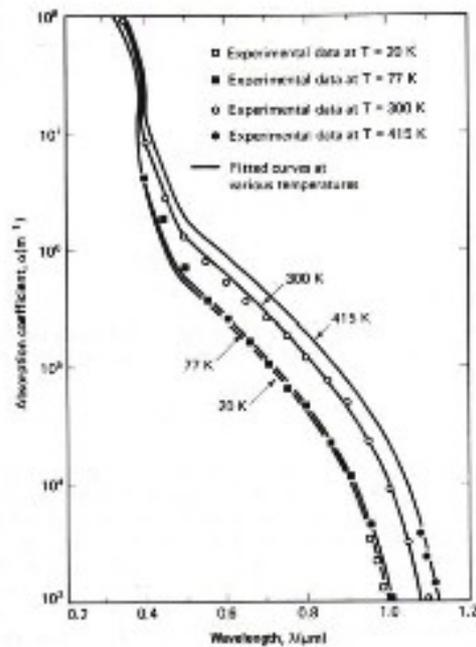


Figura 3.4 Coefficiente di assorbimento del silicio in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente e della temperatura. Per basse lunghezze d'onda dei fotoni incidenti si ha un picco di assorbimento dovuto al gap diretto del silicio, che si trova ad energie più alte del gap indiretto. [1]

La debole regione di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori di $0,5\mu\text{m}$ corrisponde all'assorbimento dovuto al gap indiretto, mentre per valori inferiori a m il coefficiente di assorbimento aumenta molto rapidamente perché i fotoni hanno ora energia sufficiente per far avvenire il processo di assorbimento a gap diretta.

Il processo di assorbimento a due fasi che coinvolge l'emissione o l'assorbimento di un fonone può anche verificarsi in semiconduttori a gap diretta, in parallelo al più probabile assorbimento diretto.

Una carica può anche essere eccitata da un fotone ad un livello più alto di energia ma sempre all'interno della propria banda, con emissione o assorbimento di un fonone. Questo processo è relativamente debole ma aumenta a grandi lunghezze d'onda quando la concentrazione delle cariche diventa grande. Anche se non è rilevante nel funzionamento delle celle solari, questo meccanismo spiega come la radiazione possa essere assorbita senza che vi sia la formazione di una coppia elettrone lacuna. L'assorbimento della luce può anche avvenire tramite eccitazione di cariche da una banda permessa del semiconduttore ad un livello energetico introdotto all'interno del gap proibito dalle impurità come mostrato in figura 3.5.

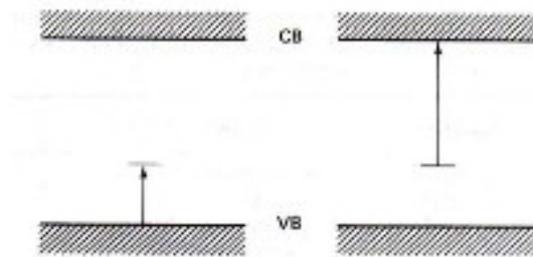


Figura 3.5 Eccitazione elettronica attraverso il livello energetico introdotto dalle impurità. [1]

Infine vi sono due processi che producono effetti di secondo ordine nelle celle solari: l'effetto Franz-Keldysh riguarda la presenza di un forte campo elettrico, che ha lo stesso effetto della riduzione dell'energy gap del semiconduttore e l'effetto dovuto ad elevati drogaggi con impurità che comporta ancora una riduzione del gap proibito.

3.3 Processi di ricombinazione

La luce di appropriata lunghezza d'onda che incide su un semiconduttore crea delle coppie elettrone lacuna. La concentrazione dei portatori in un materiale illuminato è maggiore rispetto a quella che si ha al buio; eliminando la sorgente della radiazione questa concentrazione decade fino a raggiungere il valore di equilibrio. Il processo attraverso cui avviene tale decadimento è noto con il nome di *ricombinazione*. Tre differenti meccanismi di ricombinazione saranno descritti di seguito: tali processi si verificano in parallelo e il tasso di ricombinazione è la somma del contributo di ogni singolo processo.

Il primo è la *ricombinazione radiativa*, che corrisponde al processo inverso dell'assorbimento; tutti i meccanismi di assorbimento hanno come processo inverso la ricombinazione radiativa. Come vedremo nei capitoli successivi, la teoria di Shockley-Quaiser si basa sull'ipotesi che l'unico processo di ricombinazione permesso sia quello radiativo. Da questa teoria si ricava così il limite superiore dell'efficienza di una cella solare a singola giunzione.

Un elettrone che occupa uno stato a più alta energia di quello che occuperebbe in una situazione di equilibrio termico, effettua una transizione verso uno stato vuoto a più bassa energia. La differenza energetica tra lo stato iniziale e lo stato finale viene emessa sotto forma di luce. La ricombinazione radiativa accade più rapidamente nei semiconduttori a gap diretta che in quelli a gap indiretta, poiché il processo a due fasi coinvolgente anche un fonone è poco probabile. Il tasso totale di ricombinazione radiativa R è proporzionale alla concentrazione di elettroni nella banda di conduzione e alla concentrazione di lacune in banda di valenza:

$$R_R = Bnp \quad (3.12)$$

con B costante dipendente dal semiconduttore.

All'equilibrio termico, quando $np = n_i^2$, questo tasso di ricombinazione è bilanciato da un opposto tasso di generazione, cosicché, in assenza di stimoli esterni, il tasso di ricombinazione netto associato a questo processo diviene:

$$U_R = B (np - n_i^2) \quad (3.13)$$

Ad ogni meccanismo di ricombinazione è possibile associare una vita media degli elettroni τ_e e delle lacune τ_h dati rispettivamente da:

$$\tau_e = \frac{\Delta n}{U} \quad (3.14)$$

$$\tau_h = \frac{\Delta p}{U}$$

dove U è il tasso netto di ricombinazione e Δn e Δp rappresentano l'eccesso di concentrazione di elettroni e lacune rispetto ai loro valori all'equilibrio n_0 e p_0 .

Per il processo di ricombinazione radiativa con $\Delta n = \Delta p$, il tempo di vita è dato:

$$\tau = \frac{n_0 p_0}{B n_i^2 (n_0 + p_0)} \quad (3.15)$$

Un altro processo di ricombinazione è la *ricombinazione Auger*. Questo processo si verifica quando un elettrone ricomincia con una lacuna e anziché cedere radiativamente la propria energia, la cede ad un secondo elettrone. Quest'ultimo, infine, perderà nuovamente l'energia acquistata attraverso l'emissione di fononi. La figura sottostante mostra come il processo coinvolga sia elettroni della banda di conduzione che quelli della banda di valenza.

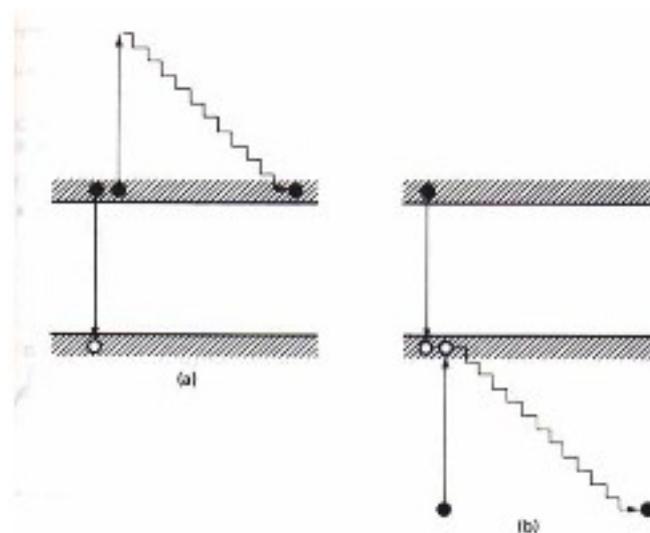


Figura 3.6 Ricombinazione Auger nella banda di conduzione (a) e nella banda di valenza (b) [1]

Poiché in un processo Auger sono coinvolti tre portatori, il tempo di vita medio per esso è inversamente proporzionale al quadrato della densità di portatori. Il tempo di vita caratteristico associato a tale processo è:

$$\frac{1}{\tau} = Cnp + Dn^2 \quad (3.16)$$

per materiali con un'abbondanza di elettroni è:

$$\frac{1}{\tau} = Cnp + Dp^2 \quad (3.17)$$

per materiali con un'abbondanza di buche.

Il primo termine nel membro di destra di entrambe le equazioni descrive l'eccitazione elettronica nella banda dove sono portatori minoritari e il secondo termine dove sono maggioritari. La ricombinazione Auger è particolarmente efficace in presenza di materiali altamente drogati. Per silicio di buona qualità questo è il processo dominante di ricombinazione per livelli di impurità maggiori di 10^7 cm^{-3}

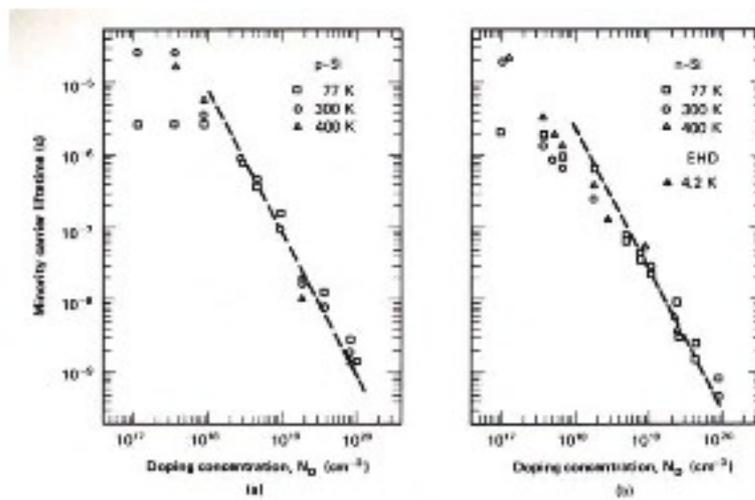


Figura 3.7 Vita media dei portatori in funzione della concentrazione del dopante. [1]

Il terzo processo di ricombinazione è la *ricombinazione attraverso livelli Trappola*.

In precedenza si è visto come le impurità e i difetti nel semiconduttore possano introdurre dei livelli permessi di energia all'interno del gap proibito. Questi livelli permettono un processo di ricombinazione a due stadi molto efficace: un elettrone vi può infatti rilassare dalla banda di conduzione, e successivamente può rilassare a energie ancora inferiori nella banda di valenza.

Questo processo è mostrato in figura:

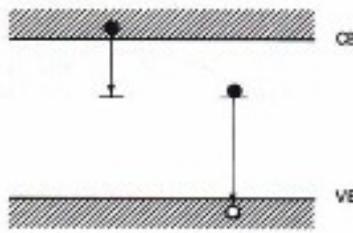


Figura 3.8 Ricombinazione attraverso i livelli trappola delle impurità [1]

Il tasso netto di ricombinazione mediante trappole è dato da:

$$U_T = \frac{np - n_i^2}{\tau_{h0}(n + n_1) + \tau_{e0}(p + p_1)} \quad (3.18)$$

dove τ_{h0} e τ_{e0} sono i tempi di vita che dipendono dal tipo di trappole e dalla loro concentrazione, e p_1 sono invece parametri che introducono nel tasso di ricombinazione la dipendenza dell'energia del livello trappola (E_t). Valgono le relazioni:

$$n_1 = N_c e^{(E_t - E_c)/kT} \quad (3.19)$$

$$n_1 p_1 = n_i^2 \quad (3.20)$$

Se τ_{h0} e τ_{e0} , sono dello stesso ordine di grandezza, si può dimostrare che U_T raggiunge il suo valore massimo quando $n_1 \sim p_1$.

Questo accade quando il livello trappola si trova vicino alla metà del gap proibito; di conseguenza le impurità che introducono livelli energetici prossimi al centro dell'energy gap sono centri di ricombinazione molto efficaci.

Un altro meccanismo di ricombinazione si ha sulle superfici del semiconduttore: queste si comportano come impurità permettendo la presenza di molti livelli energetici all'interno del gap proibito (dangling bonds). Anche in questo caso i livelli introdotti vicino alla metà dell'energy gap costituiscono i centri più efficaci di ricombinazione.

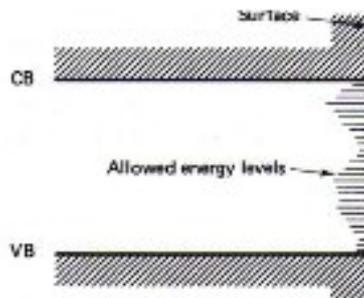


Figura 3.9 Livelli permessi alla superficie di un semiconduttore all'interno del gap proibito di energie [1]

3.4 - Equazioni base dei dispositivi a semiconduttore

Nei paragrafi precedenti, sono state trattate le caratteristiche fisiche dei semiconduttori; molte di queste possono essere riassunte in un insieme di equazioni le cui soluzioni descrivono il comportamento dei più comuni dispositivi a semiconduttore tra i quali le celle fotovoltaiche. Qui di seguito sarà ricavato l'insieme di queste relazioni in una forma unidimensionale. Le rispettive forme tridimensionali possono essere ottenute dalle stesse introducendo, in luogo delle derivate, l'operatore divergenza per le grandezze vettoriali e l'operatore gradiente per quelle scalari.

1) La prima di queste relazioni è l'Equazione di Poisson, una delle note equazioni di Maxwell che nella forma unidimensionale è espressa come:

$$\frac{d\xi}{dx} = \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (3.21)$$

Questa equazione permette di mettere in relazione la divergenza del campo elettrico con la densità di carica locale.

Per ogni unità di volume, la densità di carica in un semiconduttore può essere espressa dalla relazione:

$$\rho = q (p - n + N_D^+ - N_A^+) \quad (3.22)$$

N rappresentano le concentrazioni di donori e accettori ionizzati. A temperatura ambiente, le impurità risultano quasi tutte ionizzate per cui valgono le relazioni:

$$N_D^+ = N_D \quad (3.23)$$

$$N_A^+ = N_A \quad (3.24)$$

2) La seconda relazione riguarda la *densità di corrente*.

Si è visto in precedenza che il flusso della corrente all'interno del semiconduttore è dovuto principalmente a due effetti: la diffusione ed il trascinamento da parte del campo elettrico delle cariche. Sommando questi due contributi si ottiene per gli elettroni:

$$J = q D_e \frac{dn}{dx} + qn\mu_e \xi \quad (3.25)$$

e per le lacune:

$$J = -q D_h \frac{dp}{dx} + qp\mu_h \xi \quad (3.26)$$

3) La terza relazione è l'equazione di continuità.

Fissato un elemento di volume di lunghezza δx di sezione A , l'equazione di continuità stabilisce che una variazione della concentrazione di elettroni in questo volume è determinata dal numero di elettroni che per unità di tempo penetra nel volume meno il numero di elettroni che ne fuoriesce, a cui va aggiunto il numero di elettroni che sono generati nell'unità di tempo all'interno del volume meno quelli che ricombinano.

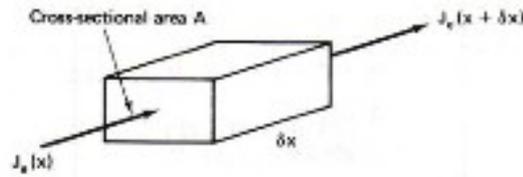


Figura 3.10 Elemento di volume per la determinazione dell'equazione di continuità. [1]

Il tasso di ingresso e di uscita è proporzionale alla densità della rispettiva faccia dell'elemento di volume:

$$\text{tasso ingresso} - \text{tasso uscita} = \frac{A}{q} [-J_e(x) - (-J_e(x + \delta x))] = \frac{A}{q} \frac{dJ_e}{dx} \delta x \quad (3.27)$$

mentre per il tasso di generazione e ricombinazione vale la relazione:

$$\text{tasso generazione} - \text{tasso ricombinazione} = A(G - U) \delta x \quad (3.28)$$

con G tasso netto di generazione dovuto a fattori esterni, come l'irraggiamento con radiazione, e U tasso netto di ricombinazione.

In condizioni di equilibrio la differenza tra il tasso di generazione e di ricombinazione è nulla, da cui deriva:

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_e}{dx} = U - G \quad (3.29)$$

per gli elettroni, e per le buche:

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_h}{dx} = -(U - G) \quad (3.30)$$

4. La giunzione p-n

I semiconduttori dopati con donori hanno a temperatura ambiente un maggior numero di elettroni nella banda di conduzione, rispetto a quelli non dopati, mentre quelli dopati con accettori hanno un maggior numero di lacune nella banda di valenza.

Nel primo caso si chiama drogaggio di tipo n, mentre nel secondo caso drogaggio di tipo p.

Le celle solari maggiormente diffuse sono costituite da un'ampia area di giunzione tra un semiconduttore drogato p ed uno drogato n; tale unione prende il nome di diodo.

La regione n, essendo drogata con atomi del V gruppo, ha un eccesso di elettroni, che tende a perdere, mentre la regione p, essendo drogata con atomi del III gruppo ha un difetto di elettroni, e tende a perdere le lacune. Mettendo a contatto i due semiconduttori drogati si avrà un flusso di cariche negative dalla regione di maggior concentrazione alla regione di minor concentrazione, e un processo analogo si avrà per le buche. Si ha quindi un flusso di elettroni dalla regione n alla regione p e uno di buche dalla regione p alla regione n. Questi movimenti di cariche hanno come risultato uno squilibrio elettrico: i due semiconduttori inizialmente neutri si caricano uno positivamente (quello n, poiché cede elettroni ed accetta lacune) ed uno negativamente (quello p, che cede lacune ed accetta elettroni). Questa differenza di potenziale che si crea causa un campo elettrico che opponendosi alla direzione di diffusione degli elettroni e delle buche, porta ad una situazione di equilibrio in cui i due flussi di cariche si annullano.

Le caratteristiche dello stato di equilibrio possono essere determinate considerando che per ogni stato in equilibrio termico può esistere un solo livello di Fermi. Poiché sufficientemente lontano dalla giunzione si devono avere le stesse condizioni riscontrabili nei 2 semiconduttori isolati; questo implica che vicino alla giunzione ci sia una regione di transizione in cui si ha una variazione ϕ_0 del potenziale.

Come sappiamo, ϕ_0 è legato al gap tra la banda di conduzione e la banda di valenza dalla relazione:

$$q \phi_0 = E_g - E_1 - E_2 \quad (4.1)$$

$$\text{con } E_1 = k T \ln (N_V / N_A) \quad \text{e} \quad E_2 = k T \ln (N_C / N_D).$$

Sostituendo i valori di E_g , E_1 ed E_2 si ottiene :

$$\phi_0 = \frac{kT}{q} \ln (N_A N_D / n_i^2) \quad (4.2)$$

Applicando una tensione V_a , inoltre, la differenza di potenziale nella regione di svuotamento cambia e il suo nuovo valore è dato da $\phi_0 - V_a$.

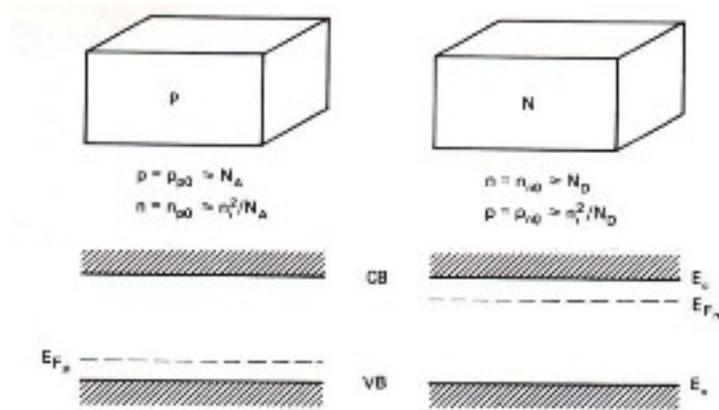


Figura 4.1 Livello energetico di Fermi per due semiconduttori drogati isolati [1]

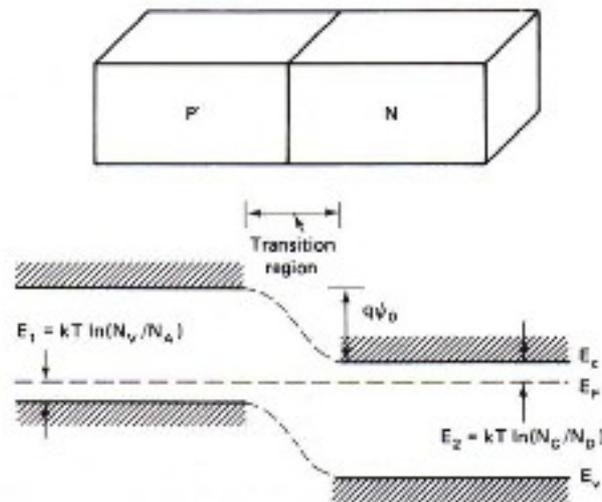


Figura 4.2 Unificazione del livello energetico di Fermi per una giunzione p-n: si osserva che $q\psi_0 = E_g - E_1 - E_2$ [1]

La concentrazione delle cariche dipende dall'esponenziale della differenza di energia tra il livello di Fermi e il livello della banda di valenza, per le lacune, e tra il livello di Fermi e il livello della banda di conduzione per gli elettroni. La rapida variazione della densità di carica ρ in prossimità della regione di svuotamento conduce alla cosiddetta *approssimazione di svuotamento*. Essa consiste nel considerare la densità di carica come una funzione a gradino, funzione della distanza dalla giunzione. In questa approssimazione il dispositivo è considerato diviso in due parti, una regione quasi neutrale in cui la densità di carica è nulla e una regione di svuotamento in cui la densità di carica è costante (positiva per il semiconduttore di tipo n e negativa per quello di tipo p).

In realtà allontanandosi dalla giunzione la densità di carica diminuisce gradualmente, ma grazie a questa piccola approssimazione si riescono a determinare l'intensità massima del campo elettrico ξ_{max} e l'ampiezza W della regione di svuotamento.

$$\xi_{\max} = \left[\frac{2q}{\varepsilon} (\varphi_0 - V_a) / \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right) \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

$$W = l_n + l_p = \left[\frac{2\varepsilon}{q} (\varphi_0 - V_a) \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right) \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

$$l_p = W \frac{N_D}{N_A + N_D} \quad (4.5)$$

$$l_n = W \frac{N_A}{N_A + N_D} \quad (4.6)$$

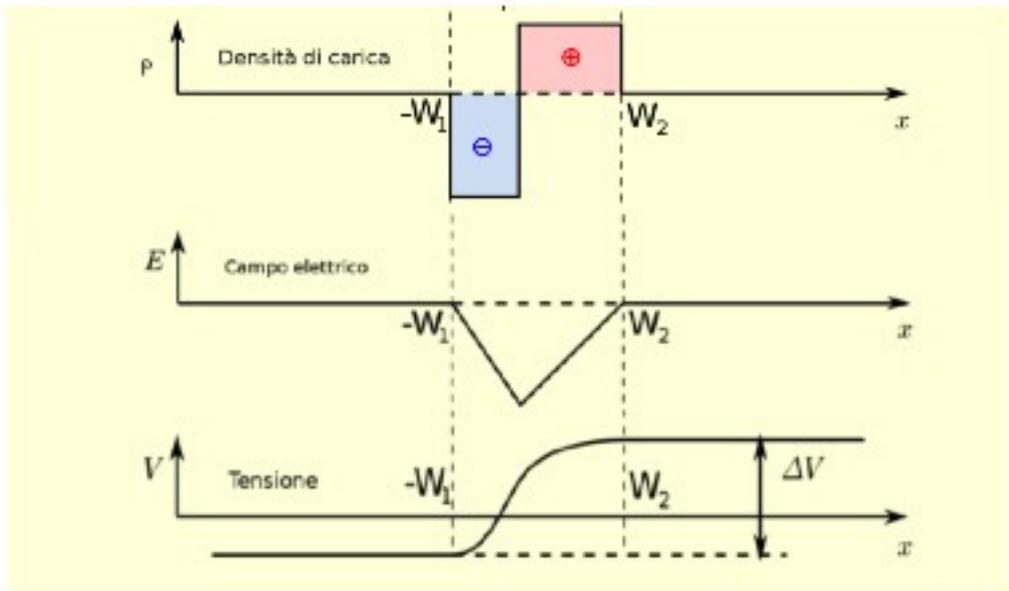


Figura 4.3 Distribuzione della densità di carica, del campo elettrico e del potenziale in approssimazione di svuotamento e in prossimità della giunzione metallurgica. [1]

Nell'approssimazione di svuotamento si ha una variazione della tensione che comporta una variazione della distribuzione di carica nella regione di svuotamento.

Una situazione analoga si ha nel caso di un condensatore piano con una distanza tra armature pari a W . In questo caso la capacità della regione di svuotamento è

$$C = \frac{\varepsilon A}{W} \quad (4.7)$$

Inoltre se una delle parti del diodo presenta un alto livello di drogaggio si ottiene, rinominando N il minore tra N_A e N_D e sostituendo nell'equazione di sopra il valore determinato in precedenza per W :

$$C = A \left[\frac{q\varepsilon N}{2(\varphi_0 - V_a)} \right]^{1/2} \quad (4.8)$$

Da tale relazione si riesce, misurando il valore di C , a determinare N dal coefficiente angolare della retta avente come ordinata I/C^2 e come valore in ascissa $a V$.

Raggiunta la condizione di equilibrio, la densità delle cariche (elettroni nella banda di conduzione e buche nella banda di valenza) è proporzionale all'esponenziale della differenza di energia tra il livello di Fermi e il livello di ciascuna banda. Questo risultato è valido quando il diodo è non polarizzato. Per la concentrazione dei portatori minoritari n_{pb} (elettroni nella banda di conduzione del semiconduttore p) e nbp (lacune nella banda di valenza del semiconduttore n) vicino alla regione di svuotamento e in assenza di polarizzazione valgono invece le seguenti relazioni:

$$p_{nb} = p_{n0} = p_{p0} e^{-q\phi_0/kT} \sim \frac{n_i^2}{N_D} \qquad p_{pa} = n_{p0} = n_{n0} e^{-q\phi_0/kT} \sim \frac{n_i^2}{N_A} \quad (4.9)$$

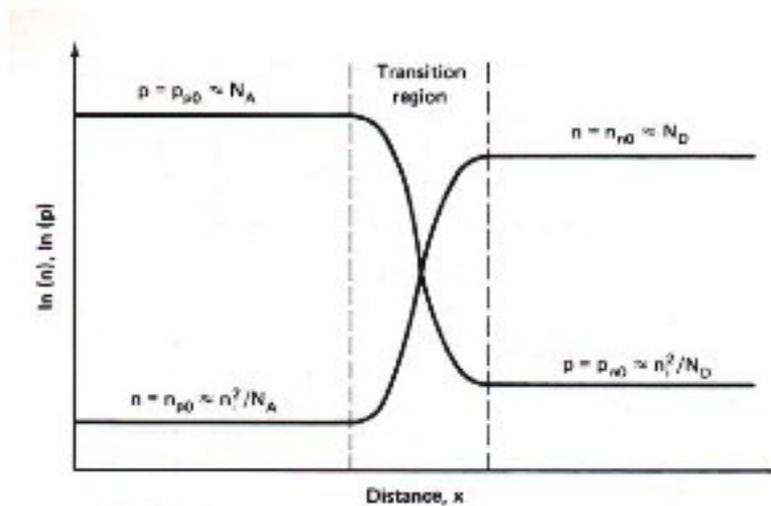


Figura 4.4 Concentrazione delle cariche in un diodo quando non viene applicata una tensione esterna: si osserva che la concentrazione delle cariche è costante al di fuori della regione di svuotamento, sia per i portatori maggioritari che per quelli minoritari. [1]

Quando ad una giunzione viene applicata una debole polarizzazione diretta, avviene che cariche positive sono iniettate nella regione p e cariche negative nella regione n: per effetto di ciò la giunzione si allontana dalla condizione di equilibrio. Nel tentativo di ristabilire tale condizione, si genera un flusso di portatori maggioritari, le lacune in p tendono a diffondere verso n e gli elettroni in n tendono a diffondere verso p. Quando arrivano in prossimità della giunzione, il loro moto è ostacolato dalla presenza del campo elettrico che ne impedisce la diffusione; in questo modo si ha un accumulo di cariche positive nella regione di carica spaziale negativa e contemporaneamente un accumulo di cariche negative nella regione di carica spaziale positiva. Pertanto accade che una debole polarizzazione diretta della giunzione ha come effetto quello di abbassare la barriera di potenziale qui presente. Se l'intensità della polarizzazione viene aumentata, avviene che la barriera si abbassa sempre di più: quando il suo valore è tale da neutralizzare completamente il campo interno alla giunzione, i portatori maggioritari non trovano più alcun ostacolo nel loro moto di diffusione e ciò comporta il generarsi di una corrente molto elevata.

Se invece al diodo viene applicata una polarizzazione inversa l'iniezione delle cariche è opposta al caso precedente con un conseguente allontanamento dei maggioritari dalla giunzione: ciò fa sì che la regione di carica spaziale aumenti di volume, producendo un innalzamento della barriera di potenziale interna.

All'interno della regione di svuotamento il movimento delle cariche è dovuto alla somma della corrente di diffusione e della corrente dovuta al campo elettrico.

La densità di corrente per gli elettroni è:

$$J_e = q\mu_e n \xi + qD_e \frac{dn}{dx} \quad (4.10)$$

mentre per le buche risulta:

$$J_h = q\mu_h p \xi - qD_h \frac{dp}{dx} \quad (4.11)$$

Il termine di diffusione e quello dovuto al campo elettrico sono opposti e quando la giunzione è non polarizzata si bilanciano e la corrente netta è nulla.

Se invece il diodo è poco polarizzato la corrente netta è la differenza di questi due termini. Essendo tale differenza piccola si può approssimare anche in questo caso che le correnti si equivalgano, cioè:

$$q\mu_h p \xi \sim qD_h \frac{dp}{dx} \quad (4.12)$$

Da cui si ricava (facendo uso della relazione di Einstein $\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{q}$):

$$\xi \approx \frac{kT}{q} \frac{1}{p} \frac{dp}{dx} \quad (4.13)$$

Integrando quest'ultima relazione si ottiene:

$$\varphi_0 - V_a = \frac{kT}{q} \ln \frac{p_{nb}}{p_{pa}} \quad (4.14)$$

Che permette di ricavare la concentrazione delle cariche minoritarie:

$$p_{nb} = p_{pa} e^{-q\varphi_0/kT} e^{qV_a/kT} \quad (4.15)$$

In approssimazione di cariche minoritarie molto meno concentrate delle cariche maggioritarie si ha che:

$$p_{pa} = N_A + n_{pa} \sim p_{p0} \sim p_{n0} e^{q\varphi_0/kT} \quad (4.16)$$

da cui sostituendo nell'equazione (4.15) si ottiene:

$$p_{nb} = p_{n0} e^{qV_a/kT} = \frac{n_i^2}{N_D} e^{qV_a/kT} \quad p_{pa} = p_{p0} e^{qV_a/kT} = \frac{n_i^2}{N_A} e^{qV_a/kT} \quad (4.17)$$

dove p_n indica la concentrazione di lacune nel lato n, mentre n_p quella di elettroni nel lato p. Le equazioni precedenti stabiliscono che le concentrazioni dei minoritari, in prossimità della regione di svuotamento, crescono esponenzialmente con la polarizzazione.

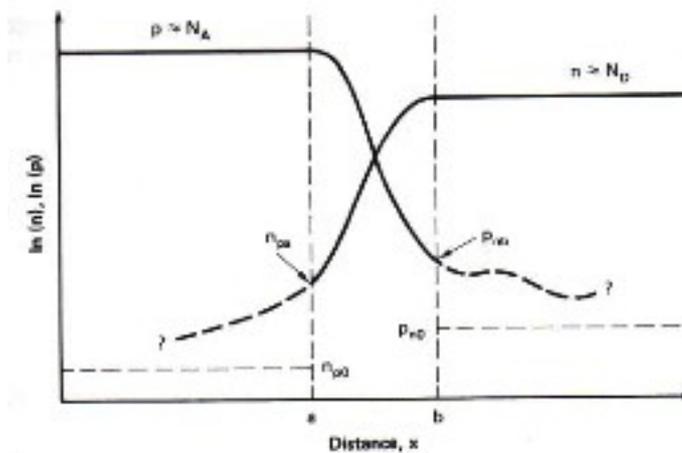


Figura 4.5 Logaritmo della concentrazione delle cariche in un diodo quando a questo viene applicata una tensione esterna: per le cariche minoritarie tale concentrazione è maggiore rispetto a quella che si avrebbe se il diodo fosse non polarizzato; se invece è polarizzato inversamente tale concentrazione è minore. [1]

4.1 - Caratteristiche della giunzione p-n al buio

Si può dimostrare che se le regioni quasi neutre sono drogate uniformemente e il flusso dei portatori minoritari è non trascurabile, allora questi si muovono principalmente per diffusione, perché il grande numero di cariche maggioritarie funziona da schermo per il campo elettrico.

Quindi:

$$J_e = qD_e \frac{dn}{dx} \quad J_h = qD_h \frac{dp}{dx} \quad (4.18)$$

Consideriamo l'equazione di continuità per le buche nella regione n:

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_h}{dx} = G - U \quad (4.19)$$

e il tasso di ricombinazione sempre nella regione n:

$$U = \frac{\Delta p_n}{\tau} \quad (4.20)$$

con τ_h tempo di vita medio delle lacune, e Δp_n che indica l'eccesso di concentrazione di lacune minoritarie dato dalla differenza $p_n - p_{n0}$.

Combinando queste equazioni si ottiene l'espressione per le concentrazioni dei portatori minoritari nella regione quasi neutra, anche lontano dai punti a e b che delimitano la regione di svuotamento, ossia:

$$p_n(x) = p_{n0} + p_{n0} [e^{qV/kT} - 1] e^{-x/L_h} \quad (4.21)$$

$$n_p(x') = n_{p0} + n_{p0} [e^{qV/kT} - 1] e^{-x'/L_e} \quad (4.22)$$

Poiché stiamo analizzando la risposta del diodo al buio abbiamo considerato il tasso di generazione G nullo. Nelle equazioni di sopra L_h è la lunghezza di diffusione per le lacune, e vale l'uguaglianza $L_h = \sqrt{D_h \tau_h}$. Tale valore ha le dimensioni di una lunghezza e indica la distanza media percorsa da una lacuna nel semiconduttore n prima di ricombinare, e quindi è molto importante nello studio dei sistemi fotovoltaici. Analoghe considerazioni vanno fatte per la diffusione degli elettroni nel semiconduttore p.

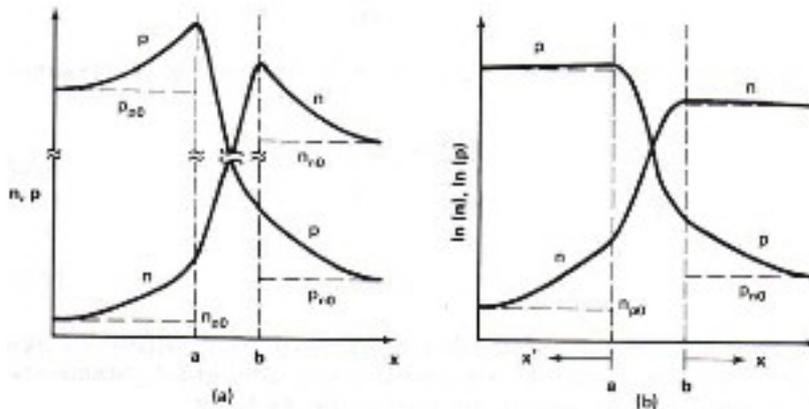


Figura 4.6 Concentrazione (a) e logaritmo della concentrazione (b) delle cariche attraverso la giunzione p-n in caso di polarizzazione diretta [1]

Sostituendo le equazioni appena ricavate per le concentrazioni dei minoritari nell'equazione del trasporto di carica (considerando sempre che i portatori minoritari si muovano nel semiconduttore solamente per effetto della diffusione) si determina la densità di corrente per le lacune nella zona drogata n, e per gli elettroni nella zona drogata p:

$$J_h(x) = \frac{qD_h p_{n0}}{L_h} (e^{qV/kT} - 1) e^{-x/L_h} \quad (4.23)$$

$$J_e(x) = \frac{qD_e p_{p0}}{L_e} (e^{qV/kT} - 1) e^{-x'/L_e} \quad (4.24)$$

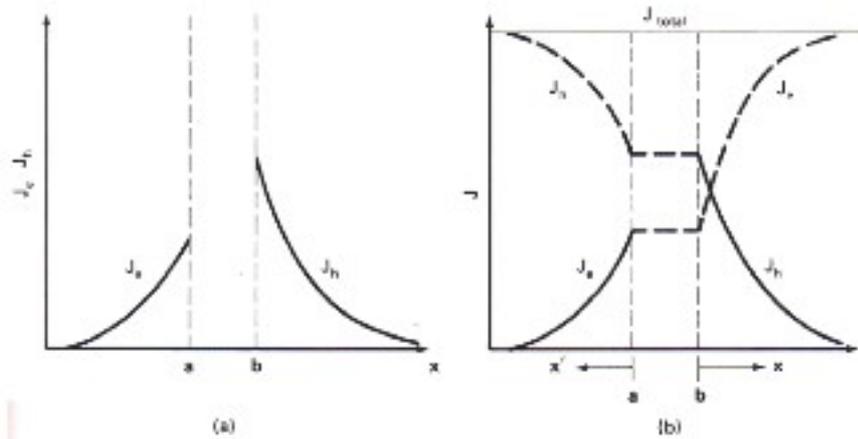


Figura 4.7 Densità di corrente nella giunzione p-n dovuta alle cariche minoritarie, in caso di polarizzazione diretta (a) e densità totale di corrente nel diodo in approssimazione di ricombinazione nulla nella regione di svuotamento. [1]

Poiché le lunghezze di diffusione L_e ed L_h sono generalmente molto più grandi di quanto non sia estesa la regione di svuotamento di carica W , si può supporre senza grossi errori che le densità di corrente in questa regione siano costanti, ossia $\delta J = 0$.

Questo è vero perché essendo W sottile sono molto poche le cariche che vi ricombinano.

Grazie a tale approssimazione (approssimazione di diodo ideale) la densità di corrente totale risulta:

$$J_{total} = J_0 (e^{qV/kT} - 1) \quad (4.25) \quad \text{con } J_0 = (q D_e n_{p0} / L_e + q D_h p_{n0} / L_h) \quad (4.26)$$

Da questa relazione, moltiplicando ambo i membri per la superficie del diodo si ottiene la corrente al buio per un diodo ideale:

$$I = I_0 (e^{qV/kT} - 1) \quad (4.27) \quad \text{con } I_0 = A [(q D_e n_i^2) / (L_e N_A) + (q D_h n_i^2) / (L_h N_D)] \quad (4.28)$$

4.2 - Caratteristiche della giunzione p-n alla luce

Quando una giunzione p-n viene illuminata, la radiazione luminosa, cedendo energia, rompe dei legami di valenza, creando, in tal modo, delle coppie elettrone-lacuna (a cui si aggiungono quelle create termicamente). Affinché queste coppie diano luogo ad un flusso di corrente, è necessario che i due tipi di carica siano separati, in modo da impedirne la ricombinazione. Tuttavia, per ottenere un lavoro utile, è necessario che tale separazione avvenga senza l'intervento di una forza elettromotrice esterna. A tale scopo viene utilizzato il campo interno alla giunzione.

Consideriamo, ad esempio, che una coppia venga prodotta per assorbimento di un fotone nella regione quasi neutra n. Supponiamo, inoltre, che ciò si verifichi ad una distanza dalla regione di carica spaziale, sede del campo elettrico, inferiore alla lunghezza di diffusione in n delle lacune. Se la lacuna diffonde verso la giunzione potrà entrare nella regione in cui opera il campo elettrico, che provvederà ad allontanare l'elettrone ed a spingere la lacuna verso il lato p, in cui diventa maggioritaria. Un discorso analogo è valido nel caso in cui la coppia sia creata nella regione p, in tal caso il ruolo dei portatori è invertito. Se la coppia invece è prodotta nella zona di svuotamento, la probabilità che le cariche vengano separate è maggiore. Quanto detto evidenzia il fatto che, a prescindere dai processi di ricombinazione, non tutte le coppie elettrone-lacuna fotoprodotte possono essere separate, e quindi contribuire alla corrente elettrica.

Illuminando la giunzione con continuità si ha un accumulo, dovuto al campo elettrico, di cariche negative nella regione n e positive nella p: a ciò corrisponde una diminuzione della densità nella regione di carica spaziale, che comporta un abbassamento della barriera di potenziale da ϕ_0 a $\phi_0 - V_a$ con V_a foto tensione.

Nella trattazione algebrica che segue assumiamo che il tasso di generazione (numero coppie create nell'unità di tempo e di superficie) sia uniforme all'interno del dispositivo: affinché questa condizione sia verificata è necessario che l'energia dei fotoni incidenti sia prossima all'energy gap del semiconduttore, e che quindi la probabilità di assorbimento sia bassa.

Sotto queste ipotesi la relazione scritta per il diodo al buio resta valida, ma in questo caso $G \neq 0$ quindi nella regione n vale:

$$D_n \frac{d^2 p_n}{dx^2} = -G + \frac{\Delta p_n}{\tau_n} \quad (4.29)$$

La soluzione generale di questa equazione è:

$$\Delta p = G\tau_n + C e^{x/L_n} + D e^{-x/L_n} \quad (4.30)$$

Le condizioni al contorno sono le medesime del diodo al buio, per cui la soluzione particolare è del tipo:

$$p_n(x) = p_{n0} + G\tau_n + [p_{n0}(e^{qV/kT} - 1) - G\tau_n] e^{-x/L_n} \quad (4.31)$$

con V foto tensione.

La corrispondente densità di carica è:

$$J_n(x) = \frac{qD_n p_{n0}}{L_n} (e^{qV/kT} - 1) e^{-x/L_n} - qGL_n e^{-x/L_n} \quad (4.32)$$

Espressioni analoghe si trovano anche per le lacune.

Come nel caso al buio, si può trascurare la ricombinazione nella regione di svuotamento, ma non si può trascurare la generazione di coppie nella stessa regione perché le cariche qui generate sono raccolte facilmente.

La corrente risulta:

$$I = I_0 (e^{qV/kT} - 1) - I_{ph} \quad (4.33)$$

con I_{ph} corrente fotogenerata data da:

$$I_{ph} = qAG(L_e + z + L_h) \quad (4.34)$$

Nelle immagini sottostanti sono mostrati l'andamento della corrente con la tensione e il circuito caratteristico di un diodo, quando l'effetto delle resistenze parassite in serie ed in parallelo non è trascurabile.

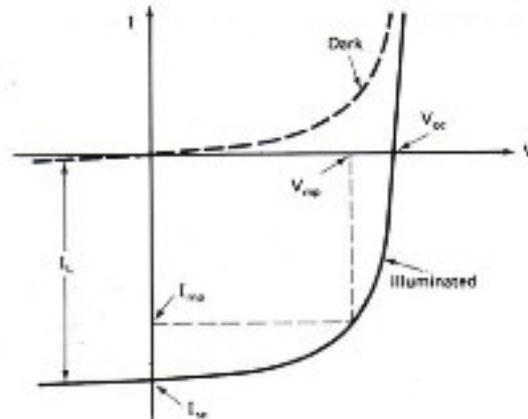


Figura 4.8 Caratteristica curva I-V di un diodo al buio e esposto alla luce [1]

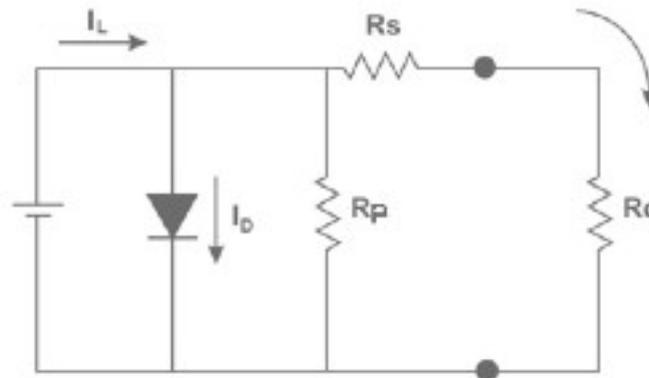


Figura 4.9 Circuito caratteristico di una cella solare [1]

La densità di corrente di una cella è strettamente collegata all'intensità della radiazione incidente su questa ed al suo spettro. Per ogni semiconduttore si definisce *risposta spettrale esterna* il rapporto tra la corrente generata dalla cella e la potenza incidente su essa, funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente, espressa in A/W.

Nominando RS_{ext} la risposta spettrale esterna la densità di corrente nella cella risulta:

$$J = \int_{300}^{4045} E(\lambda) S R_{ext}(\lambda) d\lambda \quad (4.35)$$

Dove $E(\lambda)$ è l'irradianza spettrale della radiazione solare.

Se si vuole esprimere la densità di corrente di una cella in funzione del numero di fotoni che vi penetrano all'interno, scartando quindi la percentuale riflessa (che al contrario è conteggiata nel calcolo della risposta spettrale esterna), si parla invece di *risposta spettrale interna*. Questa grandezza espressa in A/W indica la corrente prodotta per ogni Watt di radiazione che è assorbita dalla cella, ed è legata alla la risposta spettrale esterna dalla relazione:

$$RS_{ext}(\lambda) = RS_{int}(\lambda)[1 - R(\lambda)] \quad (4.36)$$

Dove RS_{int} è la risposta spettrale interna e R è la riflettanza del semiconduttore, funzione della lunghezza d'onda*. Si osserva che la risposta spettrale interna è sempre maggiore della risposta spettrale esterna, per una stessa cella.

La risposta spettrale, interna o esterna, è una funzione che coinvolge un'altra grandezza: *l'efficienza quantica*. L'efficienza quantica è una grandezza che indica per ogni fotone incidente il numero di coppie elettrone-lacuna generate; il massimo valore che può assumere (trascurando le ultime innovazioni del fotovoltaico di terza generazione) è 1.

5. Efficienza della cella solare piana a concentrazione

Quando un fotone incide su di una cella solare, se questo ha energia sufficientemente grande, si forma una coppia elettrone-buca in grado di generare corrente elettrica: questo processo dipende da molti parametri, quali la radiazione solare incidente, l'orientamento e l'inclinazione della superficie dei moduli e l'efficienza dei componenti dell'impianto.

Per la caratterizzazione di una cella solare sono necessari tre parametri:

- Il fattore di riempimento o Fill Factor, FF,
- La corrente di corto-circuito I_{sc} ,
- La tensione a circuito aperto V_{oc} ,

Il Fill Factor è definito come il rapporto tra la potenza massima ottenibile ($V_{mp} \times J_{mp}$) e il limite teorico della potenza (che però non è raggiungibile) ($J_{sc} \times V_{oc}$).

$$FF = \frac{V_{mp} J_{mp}}{V_{oc} J_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (5.1)$$

Il massimo valore teorico è 1, più il Fill Factor si avvicina a tale valore e maggiore risulta l'efficienza della cella. Poiché il Fill Factor è funzione di V_{oc} e I_{sc} , sono solamente due i parametri che vanno analizzati.

La corrente di corto circuito I_{sc} è la massima corrente che fluisce nel dispositivo quando $V=0$, ovvero, quando la cella è chiusa su un carico nullo. Se si pone $V=0$ nell'equazione della corrente per un diodo illuminato $I = I_0 (e^{qV/kT} - 1) - I_L$ si ottiene:

$$I_{sc} = -I_L \quad (5.2)$$

dove I_L è la corrente fotogenerata. I_{sc} e I_L hanno segno opposto se sono riferite al primo quadrante, mentre hanno lo stesso segno se sono riferite al quarto quadrante, nel quale si ha generazione di potenza che parte dalla cella. Si osserva che la corrente di corto circuito è proporzionale alla corrente fotogenerata.

Nel caso ideale ogni fotone con energia maggiore dell'energy gap produce una coppia elettrone-lacuna. Per calcolare il massimo valore di I_{sc} bisogna quindi conoscere il flusso di fotoni solari. Tale flusso si determina dividendo l'energia dello spettro solare ad una determinata lunghezza d'onda per l'energia di un fotone alla stessa lunghezza d'onda; successivamente si integra questa distribuzione su tutte le lunghezze d'onda di fotoni incidenti per le quali il semiconduttore produce una coppia elettrone-lacuna.

Poiché la corrente di corto-circuito aumenta all'aumentare del flusso di fotoni sufficientemente energetici, di conseguenza diminuisce all'aumentare dell'energy gap tra banda di valenza e banda di conduzione, perché in questo caso è minore il numero di fotoni in grado di venire assorbiti dal semiconduttore.

La tensione a circuito aperto V_{oc} si ottiene anch'essa dall'equazione per la corrente di un diodo illuminato quando si impone uguale a zero la corrente. Quindi si ottiene:

$$0 = I_0 (e^{qV/kT} - 1) I_L \quad (5.3)$$

da cui si ricava

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (5.4)$$

Si osserva che la tensione cresce con il logaritmo della corrente fotogenerata e diminuisce con il logaritmo della corrente di saturazione data da :

$$I_0 = An_i^2 q (D_e/L_e N_A + D_h/L_h N_D) \quad (5.5)$$

Per determinare il limite superiore di V_{oc} , una possibile strada da seguire consiste nel determinare I_0 assegnando valori ottimali ai parametri del semiconduttore, restando all'interno dei valori reali per una cella fotovoltaica. Per il silicio si ottiene come valore massimo $V_{oc} = 700$ mV a cui corrisponde un valore massimo del Fill Factor pari a 0.84.

Nell'equazione della corrente di saturazione I_0 il valore che dipende maggiormente dalla scelta del semiconduttore è n_i^2 , il quadrato della concentrazione intrinseca.

In precedenza avevamo visto che per tale concentrazione vale l'equazione:

$$n_i^2 = N_C N_V e^{-E_g/kT} \quad (5.6)$$

sostituendo questa nell'equazione della corrente di saturazione e stimando i rimanenti parametri si ottiene una relazione tra tale corrente e l'energy gap del semiconduttore data da:

$$I_0 = 1.5 \cdot 10^5 e^{-E_g/kT} \text{ A/cm}^2 \quad (5.7)$$

Quest'ultima relazione permette di osservare che la corrente di saturazione diminuisce all'aumentare dell'energy gap, di conseguenza per quanto detto prima la tensione a circuito aperto aumenta con E_g . Questo comportamento è opposto a quello osservato per I_{sc} che invece aumentava: di conseguenza vi sarà un valore ottimale di E_g per il quale l'efficienza è massima.

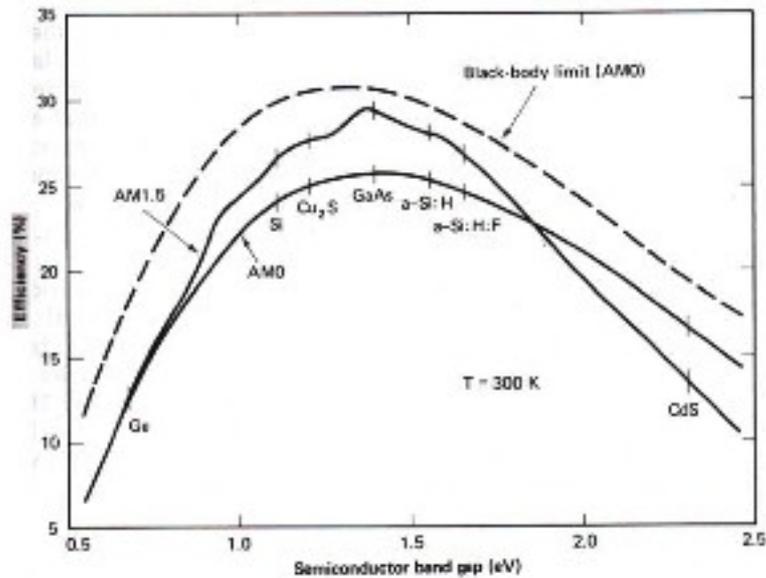


Figura 5.1 Efficienza in funzione dell'energy gap del semiconduttore [1]

La figura mostra che il picco massimo di efficienza di conversione si ha intorno a 1.4 eV e che tale picco aumenta all'aumentare dell' Air Mass. L'energy gap del silicio è un po' al di sotto al valore ottimale, che corrisponde molto bene a quello del GaAs.

Si osserva che il massimo di efficienza per una cella solare piana a singola giunzione è inferiore al 30%; la maggiore causa di ciò è dovuta al fatto che tutti i fotoni che vengono assorbiti creano (idealmente) una coppia elettrone-lacuna indipendentemente dalla propria energia $h\nu$. Se tale energia è maggiore di E_g , l'energia in eccesso viene dissipata in calore.

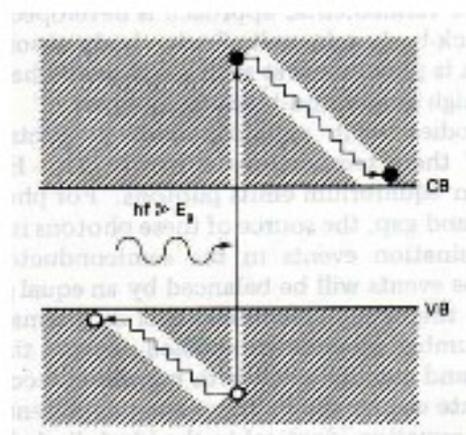


Figura 5.2 Perdita termica per elettroni e lacune [1]

Questo effetto da solo limita la massima efficienza raggiungibile a circa il 44%.

Il secondo maggior contributo alla bassa efficienza totale è dovuto al fatto che anche se le coppie elettrone-lacuna sono separate da un potenziale pari all'energy gap, le giunzioni p-n sono in grado di produrre tensione in uscita che è solo una frazione di quella totale possibile.

Nel caso del silicio il massimo valore di questa frazione è $\frac{0,7}{E_g} \approx 60\%$

Questi due effetti, a cui se ne sommano altri di minor rilevanza, abbassano l'efficienza massima di una cella solare di GaAs a singola giunzione direttamente esposta alla luce solare a poco oltre il 20%. Utilizzando celle multigiunzione si può invece arrivare a efficienze di conversione superiori al 30%. Di seguito sono mostrate le principali cause di perdita di efficienza per una cella solare a singola giunzione.

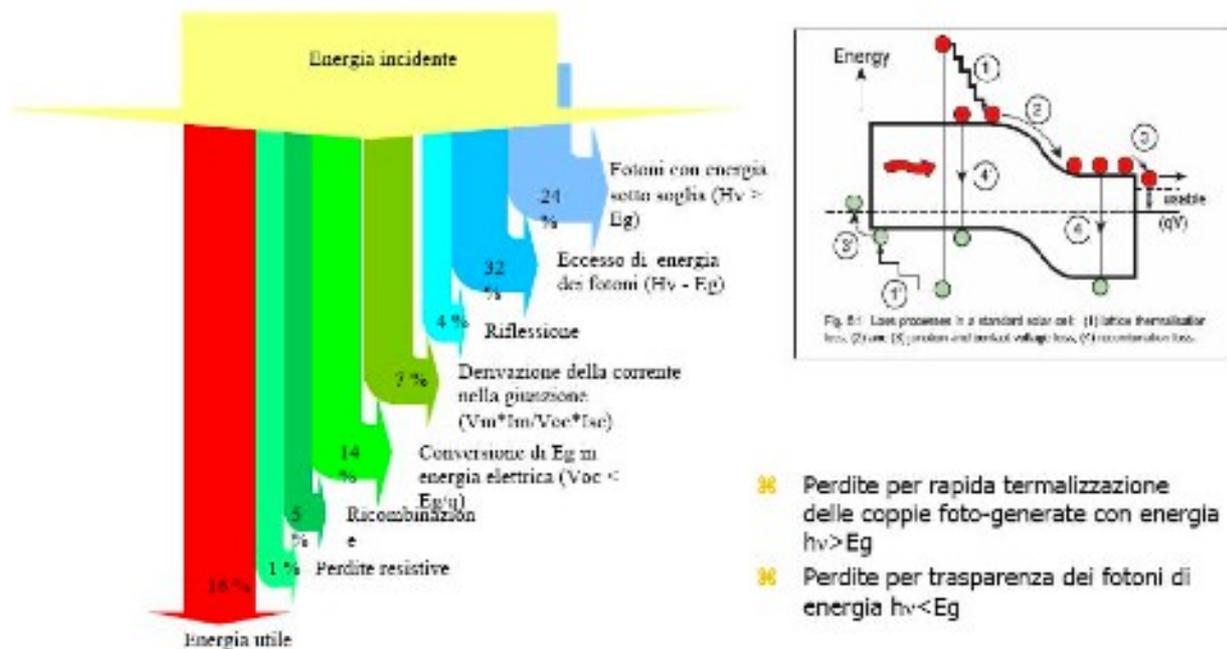


Figura 5.3 Principali perdite di efficienza per una cella solare a singola giunzione in assenza di concentrazione

6. Dipendenza dell'efficienza dalla temperatura e dalla struttura della cella

Poiché la temperatura delle celle solari può variare, come conseguenza di variazioni dell'irraggiamento solare e delle condizioni atmosferiche, risulta utile studiare come varia l'efficienza di conversione al variare di T. La corrente di corto circuito di una cella fotovoltaica aumenta debolmente all'aumentare della temperatura poiché in un semiconduttore si ha un abbassamento dell'energy gap con la temperatura: di conseguenza è maggiore il numero di fotoni che possono essere assorbiti dal materiale ed è più alta anche la corrente foto generata. Al contrario la tensione a circuito aperto e il Fill Factor entrambi diminuiscono sensibilmente con T e questo porta come risultato una diminuzione dell'efficienza.

La relazione che lega la corrente di corto circuito alla tensione a circuito aperto è l'equazione della corrente del diodo al buio:

$$I_{sc} = I_0 (e^{qV/kT} - 1) \quad (6.1)$$

trascurando il termine negativo in quanto piccolo si ottiene:

$$I_{sc} = AT^\gamma e^{-E_{go}/kT} e^{qV_{oc}/kT} \quad (6.2)$$

con A indipendente dalla temperatura, E_{go} pari al gap del semiconduttore allo zero assoluto e γ compreso tra 1 e 4 che include la dipendenza dalla temperatura dei parametri che determinano I_0 .

Uguagliando $E_{go} = q V_{go}$ e derivando ambo i membri per T si ottiene:

$$\frac{d I_{sc}}{dT} = A\gamma T^{\gamma-1} e^{-qV_{go}/kT} e^{qV_{oc}/kT} + AT^\gamma \frac{q}{kT} e^{-qV_{go}/kT} e^{qV_{oc}/kT} \left[\frac{dV_{oc}}{dT} - \left(\frac{V_{oc} - V_{go}}{T} \right) \right] \quad (6.3)$$

Trascuriamo il valore $\frac{d I_{sc}}{dT}$

in quanto la corrente di corto circuito varia molto poco con la temperatura, e otteniamo la variazione della tensione di circuito aperto con la temperatura:

$$\frac{dV_{oc}}{dT} = - \left(\frac{V_{go} - V_{oc} + \gamma kT/q}{T} \right) \quad (6.4)$$

tale variazione mostra una decrescita quasi lineare di V_{oc} con la temperatura.

Nel caso del silicio attribuendo ai parametri i valori reali $V_{go} \approx 1.2 V$, $V_{oc} \approx 0.6 V$, $\gamma \approx 3$ si ottiene una variazione della tensione a circuito aperto pari a circa $-2.3 \text{ mV}/^\circ\text{C}$. Per il silicio si ha quindi una diminuzione di V_{oc} pari a circa lo 0.4% per $^\circ\text{C}$.

Dato che il Fill Factor è proporzionale a V_{oc} , anche esso decresce con la temperatura e come risultato finale si ha una perdita di efficienza pari a circa lo 0.4-0.5%. Per materiali con una band gap più grande questa perdita con la temperatura è però minore.

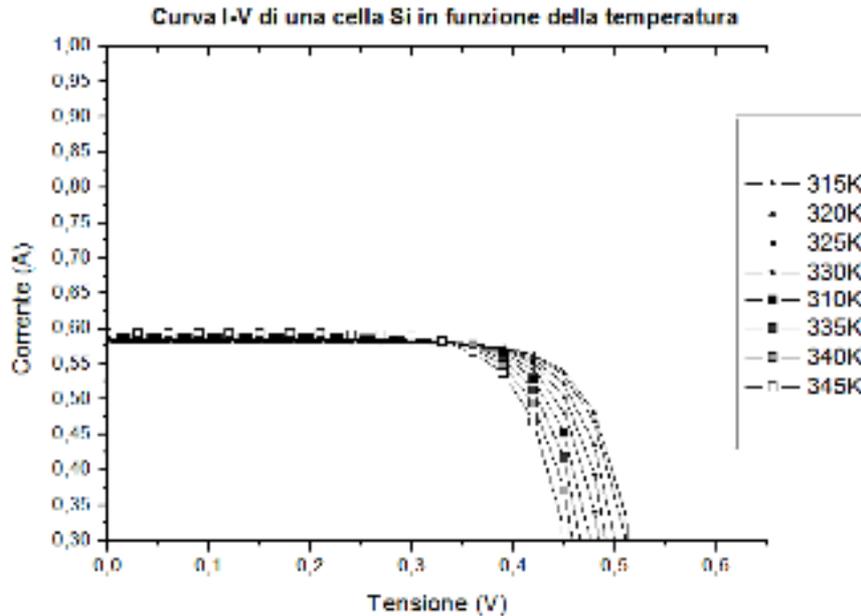


Figura 6.1 Variazione della corrente e della tensione all'aumentare della temperatura: si osserva una piccola crescita della corrente, trascurabile, ed una diminuzione lineare della tensione. [1]

Oltre alle perdite già citate ne esistono altri tipi, che possono essere suddivise in base al parametro che influenzano maggiormente tra la corrente di corto-circuito, la tensione a circuito aperto e il Fill Factor.

Le perdite principali per quanto riguarda I_{sc} sono:

- La perdita dovuta alla riflessione di una parte dei fotoni incidenti sulla superficie della cella che quindi non contribuiscono alla generazione di corrente; si può ridurre tale perdita utilizzando un materiale antiriflesso con indice di rifrazione intermedio tra quello dell'aria e quello della cella, in tal modo tali perdite sono ridotte di circa il 10%.
- La perdita dovuta alla collocazione fisica del contatto elettrico (griglia) sulla superficie della cella. In tal modo il lato esposto alla radiazione avrà un'irradianza inferiore e quindi un minor numero di fotoni in grado di creare coppie elettrone-lacuna. Tale griglia causa solitamente una perdita compresa tra il 5% e il 15% della luce incidente.
- La perdita dovuta ad uno spessore della cella insufficiente ad assorbire tutti i fotoni incidenti: i fotoni meno energetici hanno una probabilità di interazione con il semiconduttore inferiore a quella dei fotoni più energetici; è quindi necessario costruire una cella sufficientemente spessa per diminuire al massimo tale perdita. Per i semiconduttori a gap indiretta lo spessore dovrà essere solitamente maggiore che nel caso di gap diretta, perché il processo di assorbimento è meno probabile coinvolgendo anche un fonone del semiconduttore.
- La perdita dovuta alla ricombinazione delle cariche che avviene sulla superficie della cella così come nel bulk, infatti, solo le coppie elettrone-lacuna generate vicino alla giunzione p-n contribuiscono alla I_{sc} , poiché quelle prodotte lontano possono ricombinare durante il tragitto che porta alla griglia.

I primi tre tipi di perdita prendono il nome di perdita di natura ottica. Per la determinazione della tensione a circuito aperto, invece, il processo più importante è la ricombinazione delle cariche: minore è il tasso di ricombinazione U e maggiore risulta V_{oc} . Sono importanti sia la ricombinazione sulla superficie del semiconduttore che nel bulk, e uno dei modi principali in cui quest'ultima può avvenire è attraverso i livelli trappola, principalmente nella regione di svuotamento. Consideriamo l'equazione per il tasso di ricombinazione determinata in precedenza:

$$U = \frac{np - n_i^2}{\tau_{h0}(n + n_1) + \tau_{e0}(p + p_1)} \quad (6.5)$$

il valore di U è massimo quando sia i valori di n_1 che di p_1 sono piccoli, così come per n e p .

Queste condizioni si hanno per livelli trappola vicino alla metà dell'energy gap del semiconduttore situati nella regione di svuotamento. Nella valutazione delle caratteristiche della giunzione p-n al buio si era supposto trascurabile il tasso di ricombinazione nella regione di svuotamento quando questa aveva una piccola ampiezza. Vi sono però alcuni casi in cui la ricombinazione non è trascurabile in quella zona, infatti in generale vale l'uguaglianza (considerando il IV quadrante dove, dove la corrente foto generata è positiva):

$$I = -I_0 (e^{qV/kT} - 1) - I_W (e^{qV/2kT} - 1) + I_L \quad (6.6)$$

dove I_0 mantiene il valore di prima, mentre I_W è dato da:

$$I_W = \frac{qAn\pi}{2\tau_{e0}\tau_{h0}} \frac{kT}{q\xi_{max}} \quad (6.7)$$

con ξ_{max} pari al massimo valore del campo elettrico nella giunzione.

Includendo l'effetto di ricombinazione si ha che l'andamento della curva tensione-corrente per un diodo al buio è come quello mostrato in figura 6.2 :

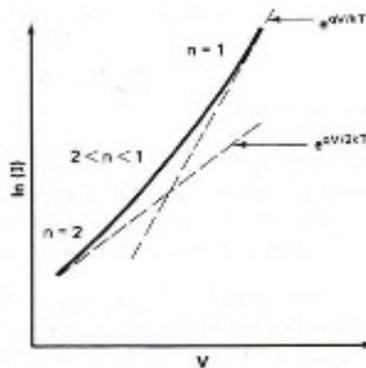


Figura 6.2 Andamento della corrente di buio con la tensione per un diodo non illuminato [1]

Si può notare come il secondo termine dell'equazione della corrente domini per correnti basse, mentre il primo per valori alti.

Inoltre, mentre I_0 è proporzionale a n_i^2 , I_W è proporzionale a n_i , quindi nei semiconduttori con alta E_g , dove

n_i è piccolo, il meccanismo di ricombinazione diventa più importante, potendo anche diventare meccanismo dominante. In figura 6.3 è riportato, a titolo di esempio, l'andamento di V_{oc} in funzione di $J_w = I_w / A$ per una cella solare al GaAs nella quale la J_0 dipende prevalentemente dai parametri di diffusione degli elettroni minoritari nella base e lo spessore della cella è $\gg L_n$ (cella su bulk).

In tal modo si ha:

$$J_0 = \frac{qD_e n_i^2}{L_e N_A} .$$

Si può notare che, per valori di $J_w \geq 10^{-11} \text{ A/cm}^2$ si ha una riduzione sensibile della V_{oc} .

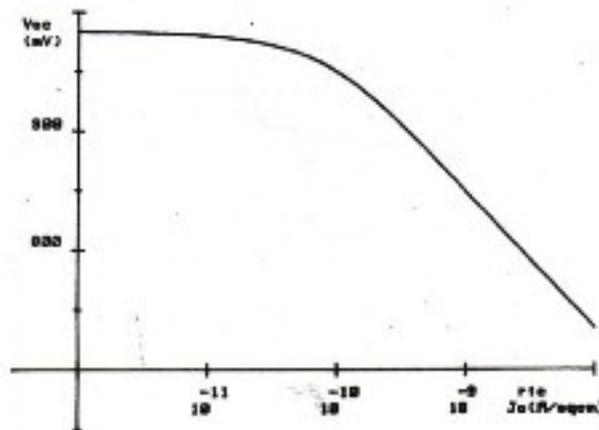


Figura 6.3 Influenza della corrente di ricombinazione sulla tensione a circuito aperto di una cella solare n+/p al GaAs con una $J_{sc}=24 \text{ mA/cm}^2$. [1]

il secondo termine dell'equazione della corrente domina per correnti basse mentre il primo per valori alti. E' possibile riscrivere tale equazione con un unico termine, nella forma:

$$I = I'_0 (e^{qV/nkT} - 1) \quad (6.8)$$

con n chiamato fattore di idealità del diodo, pari a 2 per basse correnti e a 1 per valori alti della corrente.

Dall'immagine di sopra si nota che aggiungendo la possibilità di ricombinazione nella regione di svuotamento si ha una diminuzione di V_{oc} .

Il processo di ricombinazione nella regione di svuotamento produce anche un calo del Fill Factor. Infatti, se il fattore di idealità n è maggiore di 1, bisogna sostituire nell'equazione ideale del Fill Factor V_{oc} con V_{oc} / n .

Definendo il voltaggio normalizzato
$$v_{oc} = \frac{qV_{oc}}{nkT}$$

l'espressione empirica del Fill Factor (valida fino alla quarta cifra decimale per valori di $v_{oc} > 10$) diventa:

$$FF_0 = \frac{v_{oc} - \ln (v_{oc} + 0.72)}{v_{oc} + 1} \quad (6.9)$$

Un'altra perdita del Fill Factor è dovuta ai valori delle resistenze in serie R_s e in parallelo R_p che generalmente sono presenti nelle celle solari. Includendo nella equazione della corrente del diodo anche la corrente di ricombinazione, possiamo scrivere per l'equazione della cella solare alla luce in assenza di perdite resistive:

$$I = I_L - I_0 (e^{qV/kT} - 1) - I_W (e^{qV/2kT} - 1) \quad (6.10)$$

Mentre l'equazione generale in presenza di perdite resistive diventa:

$$I = I_L - I_0 (e^{q(V+R_s I)/kT} - 1) - I_W (e^{q(V+R_s I)/2kT} - 1) - \frac{V + R_s I}{R_p} \quad (6.11)$$

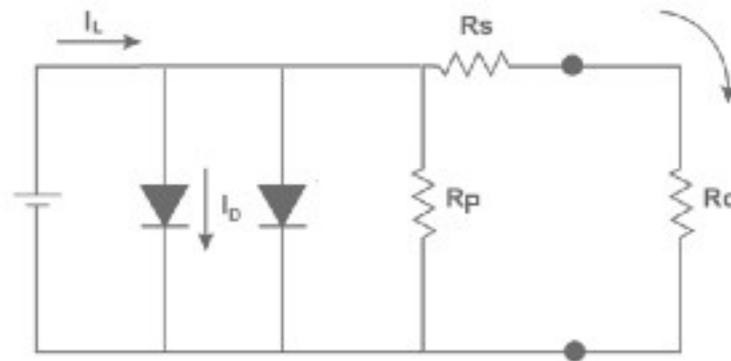


Figura 6.4 Circuito equivalente di un diodo considerando la corrente di ricombinazione e le perdite resistive [1]

I processi fisici responsabili di tali resistenze sono diversi: per la resistenza serie il principale di questi è la resistenza del bulk del semiconduttore di cui è costituita la cella, assieme alle resistenze dei contatti metallici e alla resistenza di contatto tra tali contatti e il semiconduttore. La resistenza di bulk del semiconduttore è inevitabile. Essa è la principale causa della riduzione dell'efficienza alle alte concentrazioni. Per la resistenza in parallelo le cause principali sono la presenza di difetti del cristallo e impurità nella regione della giunzione. Sia la resistenza in serie che quella in parallelo sono resistenze parassite che tendono a ridurre il valore del Fill Factor. Inoltre per alti valori di R_s si ha anche un calo di I_{sc} e per bassi valori di R_{SH} si ha un calo di V_{oc} , come mostrato in figura 6.5 .

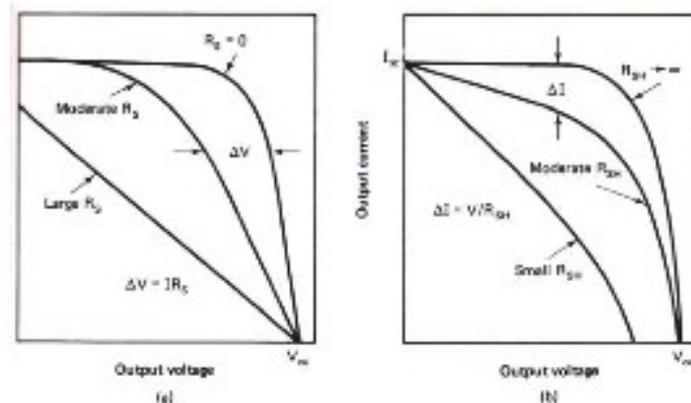


Figura 6.5 Variazione della corrente e della tensione in funzione delle resistenze in serie ed in parallelo [1]

La diminuzione del Fill Factor causata da queste due resistenze parassite può essere determinata dal confronto del loro valore con la resistenza caratteristica di una cella solare pari a:

$$R_{CH} = \frac{V_{oc}}{I_{sc}} \quad (6.12)$$

si definisce inoltre una resistenza in serie normalizzata r_s :

$$r_s = \frac{R_s}{I_{sc}} \quad (6.13)$$

che permette di determinare una relazione approssimata per il Fill Factor quando la cella in esame ha una resistenza in serie non trascurabile:

$$FF = FF_0 (1 - r_s) \quad (6.14)$$

dove FF_0 è il valore ideale del Fill Factor in assenza di resistenze parassite.

Questa relazione è precisa fino alla seconda cifra significativa per valori di $v_{oc} > 10$ e di $r_s < 0.4$.

Si può definire anche una resistenza in parallelo normalizzata r_{sh} :

$$r_{sh} = \frac{R_{SH}}{R_{CH}} \quad (6.15)$$

da cui l'espressione per il Fill Factor diventa:

$$FF = FF_0 \left(1 - \frac{v_{oc} + 0.7}{v_{oc}} - \frac{FF_0}{r_{sh}} \right) \quad (6.16)$$

Questa espressione è precisa fino alla terza cifra significativa per valori di $v_{oc} > 10$ e di $r_{sh} > 2.5$.

Quando sia l'effetto della resistenza in serie che l'effetto della resistenza in parallelo sono non trascurabili l'equazione per il Fill Factor si ricava combinando le equazioni precedenti, e si ottiene:

$$FF = FF_0 (1 - r_s) \left[1 - \frac{v_{oc} + 0.7}{v_{oc}} - \frac{FF_0 (1 - r_s)}{r_{sh}} \right] \quad (6.17)$$

Bibliografia

1. M. Green ,“Solar Cells” Prentice-Hall, *Englewood Cliffs N.J.* (1982)

II- Limiti della cella tradizionale convenzionale e strategie per superare questi limiti

7. Limiti termodinamici per l'efficienza di conversione di celle solari a singola giunzione

Nel 1961 Walter Shockley e Hans Queisser elaborarono una teoria per il calcolo del limite termodinamico per l'efficienza di conversione di una cella solare a singola giunzione. [1]

La teoria è stata applicata a diverse modalità d'illuminazione della cella, con e senza concentrazione della radiazione solare. In particolare, è stato trovato che, in condizioni di concentrazione limite ($C=846.000$ soli) della radiazione emessa da un corpo nero a 6000 K di temperatura, l'efficienza di conversione massima è pari al 40.7% ed è ottenuta per un valore di E_g (band gap energy) di 1.1 eV.

La questione dei limiti di efficienza di conversione di una cella solare è oggi un argomento di grande attualità, le cui motivazioni si basano sulla considerazione che le efficienze raggiunte nella pratica sono ancora troppo basse per permettere ai sistemi fotovoltaici di diventare competitivi con quelli tradizionali per la produzione di energia elettrica. Naturalmente anche i costi di produzione del sistema condizionano fortemente la fattibilità e convenienza di un sistema fotovoltaico, infatti essi costituiscono l'altra faccia della medaglia. Per avere un'idea concreta del peso dell'efficienza e del costo per unità di area del dispositivo FV sul costo finale del kWh, si tenga conto che per avere un costo del kWh elettrico da fotovoltaico che sia competitivo con quello commerciale attuale è necessario raggiungere l'efficienza di conversione del $\approx 50\%$.

La rivisitazione teorica della conversione fotovoltaica, per il superamento dei limiti individuati dalla teoria di Shockley e Queisser (SQ), ha innescato tutta una serie di studi finalizzati alla ricerca di nuovi concetti, e nuove soluzioni tecnologiche, che sono riassunti sotto il termine di "fotovoltaico di III generazione" (3GPV). Una rassegna di questi nuovi concetti è riportata nel prossimo capitolo.

In questo capitolo è illustrata la teoria che è alla base del lavoro di Shockley e Queisser, partendo dai concetti fondamentali della termodinamica e applicandoli alla radiazione solare incidente e a quella riemessa dalla cella solare (radiazione di luminescenza), pervenendo alla fine a una espressione dell'efficienza di conversione che è molto simile, se non coincidente in particolari casi, a quella ideale di una macchina di Carnot.

7.1 L'equazione di bilanciamento di un convertitore fotovoltaico

La teoria SQ si applica a celle solari ideali per le quali la mobilità dei portatori è infinita e i livelli di quasi-Fermi sono costanti (vedi Fig. 7.1). I contatti elettrici col circuito esterno sono realizzati per deposizione di un metallo sul semiconduttore p+ e di uno sul semiconduttore n+. La tensione ai capi della cella è uguale alla differenza tra i due livelli di quasi-Fermi dei portatori maggioritari:

$$qV = \varepsilon_{FC} - \varepsilon_{FV} \quad (7.1)$$

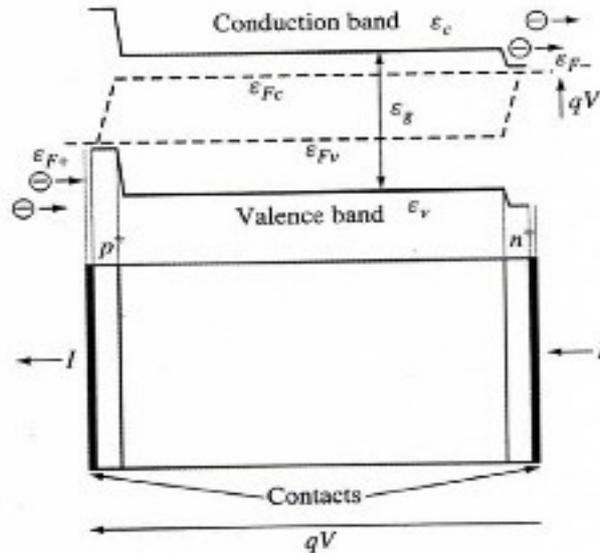


Figura 7.1. Rappresentazione schematica della cella solare SQ e corrispondente diagramma a bande.

L'assorbimento di un fotone determina la promozione (l'eccitazione) di un elettrone dalla banda di valenza (VB) alla banda di conduzione (CB) e la formazione di una coppia elettrone-lacuna. E' previsto anche il meccanismo inverso, ovvero il decadimento di un elettrone dalla CB alla VB e la conseguente emissione di un fotone di luminescenza (ricombinazione radiativa). Si può verificare anche il riassorbimento da parte del semiconduttore del fotone di luminescenza e la formazione di una nuova coppia elettrone-lacuna che bilancia la ricombinazione radiativa (photon recycling). Soltanto le ricombinazioni radiative che portano ad una effettiva emissione della luce fuori del semiconduttore, e che determinano una ricombinazione netta, sono considerate. Nella cella ideale SQ non sono considerate le ricombinazioni non-radiative. La corrente estratta dalla cella risulta dalla differenza tra i flussi degli elettroni eccitati in CB dall'assorbimento di fotoni esterni e i flussi degli elettroni che decadono in VB producendo una emissione effettiva di luminescenza:

$$I = q (\dot{N}_S - \dot{N}_R) = q \int_{\varepsilon_G}^{\infty} d\varepsilon (\dot{n}_s - \dot{n}_R) \quad (7.2)$$

dove $\varepsilon_G = \varepsilon_C - \varepsilon_V$ è la "band gap energy", \dot{N}_S , \dot{N}_R sono i flussi fotonici in ingresso e in uscita dal semiconduttore, rispettivamente. La corrente I della (7.2) corrisponde agli elettroni che lasciano la CB dal contatto n+ e a quelli che entrano nella VB attraverso il contatto p+.

L'espressione generica del flusso fotonico è del tipo:

$$N(T, \mu, \varepsilon_1, \varepsilon_2, H) \quad (7.3)$$

dove: T è la temperatura della sorgente dei fotoni, μ è il potenziale chimico della radiazione, ε_1 e ε_2 sono i limiti dell'intervallo energetico dei fotoni e H è l'étendue, o invariante di Lagrange. Per il flusso fotonico della radiazione incidente su una cella di area unitaria ad un sole abbiamo:

$$N_S = a \dot{N}(T_S, 0, \varepsilon_G, \pi \sin^2 \theta_S) \quad (7.4)$$

Il flusso fotonico incidente per una cella esposta alla massima concentrazione solare ($C = 46050$) abbiamo invece:

$$N_S = a \dot{N}(T_S, 0, \varepsilon_G, \pi) \quad (7.5)$$

Inoltre abbiamo per il flusso fotonico emesso dalla cella:

$$N_S = \xi \dot{N}(T_A, qV, \varepsilon_G, \pi) \quad (7.6)$$

dove a è l'assorbività e ξ l'emissività della cella, T_S è la temperatura del Sole, e T_A la temperatura ambiente. La teoria SQ ipotizza la costanza dei livelli di quasi-Fermi, il che comporta: $a = \xi = 1$.

Abbiamo quindi:

$$N_S = \dot{N}(T_S, 0, \varepsilon_G, \pi \sin^2 \theta_S') \quad (7.4')$$

$$N_S = \dot{N}(T_S, 0, \varepsilon_G, \pi) \quad (7.5')$$

$$N_S = \dot{N}(T_S, 0, \varepsilon_G, \pi) \quad (7.6')$$

Le equazioni (7.4)-(7.6') stabiliscono che il potenziale chimico della radiazione incidente è 0, mentre quello della radiazione emessa è qV .

$$\mu_{ph} = \varepsilon_{FC} - \varepsilon_{FV} = qV \quad (7.7)$$

questa è una conseguenza del processo reversibile, che non produce entropia

$$\text{elettrone} + \text{lacuna} \leftrightarrow \text{fotone} \quad (7.8)$$

Il flusso fotonico si ricava dalla statistica di Bose - Einstein. Quando $(\varepsilon_G - qV) \gg k_B T_A$, si trova per il termine di ricombinazione dell'Eq. (7.2):

$$N_R = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \cdot \int_{\varepsilon_G}^{\infty} d\varepsilon \cdot \varepsilon^2 \cdot \exp [-(\varepsilon - qV) k_B T_A] = \dots = \frac{2\pi k_B T}{\hbar c^2} [4 (k_B T)^2 + 2\varepsilon_G k_B T + \varepsilon_G^2] \exp (qV - \varepsilon) k_B T_A \quad (7.9)$$

dalla quale deriva la curva caratteristica corrente-tensione a singolo esponenziale.

Si trova per il limite di efficienza della cella SQ:

$$\eta = \frac{|qV \cdot [N_S - N_R(qV)]|_{\max}}{\sigma_{SB} \cdot T_S^4} \quad (7.10)$$

Il massimo valore di efficienza si ottiene ottimizzando il valore di V . Il valore limite di efficienza è stato calcolato per diverse condizioni d'irraggiamento della cella ed è riportato in Fig. 7.2 in funzione della "energy gap" ϵ_G .

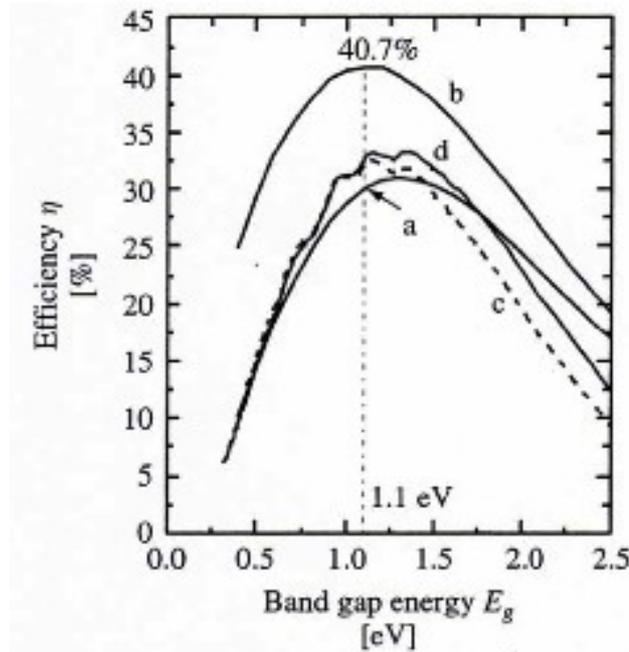


Figura 7.2. Efficienza limite della cella SQ per diverse condizioni d'irraggiamento. (a) radiazione non concentrata da corpo nero a 6000 K; (b) radiazione alla max concentrazione ($C=46050$) da corpo nero a 6000 K; (c) radiazione non concentrata AM1.5D; (d) radiazione non concentrata AM1.5G.

La Fig. 7.2 mostra che l'efficienza limite è decisamente più alta in condizioni di massima concentrazione della luce. Il valore massimo, 40.7%, è ottenuto per $\epsilon_G = 1.1$ eV. Per luce non concentrata, le curve di efficienza si sovrappongono abbastanza. In particolare, si trova un valore di efficienza intorno al 31% per la stessa radiazione non concentrata e in corrispondenza a un valore di ϵ_G di 1.3 eV. Valori massimi intorno al 33% si ottengono invece per una radiazione solare non concentrata di spettro AM1.5D (componente diretta) o AM1.5G (componente globale). Nella pratica, le efficienze massime ottenute ad un sole sono del 825% con celle al GaAs, che hanno una ϵ_G di 1.42 eV, molto vicina al valore corrispondente alla massima efficienza teorica. Le efficienze pratiche non sono quindi così distanti dai limiti termodinamici calcolati. Il problema quindi dell'innalzamento dell'efficienza reale di un dispositivo fotovoltaico si pone, non tanto nella ricercadi materiali semiconduttori e di tecnologie di fabbricazione di celle a singola giunzione che si avvicinino il più possibile ai limiti teorici SQ, perché questo, in pratica già avviene. Quello che serve è trovare nuove architetture di cella che abbiano valori limiti di efficienza ben al di là di quelli della teoria di Schokley e Queisser.

Dalla teoria SQ scaturisce una considerazione d'importanza fondamentale: una giunzione p-n piana non è il costituente fondamentale di una cella solare. Quello che è fondamentale è l'esistenza di due gas di elettroni con differenti potenziali elettrochimici (livelli di quasi-Fermi) e l'esistenza di due contatti selettivi attraversati da ciascuno di questi gas. Questo si può ottenere formando due regioni di semiconduttori p ed n, che non formino necessariamente due strati piani.

La cella solare monocromatica

La teoria SQ, se applicata ad una cella solare monocromatica, ovvero illuminata da una radiazione monocromatica, porta a dei risultati sorprendenti per quanto riguarda l'efficienza limite. Infatti, come vedremo, sono previsti valori teorici di efficienza che si avvicinano al 90%. Consideriamo la cella SQ illuminata da fotoni con energia confinata entro un piccolo intervallo $\Delta\varepsilon$ attorno al valore centrale ε . Ipotizziamo inoltre che la radiazione di luminescenza emessa dalla cella sia confinata all'interno dello stesso intervallo. Immaginiamo quindi un concentratore solare con un angolo di accettazione OS pari alla divergenza solare, dotato di un filtro che seleziona la luce monocromatica. Il concentratore produce un'illuminazione isotropa sul ricevitore. I fotoni emessi in tutte le direzioni dalla cella come luce di luminescenza pervengono all'apertura d'ingresso entro un cono con un semiangolo OS. Essi sono reindirizzati verso il Sole con la stessa étendue dei fotoni incidenti. I fotoni al di fuori di questo cono sono riflessi indietro verso la cella e riciclati. La corrente ΔI della cella monocromatica è data da:

$$\Delta I = i(\varepsilon, V) \cdot \Delta\varepsilon = q \cdot (n_S - n_R) \cdot \Delta\varepsilon =$$

$$\dots = \frac{2H_{SR}}{h^3 c^2} \left[\frac{\varepsilon^2 \Delta\varepsilon}{\exp(\varepsilon/k_B T_S) - 1} - \frac{\varepsilon^2 \Delta\varepsilon}{\exp((\varepsilon - qV)/k_B T_A) - 1} \right] \quad (7.11)$$

Definiamo ora una temperatura di cella equivalente T_R :

$$\varepsilon/k_B T_R = \varepsilon - qV/k_B T_A \quad (7.12)$$

da cui si ottiene:

$$qV = \varepsilon \left(1 - T_A/T_R \right) \quad (7.13) \quad \text{e} \quad T_R = \frac{T_A}{1 - qV/\varepsilon} \quad (7.14)$$

Si trova per la potenza prodotta dalla cella:

$$\Delta W = \frac{2 H_{SR}}{h^3 c^2} \left[\varepsilon^3 \Delta\varepsilon / (\exp(\varepsilon/k_B T_S) - 1) - (\varepsilon^3 \Delta\varepsilon / (\exp(\varepsilon/k_B T_R) - 1)) (1 - T_A/T_R) \right] = \dots$$

$$\dots = (e_S - e_R) \Delta\varepsilon (1 - T_A/T_R) \quad (7.15).$$

Troviamo che il lavoro estratto dalla cella monocromatica coincide con il lavoro estratto da una macchina di Carnot alimentata da una energia termica

$$\Delta q = (e_S - e_R) \cdot \Delta \varepsilon$$

Questo risultato è caratteristico di una cella monocromatica, ovvero di una cella che lavora con un determinato valore ε di energia fotonica. Nel caso generale, ovvero quando la cella è illuminata da una radiazione ad ampio spettro, come quella del Sole, non è possibile ottenere un risultato simile a quello di una macchina di Carnot ideale. Infatti, fissato un valore di V , la temperatura equivalente verrebbe a dipendere da valore dell'energia ε e quindi non sarebbe possibile definire una singola temperatura equivalente T_R per tutto lo spettro. Il calcolo dell'efficienza di una cella monocromatica può essere fatto secondo due diversi criteri, per i quali si valuta, a denominatore, un diverso contributo dell'energia incidente. Escludiamo naturalmente di considerare la potenza incidente pari a $\sigma_{SB} \cdot T_S^4$, in quanto l'energia non utilizzata in ingresso (fuori dell'intervallo $\Delta \varepsilon$) e riflessa dall'apertura del concentratore può essere, in linea teorica, opportunamente deviata e utilizzata da altri convertitori solari. Quindi possiamo considerare come potenza utilizzata

$$e_S \cdot \Delta \varepsilon$$

ottenendo per l'efficienza monocromatica η_{mc} :

$$\eta_{mc} = \frac{qV \cdot (n_S - n_R)}{e_S} \quad (\max) = (1 - e_R/e_S)(1 - T_A/T_R) \quad (\max) \quad (7.16)$$

La η_{mc} è riportata in Fig. 7.3.

Come era stato già anticipato, si ottengono valori di efficienza limite eccezionalmente alti, molto più alti di quelli, sia teorici che pratici, delle celle a singola giunzione fino a qui considerate (vedi Fig.7.2).

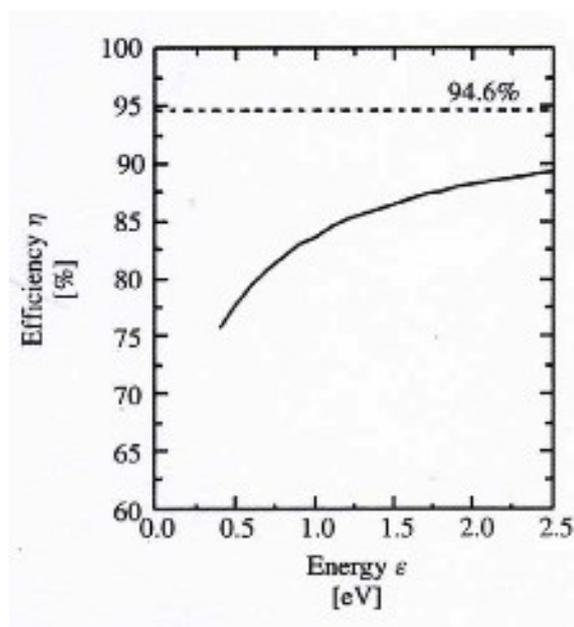


Figura 7.3. Efficienza della cella monocromatica in funzione dell'energia fotonica.

In alternativa esiste un'altra definizione di efficienza per la quale la potenza utilizzata non è $e_S \cdot \Delta\varepsilon$, ma quella effettivamente dissipata nel processo di conversione, che è uguale a

$(e_S - e_R) \cdot \Delta\varepsilon$ in quanto la potenza $e_S \cdot \Delta\varepsilon$, in quanto la potenza $e_R \cdot \Delta\varepsilon$ è rispedita verso il Sole, dove viene riciclata (permettendo in linea teorica ad esso di allungarne la vita ritardando il processo di rilascio dell'energia!). Questa definizione standard di efficienza darebbe l'efficienza termodinamica η_{th} della cella monocromatica:

$$\eta_{th} = (1 - T_A/T_R) = qV / \varepsilon \quad (7.17)$$

corrisponde esattamente all'efficienza di Carnot ottenuta operando con una macchina ideale reversibile (che non produce entropia), che lavora tra un assorbitore a temperatura T_R e l'ambiente a temperatura T_A . L'Eq. (7.17) suggerisce che una cella solare ideale può lavorare reversibilmente, senza generare entropia.

Il valore massimo di η_{th} si ha per $T_R = T_S$, ma questa condizione corrisponde ad un lavoro nullo fatto dalla cella, ovvero a una potenza erogata nulla, come previsto per tutte le macchine reversibili.

La definizione di efficienza termodinamica η_{th} , seppure plausibile, è basata sull'ipotesi teorica del riciclaggio dei fotoni riflessi indietro dalla cella verso il Sole. Più realistica è la definizione tecnica di efficienza, ottenuta dividendo la potenza erogata per la potenza effettivamente incidente sul concentratore nell'intervallo $\Delta\varepsilon$, trascurando la radiazione riflessa verso il Sole. In tal caso l'efficienza limite della cella SQ monocromatica non può raggiungere quella di Carnot. La definizione di efficienza termodinamica potrebbe essere adeguata a descrivere una cella solare monocromatica accoppiata ad una sorgente radiante situata in prossimità del ricevitore, come avviene per il termofotovoltaico (TPV) oppure per il termofotonico (TPH).

Il limite dell'efficienza tecnica per un convertitore solare è ottenuta costruendo un convertitore che produce zero entropia. La teoria corrispondente è stata sviluppata da Landsberg, il quale tratta la radiazione luminescente emessa a temperatura ambiente in modo equivalente ad una radiazione termica a temperatura ambiente T_A , emessa da tutti i corpi in equilibrio termico con l'ambiente. In accordo con tale teoria, si ottiene la seguente espressione per l'efficienza:

$$\eta = \frac{(H_{SR}/\pi) [(\sigma T_S^4 - 4/3 \sigma T_A T_S^3) - (\sigma T_A^4 - 4/3 \sigma T_A^4)]}{(H_{SR}/\pi) \sigma T_S^4} = \dots\dots\dots$$

$$\dots\dots\dots = 1 - 4/3 (T_A/T_S) + 1/3 (T_A/T_S)^4$$

L'Eq. (7.18), per $T_S = 6000$ K e $T_A = 300$ K fornisce un valore di $\eta = 93.3\%$, minore del valore termodinamico $\eta_{th} = 95\%$ del ciclo di Carnot, ma comunque estremamente alto, più alto anche del limite termodinamico dell'85.4% previsto per i convertitori solari termodinamici. L'efficienza limite di Landsberg, $\eta = 93.3\%$, si può considerare quindi come il limite superiore dell'efficienza tecnica di un qualsiasi convertitore solare.

8. Strategie per il superamento dei limiti termodinamici di efficienza di una cella solare a singola giunzione: fotovoltaico di terza generazione

Come è stato visto discutendo la teoria di Schokley e Queisser (SQ), il limite massimo raggiungibile da una cella solare a singola giunzione è del 40.7%. Questo limite, però, è ottenibile con una cella ideale SQ, con “energy gap” $\varepsilon_G = 1.1$ eV e operante alla massima concentrazione possibile ($C = 46050$).

In condizioni d’illuminazione ad un sole questo limite di efficienza scende sensibilmente, portandosi al 31%. In pratica le efficienze ottenibili con una cella a singola giunzione non superano i valori del ~25%. D’altra parte, pure valori limite ragguardevoli come il 40.7%, risultano piuttosto bassi rispetto ai valori previsti per una macchina reversibile ideale che operi secondo un ciclo di Carnot tra due riserve termiche a 6000 K e 300 K. Questi ultimi infatti si aggirano intorno al 95%. I dispositivi di conversione fotovoltaica pensati per superare i limiti imposti dalla teoria SQ costituiscono un nuovo settore di ricerca che va sotto il nome di “fotovoltaico di III generazione” (3GPV). La storia del fotovoltaico, infatti, è caratterizzata da un primo periodo in cui sono stati sviluppati dispositivi a film spesso di semiconduttori cristallini (monocristallini e policristallini), in particolare realizzati con Silicio, e da un secondo periodo nel quale sono stati sviluppati dispositivi a film sottile, sia di tipo organico che inorganico. Tra questi ultimi sono di particolare importanza i dispositivi a base di Silicio amorfo (a-Si), diseleniuro di Rame e Indio (CuInSe_2) e tellururo di Cadmio (CdTe).

La questione che si pone oggi è dunque questa: è possibile ideare e realizzare convertitori fotovoltaici che abbiano efficienza prossima a quella di un ciclo di Carnot? In linea di principio ciò non è possibile, in quanto, nella definizione di efficienza termodinamica η_{th} di un ciclo di Carnot, il termine a denominatore è la potenza consumata, ovvero quella in arrivo meno quella rilasciata dal convertitore. L’efficienza di un convertitore solare è definita invece considerando al denominatore la potenza in arrivo, che è più alta di quella consumata e che quindi porta ad un valore di efficienza più basso. Nonostante ciò, questo limite di efficienza, detta efficienza di Landsberg, è anch’esso molto alto e pari al 93.3%. Nessun convertitore solare ideale conosciuto è però in grado di raggiungere valori di efficienza così elevati. Scopo del fotovoltaico 3GPV è allora quello di ideare concetti completamente innovativi per i convertitori solari, che portino al superamento delle efficienze SQ e all’avvicinamento alle efficienze di Landsberg. Di seguito sono presentati i principali concetti che sono alla base del 3GPV.

Celle solari multigiunzione

Discutendo la cella monocromatica, si è visto che l'efficienza di conversione può raggiungere valori molto elevati, funzioni dell'energia ϵ di lavoro, e aventi come limite il valore di 94.6%.

Quindi, una strada per superare i limiti SQ potrebbe essere quella di usare una serie di celle solari, di differente "energy gap", predisposte per convertire fotoni di diversa energia. Un esempio di questo tipo di convertitore è mostrato in Fig. 8.1.

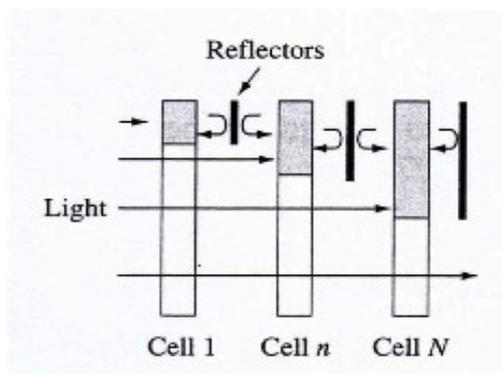


Figura 8.1. Convertitore composto da una serie di celle solari, di diversa ϵ_G . Si ha: $\epsilon_{G1} > \dots > \epsilon_{Gn} > \dots > \epsilon_{GN}$. La radiazione assorbita è costituita da lunghezze d'onda che hanno la relazione seguente: $\lambda_1 < \dots < \lambda_n < \dots < \lambda_N$. Nella pila di celle possono essere inseriti dei filtri passa basso (in lunghezza d'onda).

Una pila di celle solari è formata sovrapponendo una sull'altra le singole celle. Se le celle sono disposte nella pila in modo che la loro "energy gap" sia discendente lungo la direzione di propagazione della luce, ogni cella assorbirà una certa frazione dello spettro solare corrispondente ad un intervallo di energia adiacente e superiore all'energia ϵ_G della cella corrispondente. La pila di Fig. 8.1 può anche essere realizzata interponendo tra una cella e l'altra un filtro passa-basso (in termini di lunghezza d'onda) che serve a confinare la radiazione di luminescenza. Lavorando con un numero finito di celle, la presenza dei filtri contribuisce ad aumentare l'efficienza del sistema. Per $N = \infty$ la loro presenza è invece indifferente.

Per una pila di due celle abbiamo per la potenza generata:

$$W = qV_L \cdot [N(T_s, 0, \epsilon_{GL}, \epsilon_{GH}, H_s) - N(T_A, qV_L, \epsilon_{GL}, \epsilon_{GH}, H_R)] + \dots + qV_H [N(T_s, 0, \epsilon_{GH}, \infty, H_s) - N(T_A, qV_H, \epsilon_{GH}, \infty, H_R)] \quad (8.1)$$

dove i suffissi L=low e H=high distinguono la "energy gap" e la tensione delle due celle. La massima potenza si ottiene massimizzando W rispetto a V_L e V_H , ϵ_{GL} e ϵ_{GH} . La Fig. 8.2 mostra la mappa di efficienza di un tandem di due celle in funzione delle due "energy gap", ed indica che la più alta efficienza di un tandem di celle è ottenuta con $\epsilon_{GL} = 0.7$ eV e $\epsilon_{GH} = 1.4$ eV.

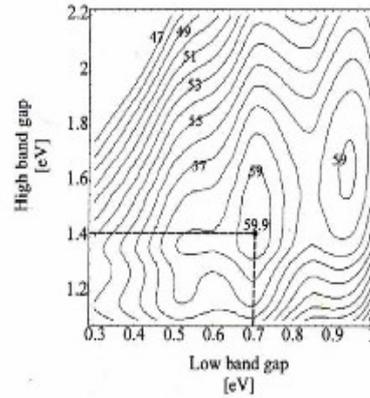


Figura 8.2. Mappa di efficienza di un tandem di celle ideali sotto illuminazione AM1.5D (767.2 W/m²).

Due semiconduttori che si adatterebbero bene a formare un tandem di questo tipo sono, ad esempio, il Germanio Ge ($\varepsilon_G = 0.66$ eV a 300 K) e l'Arseniuro di Gallio GaAs ($\varepsilon_G = 1.4$ eV a 300 K). Un esempio pratico di cella tandem è: InGaP/GaAs e Ge operante a $C = 210x$, che ha fornito un'efficienza del 34% con AM1.5G. Una pila con un numero infinito di celle monocromatiche, ciascuna polarizzata alla propria tensione $V(\varepsilon)$ dà un'efficienza teorica pari a:

$$\eta = \frac{\int_0^{\infty} d\varepsilon \eta_{mc}(\varepsilon) e_S}{\int_0^{\infty} d\varepsilon e_S} = \frac{1}{\sigma_{SB} \cdot T_S^4} \cdot \int_0^{\infty} d\varepsilon \eta_{mc}(\varepsilon) e_S = \dots = \frac{1}{\sigma_{SB} \cdot T_S^4} \cdot \int d\varepsilon \cdot i(\varepsilon, V) \cdot V|_{\max} \quad (8.2)$$

Per $T_S = 600$ K e $T_A = 300$ K si ottiene $\eta = 86.8\%$. La pila di celle può essere costruita realizzando uno sopra l'altro gli strati delle singole celle. In tal caso le celle saranno connesse in serie e saranno limitate dalla condizione che la stessa corrente deve passare attraverso tutte le celle. Questo significa che la corrente della pila corrisponderà a quella della cella che sta erogando la minore corrente. Nel caso di un tandem di due celle abbiamo:

$$I = q [N(T_S, 0, \varepsilon_{GL}, \varepsilon_{GH}, H_S) - N(T_A, qV_L, \varepsilon_{GL}, \varepsilon_{GH}, H_R)] = q [N(T_S, 0, \varepsilon_{GH}, \infty, H_S) - N(T_A, qV_H, \varepsilon_{GH}, \infty, H_R)] \quad (8.3)$$

La tensione totale del tandem è $V = V_L + V_H$. Per una pila di celle connesse in serie, l'efficienza limite è la stessa dell' Eq. (8.2): 86.8%.

Celle solari a banda intermedia

Uno dei motivi che causa una ridotta efficienza nelle celle solari a singola giunzione è il fatto che i fotoni con energia $\varepsilon < \varepsilon_G$ attraversano la cella senza produrre coppie elettrone-lacuna. Per rendere efficaci anche i fotoni con $\varepsilon < \varepsilon_G$ si è pensato di introdurre, all'interno della banda proibita del semiconduttore, una banda intermedia IB, come illustrato in Fig. 8.6. In tal modo è possibile assorbire fotoni con energia $h\nu_1$ per eccitazione degli elettroni dalla IB alla CB, oppure con energia $h\nu_2$ per eccitazione degli elettroni dalla VB alla IB, infine con energia $h\nu_3$ per eccitazione degli elettroni dalla VB alla CB. In definitiva sono usati due tipi di fotoni a bassa energia per pompare elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione passando attraverso la banda intermedia. Naturalmente la banda intermedia deve essere parzialmente piena di elettroni in modo che vi siano sufficienti livelli vuoti per accomodare gli elettroni eccitati dalla VB, e che vi siano sufficienti elettroni in essa da eccitare verso la CB. La Fig. 8.7 riporta la struttura di una cella a banda intermedia, insieme al diagramma a bande all'equilibrio e in condizioni di polarizzazione diretta.

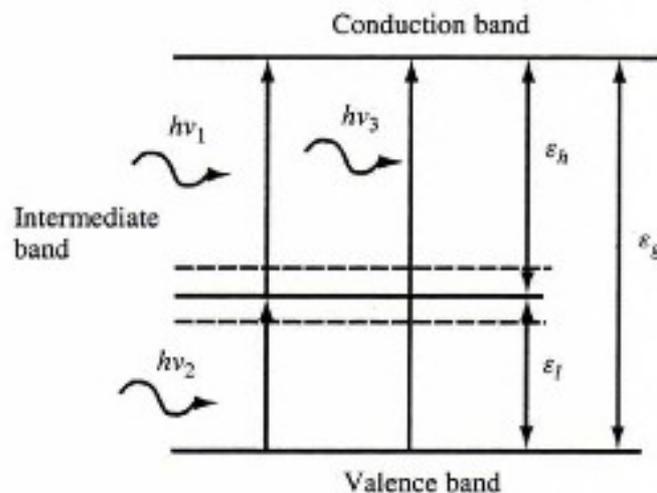


Figura 8.4. Diagramma a bande di una cella solare a banda intermedia.

In questo tipo di cella esistono tre tipi di livelli di quasi-Fermi, uno μ_{CV} tra VB e CB, uno μ_{IV} tra VB e IB e infine uno μ_{CI} tra IB e CB. Inoltre, per ognuno dei meccanismi di assorbimento, è definito un valore di soglia energetica. La struttura ideale si ha quando l'energia più alta relativa, ad esempio, alla transizione VB \rightarrow IB è anche l'energia di soglia per la transizione IB \rightarrow CB. In particolare, dalla Fig. 8.7 ricaviamo che, assumendo $\varepsilon_L < \varepsilon_H$, i fotoni $(\varepsilon_L, \varepsilon_H)$ sono assorbiti per transizioni VB \rightarrow IB, quelli nell'intervallo $(\varepsilon_H, \varepsilon_G)$ sono assorbiti per transizioni IB \rightarrow CB, e quelli nell'intervallo (ε_G, ∞) sono assorbiti per transizioni VB \rightarrow CB. Si trova per la corrente della cella:

$$I = q \cdot [N(T_s, 0, \varepsilon_G, \infty, \pi) - N(T, \mu_{CV}, \varepsilon_G, \infty, \pi)] + \dots\dots\dots$$

$$\dots\dots\dots + q \cdot [N(T_s, 0, \varepsilon_H, \varepsilon_G, \pi) - N(T, \mu_{CI}, \varepsilon_H, \varepsilon_G, \pi)] \quad (8.4)$$

Si ha inoltre: $qV = \mu_{CV} = \mu_{CI} + \mu_V \quad (8.5)$

La massima efficienza del 63.2% (vedi Fig. 8.4) è ottenuta con una cella di “energy gap” $\varepsilon_G = 1.95$ eV, con $\varepsilon_L = 0.71$ eV e $\varepsilon_H = 1.24$ eV, operante alla massima concentrazione solare (C=46050x).

Celle solari a Quantum Dots

Le celle solari a Quantum Dots sono dispositivi fotovoltaici di terza generazione che utilizzano gli effetti di quantizzazione che si manifestano all’interno di nanoparticelle di semiconduttore allo scopo di innalzare l’efficienza di conversione tipica di una cella a singola giunzione .

Il QD è una nanostruttura formata da un'inclusione di un materiale semiconduttore con dimensioni tipiche comparabili alla lunghezza d'onda di De Broglie degli elettroni. Tale 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. La banda proibita del QD, inoltre, può essere modulata variando le sue dimensioni. L’applicazione dei QD nelle celle solari 3GPV può essere fatta secondo due diverse procedure, ciascuna delle quali porta ad un sensibile innalzamento della fotocorrente, e quindi dell’efficienza.

Per comprendere meglio la funzione dei QDs nelle due procedure, è utile ribadire quali sono i principali fenomeni che condizionano l’efficienza di una cella solare, i cui limiti termodinamici sono stati trovati con la teoria SQ. Il primo fenomeno è l’esistenza di una porzione generalmente non trascurabile di fotoni con un’energia $E = hc/\lambda < E_g = hc/\lambda_g$, insufficiente ad eccitare elettroni dalla banda di valenza VB alla banda di conduzione CB, e quindi a produrre coppie di portatori liberi elettrone-lacuna. Per ovviare a questa limitazione, è stata ideata una procedura basata sulla formazione di una banda intermedia IB all’interno della banda proibita del semiconduttore. Questa banda permette l’assorbimento di fotoni con energia $E < E_g$ e l’eccitazione di elettroni dalla VB alla IB, seguita dall’assorbimento di fotoni con $E < E_g$ e l’eccitazione di elettroni dalla IB alla CB. La Fig. 8.9 mostra lo schema della struttura di un semiconduttore con banda intermedia e le possibili transizioni ottiche.

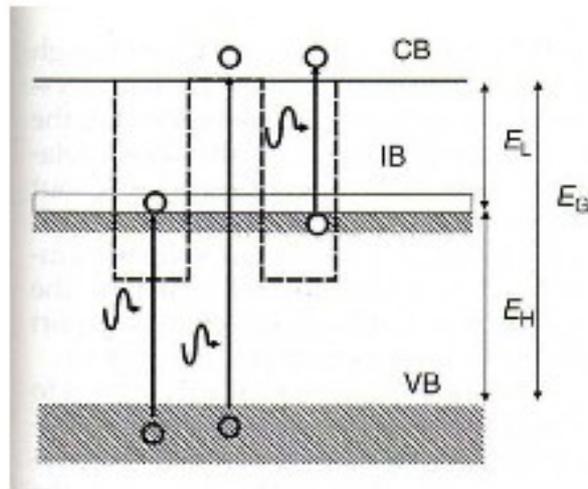


Figura 8.9. Transizioni ottiche in un semiconduttore nel quale è presente una banda intermedia IB.

I concetti fondamentali che sono alla base del funzionamento di una cella solare a banda intermedia sono stati presentati nel paragrafo precedente. Qui ci limitiamo ad osservare le peculiarità di funzionamento delle celle solari a banda intermedia che utilizzano i QD.

Nei QD, gli stati elettronici all'interno delle buche di potenziale (quantum wells), a causa della loro densità, subiscono una delocalizzazione ed una sovrapposizione fino al punto di formare una serie di minibande (vedi Fig. 8.10). I QD sono in grado di isolare la banda intermedia dalla banda di conduzione e di impedire le transizioni dalla CB alla IB.

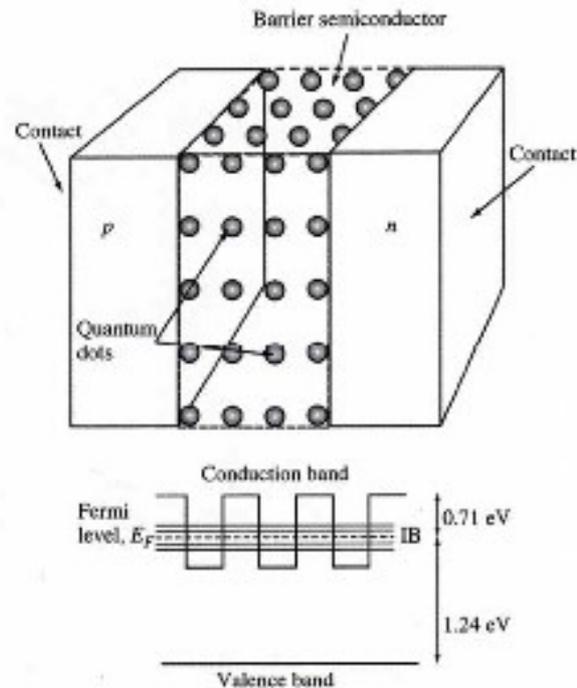


Figura 8.10. Cella IB ottenuta impiegando quantum dot di $\text{In}_{0.58}\text{Ga}_{0.42}\text{As}$ ($E_G = 0.87$ eV) di 78 nm di diametro in un semiconduttore barriera di $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ ($E_G = 1.95$ eV).

L'introduzione di livelli energetici all'interno della banda proibita del semiconduttore non determina la creazione di centri di ricombinazione non-radiativa, che notoriamente riducono le prestazioni della cella solare. La motivazione principale risiede nella delocalizzazione degli stati elettronici. Nei centri di ricombinazione convenzionali, infatti, gli stati elettronici sono altamente legati. Come già detto in precedenza, la banda IB deve essere piena per metà per avere sufficienti elettroni da eccitare in CB e sufficienti stati vuoti per accogliere elettroni eccitati dalla VB. Questo risultato viene raggiunto modulando il drogaggio della regione di barriera tra due QD adiacenti. Un esempio di struttura di cella QD-IB consiste di 10 strati di InAs/GaAs QD confinati all'interno di emettitori di GaAs di tipo p ed n.

Il secondo fenomeno è dato dalla trasformazione in calore dell'eccesso di energia posseduta dalla coppia elettrone-lacuna quando il fotone assorbito ha un'energia maggiore di quella di gap: $E > E_g$. Questo fenomeno viene chiamato: "perdita di energia per termalizzazione degli elettroni caldi" (thermalization loss of hot electrons).

Per impedire la termalizzazione degli elettroni caldi si possono seguire due strade:

- I) nella prima l'estrazione delle cariche viene fatta prima della loro termalizzazione. Questa strada porta ad un innalzamento del fotovoltaaggio (Voc). Il limite termodinamico associato è del 66% ad 1 sole e 86% al limite della concentrazione solare (46300 soli).

- II) nella seconda vengono prodotte, per mezzo dei portatori di carica caldi, due o più coppie elettrone-lacuna, ovvero si ha una generazione multipla di eccitoni (multiple exciton generation, MEG). Questa strada porta ad un innalzamento della fotocorrente (Isc).

L'effetto MEG è simile a quello della "ionizzazione per impatto" (*impact ionization*), che è l'inverso del processo Auger nel quale una di due coppie elettrone-lacuna ricombina per produrre una singola coppia elettrone-lacuna altamente energetica.

Nei semiconduttori bulk più noti, come il Si e il GaAs, la ionizzazione per impatto (II) è poco efficace perché fortemente in competizione con lo scattering elettrone-fonone.

In Si, ad esempio, l'efficienza della II è solo del 5% a $h\nu = 4.0 \text{ eV} = 3.6 E_g$ e del 25% a $h\nu = 4.8 \text{ eV} = 4.4 E_g$.

L'energia di soglia per il fenomeno II, cioè, è molto spostata verso il blu e impedisce a questi semiconduttori bulk di utilizzare questo fenomeno per aumentare l'efficienza.

La situazione cambia drasticamente nei semiconduttori QD. In questo caso il processo Auger inverso della moltiplicazione degli eccitoni è molto esaltato a causa del confinamento quantistico e dell'aumento dell'interazione colombiana elettrone-lacuna. Inoltre, il momento reticolare non deve essere conservato. Il fenomeno MEG è illustrato in Fig. 8.11.

Un fotone altamente energetico produce un elettrone caldo in banda di conduzione che rilassa in maniera radiativa su un livello inferiore della stessa banda.

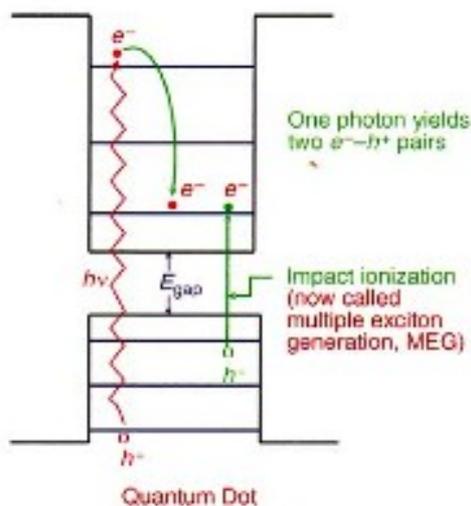


Figura 8.11. Moltiplicazione di coppie elettrone-lacuna (eccitoni) nei quantum dot per effetto di una coppia elettrone-lacuna altamente energetica. Nel caso illustrato si ha la duplicazione di una coppia elettrone-lacuna per effetto dell'assorbimento di un fotone altamente energetico.

Il fotone emesso in seguito a questo rilassamento promuove un secondo elettrone dalla VB alla CB, con il risultato che a partire da una coppia e-h altamente energetica si formano due coppie e-h con energia più bassa, e quindi con minore perdita di energia per termalizzazione.

Questo avviene a partire da un singolo fotone, e ciò significa che l'efficienza quantica QY è diventata uguale a 2.

Fenomeni MEG rilevanti sono stati ottenuti in nanocristalli di PbSe, PbS, CdSe. Con QD di PbSe di 3.9 nm di diametro ed energia $h\nu = 4.0 E_g$ sono stati ottenuti QY fino al 300%, con formazione quindi di tre eccitoni per fotone per ogni QD fotoeccitato. QY fino al 700% sono riportati anche in PbSe QD con energia di eccitazione $h\nu = 8.0 E_g$. La Fig. 8.12 riporta i risultati di QY ottenuti con QD di PbSe, PbS e PbTe in funzione del rapporto tra l'energia del fotone e la bandgap.

E' da precisare che, sebbene siano stati misurati QY fino al 300% per la formazione degli eccitoni nei QD, finora non sono stati misurati questi QY in termini di fotocorrente in una cella solare.

Questo risultato comporterebbe infatti la dissociazione degli eccitoni multipli, la separazione degli elettroni e delle lacune e la loro collezione in un circuito esterno. Calcoli termodinamici prevedono efficienze del 42% per QY=200% e del 43% per QY=300%.

Bibliografia

[

- [1] W. Shockley, H. Queisser, J. Appl. Phys. **32** (1961) 510-519.
- [2] M. Green “Solar Cells” Prentice-Hall, Englewood Cliffs N.J. (1982)
- [3] P. Würfel, Physica E **14** (2002) 18-26.
- [4] J. Minano, J. Opt. Soc. Am. A **3** (1986) 1345-1353.
- [5] P. Landsberg, G. Tonge, J. Appl. Phys. **51** (1980) R1-20.
- [6] H.J.Hovel “Semiconductors and semimetals Vol.11: Solar Cells” Academic Press, New York (1975)
- [7] MRS Bullettin vol.32 n.3 marzo 2007
- [8] A. De Vos, H. Pauwels, Appl. Phys. **25** (1981) 119-125.
- [9] M. Green, Prog. Photovolt. **9** (2001) 123-135.
- [10] A. Luque, A. Martí, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 5014-5017.

III- Generazione multipla di eccitoni in Nanocristalli di Silicio

Colloidal

Come più volte evidenziato, in una cella solare convenzionale, gran parte dell'energia assorbita dal Sole viene persa sotto forma di calore entro i primi picosecondi. Lo spettro solare è molto ampio, esso si estende dall' ultravioletto all'infra-rosso, e così la maggior parte dei fotoni solari assorbiti in un semiconduttore producono portatori "caldi" con energie significativamente superiori al limite di banda. Nei semiconduttori bulk questo eccesso di energia viene perso entro i primi picosecondi così i portatori si raffreddano fino al limite di banda, in gran parte a causa di diffusione ed emissione di fononi, diventando calore di scarto [1]. Il raffreddamento dei portatori è responsabile della maggior parte delle perdite di energia in una cella tradizionale; per esempio, in una cella a singola giunzione ideale, di silicio bulk, il 47% dell'energia incidente è perso in questo modo [2]. Una strategia per migliorare significativamente l'efficienza di una cella solare è quella di cercare modi in cui questa perdita di energia iniziale può essere prevenuta o ridotta, e l'energia che sarebbe altrimenti sprecata sotto forma di calore venga invece utilizzata per aumentare la potenza della cella. La ionizzazione da impatto è un processo mediante il quale tutta o in parte l'energia in eccesso dei portatori caldi va a generare ulteriori coppie elettrone-lacuna. (Si noti che questo richiede che l'energia in eccesso debba essere almeno pari al gap di banda, E_g). Questi portatori supplementari possono essere estratti dalla cella per migliorare la fotocorrente e così l'efficienza fotovoltaica complessiva. Tuttavia da tempo si è capito che la ionizzazione impatto nei semiconduttori bulk diventa un processo significativo solo per energie fotoniche molto maggiori di E_g [3-5], e quindi non migliora sensibilmente l'efficienza delle celle solari convenzionali. L'interesse per la ionizzazione da impatto è stata ripresa negli ultimi anni con l'introduzione di nanocristalli colloidal (NCs), cristalli semiconduttori di dimensioni sub-micron. Le dimensioni nano-scala dei NCs possono confinare la funzione d'onda di elettroni liberi e lacune in modo tale che le bande di conduzione e valenza diventino quantizzate in livelli energetici distinti, nel qual caso i nanocristalli vengono chiamati punti quantici (QD). Inoltre, la separazione tra i livelli di energia aumenta al diminuire della dimensione dei QD e può diventare maggiore dell'energia fononica; in questo caso, il raffreddamento per emissione fononica deriverà da un processo multi-fononico che, essendo molto meno probabile provocherebbe un raffreddamento rallentato del portatore di carica, tale fenomeno, chiamato *phonon-bottleneck* dovrebbe migliorare l'efficienza della MEG [6]. Tuttavia, un lavoro successivo suggerisce che ad alte energie relative alla generazione eccitonica multipla (MEG) la discretizzazione indotta dal confinamento non è importante [7], e quindi non è la base per il raffreddamento rallentato. La prima dimostrazione di ionizzazione da impatto in QDs, che divenne nota come MEG o carrier multiplication (CM), è stata segnalata nel 2004 [8]. Un numero significativo di ulteriori studi di MEG, sia sperimentali che teorici, sono stati intrapresi nel decennio successivo. In questo capitolo, dopo una panoramica sui nanocristalli, gli eccitoni ed il confinamento quantistico, saranno discusse le tecniche sperimentali utilizzate per misurare la MEG; saranno inoltre esposti dettagliatamente i risultati degli studi sperimentali sulla MEG in NCs di Si colloidal.

9. Nanocristalli e confinamento quantistico

Si definiscono nanocristalli (NCs) particelle cristalline che possono essere metalliche, di materiale semiconduttore o a multicomponenti, delle dimensioni nanoscopiche, caratterizzate dalla stessa struttura cristallina del corrispondente bulk, che contengono approssimativamente dai 100 fino ai 10000 atomi[9].

Quando una o più dimensioni del nanocristallo sono comparabili con la lunghezza d'onda di de Broglie, il moto in quella direzione è quantizzato e si parla di confinamento quantico.

Se il moto è confinato in una sola direzione, la struttura è chiamata *quantum well*. Gli elettroni si muovono liberamente in due direzioni, mentre il loro moto è quantizzato nella terza. Se il moto è confinato in due direzioni, si parla di *quantum rod*. Il moto è libero in una direzione, quantizzato nelle altre due. Infine, se il moto è confinato, e di conseguenza quantizzato, in tutte e tre le direzioni, la struttura è chiamata *quantum dot* (QD).

Il confinamento quantico provoca due sostanziali modifiche alla struttura elettronica dei semiconduttori nanocristallini rispetto ai corrispondenti semiconduttori bulk: la discretizzazione dei livelli energetici in prossimità degli estremi delle bande e l'aumento del gap di energia fra la banda di valenza e quella di conduzione al diminuire delle dimensioni del quantum dot.

Infatti nei nanocristalli QDs, a causa del confinamento di carica, si formano livelli energetici di tipo atomico. Quindi è possibile modificare le loro proprietà ottiche ed elettroniche usando non solo le caratteristiche intrinseche del materiale, ma anche modificandone le dimensioni.

In particolare riveste grande interesse nel campo scientifico la dipendenza dell'energy gap dei quantum dots dalle loro dimensioni [19].

In generale, tutti i solidi di dimensioni nanometriche, possono essere descritti come intermedi tra i solidi macroscopici ("bulk") e i sistemi atomici. Questo fatto può essere ben compreso analizzando la Figura 9.1, che mette a confronto i rispettivi diagrammi energetici. Si osserva come, al diminuire delle dimensioni, il "continuo" delle bande dei solidi macroscopici venga modificato dalla comparsa di livelli energetici discreti e da un allargamento del gap energetico proibito.

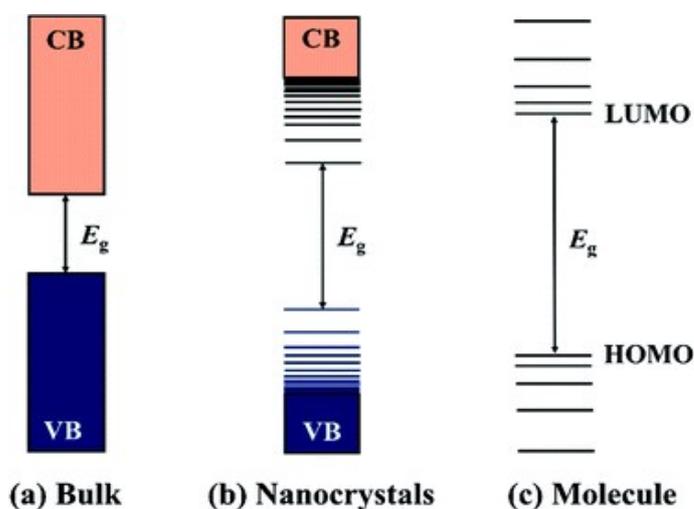


Fig. 9.1 Confronto dei diagrammi di energia di semiconduttori bulk, nanocristalli e molecole [J.Chang, E. R. Waclawik, Colloidal semiconductor nanocrystals: controlled synthesis and surface chemistry in organic media, Royal society of Chemistry, 2014]

10. Dinamiche di rilassamento intrabanda di eccitoni fotogenerati e processo di MEG – Generazione multipla di eccitoni

Se l'assorbimento di un fotone avviene in un semiconduttore di dimensioni nanocristalline, la coppia elettrone-lacuna fotogenerata è fortemente legata per interazione coulombiana e viene detta *eccitone*.

Quando l'energia del fotone assorbito nel quantum dot è maggiore dell'energy gap, si crea un eccitone con un "eccesso di energia".

Questa quantità di energia "in eccesso" può essere dissipata sotto forma di calore attraverso interazioni elettrone-fonone o processi Auger oppure può creare una seconda coppia elettrone - lacuna, se l'energia in eccesso è almeno equivalente alla band gap. [A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, and J. C. Johnson, *Semiconductor Quantum Dots and Quantum Dot Arrays and Applications of Multiple Exciton Generation to Third-Generation Photovoltaic Solar Cells*, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6873–6890]

Nei semiconduttori bulk la dissipazione di questa energia sotto forma di calore avviene in pochi picosecondi se la densità dei portatori di carica fotogenerati è minore di circa $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ mediante un processo denominato "hot phonon bottleneck". [Rosenwaks, Y.; Hanna, M. C.; Levi, D. H.; Szymyd, D. M.; Ahrenkiel, R. K.; Nozik, A. J. *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 14675. *Chem.* **1990**, 41, 477]

I quantum dot presentano uno spettro quantizzato con spaziature che vanno dai 50 ai 200 meV, molto maggiori delle energie dei fononi ~ 2 meV per i fononi acustici, ~ 20 meV per i fononi ottici. Pertanto ci si aspetterebbe un rilassamento più lento perché occorre che avvenga emissione multifononica, e il fenomeno è chiamato semplicemente "*phonon-bottleneck*".

[Nozik, A. J.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R.; Williams, F. In *Advances in Chemistry*; Wrighton, M., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1980; Vol. 184]

L'osservazione sperimentale di dinamiche di rilassamento veloci suggerisce invece che il processo è dominato da meccanismi non fononici. Per quanto riguarda gli elettroni, si verifica il trasferimento dell'energia in eccesso verso una lacuna che poi compie un rilassamento veloce attraverso il proprio denso spettro di stati. Questo processo si basa sulle interazioni intrinseche di tipo Auger ed è significativamente più veloce dell'emissione multifononica. Per quanto riguarda le lacune, l'emissione di fononi da parte delle buche può fornire un meccanismo efficiente per la dissipazione di energia.

Le dinamiche ultraveloci delle popolazioni eccitate osservate sperimentalmente per gli stati di elettrone e lacuna nei quantum dot indicano che, nonostante la larga separazione tra gli stati elettronici, il rilassamento in regime di confinamento forte non è significativamente più lento di quello dei materiali bulk.

Nei semiconduttori bulk, la divisione di questa energia cinetica tra gli elettroni e le lacune è determinata dalle loro masse efficaci, con il portatore che ha massa efficace minore che riceve più energia in eccesso [42]

$$\text{Così,} \quad \Delta E_e = (h\nu - E_g) [1 + m^*_e / m^*_h]^{-1} \quad (14.1)$$

$$\Delta E_h = (h\nu - E_g) - \Delta E_e \quad (14.2)$$

dove E_e è la differenza di energia tra la banda di conduzione e l'energia iniziale dell'elettrone fotogenerato, E_h è la differenza di energia tra la banda di valenza e la lacuna fotogenerata (vedi fig.14. 1)

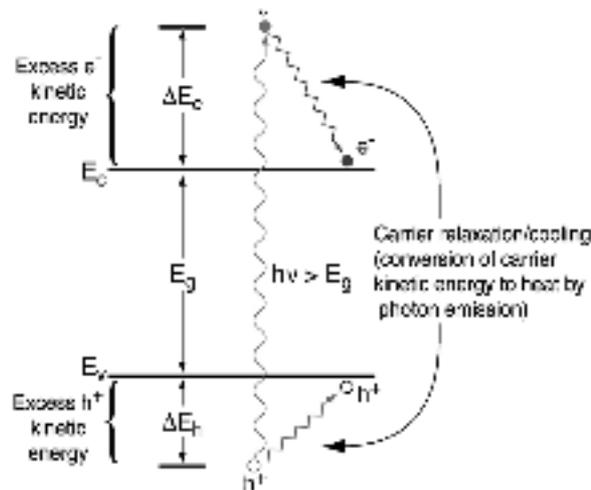


Fig. 14.1 Dinamiche di rilassamento /raffreddamento dei portatori caldi nei semiconduttori [69]

Tuttavia, in QD, la distribuzione di energia in eccesso viene determinata dalla struttura quantizzata del livello di energia nei QD e le regole di selezione associate per le transizioni ottiche tra i livelli della lacuna e degli elettroni [43]

Ci sono due modi fondamentali per utilizzare portatori caldi o eccitoni per migliorare l'efficienza della conversione fotone.

Un modo produce un maggiore fotovoltaaggio, e l'altro modo produce una maggiore fotocorrente .

Il primo richiede che i portatori siano estratti dal fotoconvertitore prima del raffreddamento [44,45], mentre il secondo richiede che i portatori caldi energetici per produrre di una seconda (o più) coppia elettrone-lacuna attraverso MEG - un processo che è l'inverso di un processo Auger nel quale due coppie elettrone-lacuna si ricombinano per produrre una singola coppia elettrone-lacuna altamente energetica.

Per raggiungere il primo, i tassi di separazione del portatore fotogenerato, il trasporto e il trasferimento interfacciale attraverso l'interfaccia il semiconduttore devono essere simultaneamente veloci rispetto al tasso di raffreddamento del portatore [45,52,53,54].

Mentre il secondo metodo richiede che il tasso di moltiplicazione di eccitoni sia maggiore del tasso di raffreddamento del portatore e agevoli i processi Auger.

Elettroni caldi e lacune calde generalmente si raffreddano con differenti velocità perché generalmente hanno diverse masse efficaci, per la maggior parte dei semiconduttori inorganici più gli elettroni hanno masse efficaci che sono significativamente più leggere delle lacune e conseguentemente si raffreddano più lentamente.

Un altro fattore importante è che le velocità di raffreddamento dei portatori caldi dipendono dalla densità dei portatori fotogenerati (cioè, dall'intensità della luce assorbita) [55-57].

Qui, la maggior parte degli effetti dinamici di cui parleremo sono dominati da elettroni piuttosto che da lacune; quindi, limiteremo la nostra successiva discussione principalmente alla dinamica di rilassamento degli elettroni fotogenerati. Infine, negli ultimi anni è stato supposto [45,52,53,58-61] e sperimentalmente verificato in alcuni casi [42, 62-64], che le dinamiche di rilassamento dei portatori fotogenerati possono essere sensibilmente influenzate da effetti di quantizzazione nei semiconduttori (per esempio, nel settore dei semiconduttori pozzi quantici (QW), quantumfili, QD, superreticoli, e nanostrutture).

Cioè, quando i portatori nel semiconduttore sono confinati per mezzo di barriere di potenziale in regioni di spazio che sono più piccoli o comparabile a loro lunghezza d'onda de Broglie o al raggio Bohr di eccitoni nei semiconduttori bulk, le dinamiche di rilassamento possono essere pesantemente alterate; specificamente la velocità di raffreddamento di un portatore caldo, può essere drasticamente ridotta, e la velocità di produzione di eccitoni multipli per ogni fotone potrebbe diventare competitiva con la velocità di raffreddamento del portatore [42] (vedi fig. 14.2).

Nei QDs, la velocità dei processi Auger, compreso il processo Auger inverso ovvero la MEG, può essere notevolmente migliorata a causa del confinamento della carica e il conseguente aumento dell'interazione di Coulomb fra elettrone e lacuna [65,66].

Questo tasso ultraveloce di MEG è molto più veloce della velocità di raffreddamento dell'eccitone caldo prodotto da interazioni elettrone-fononi, e quindi la MEG può diventare efficiente.

Inoltre, il momento cristallino non deve essere conservato; così l'energia fotonica di soglia per il processo di generazione di due coppie elettrone-lacuna per fotone può avvicinarsi a valori a partire da due volte l'energia di soglia per assorbimento (il minimo assoluto di soddisfare la conservazione dell'energia). Nei QDs semiconduttori, le coppie elettrone-lacuna diventano legate a causa del confinamento quantico ed esistono quindi come eccitoni piuttosto che come portatori di carica liberi.

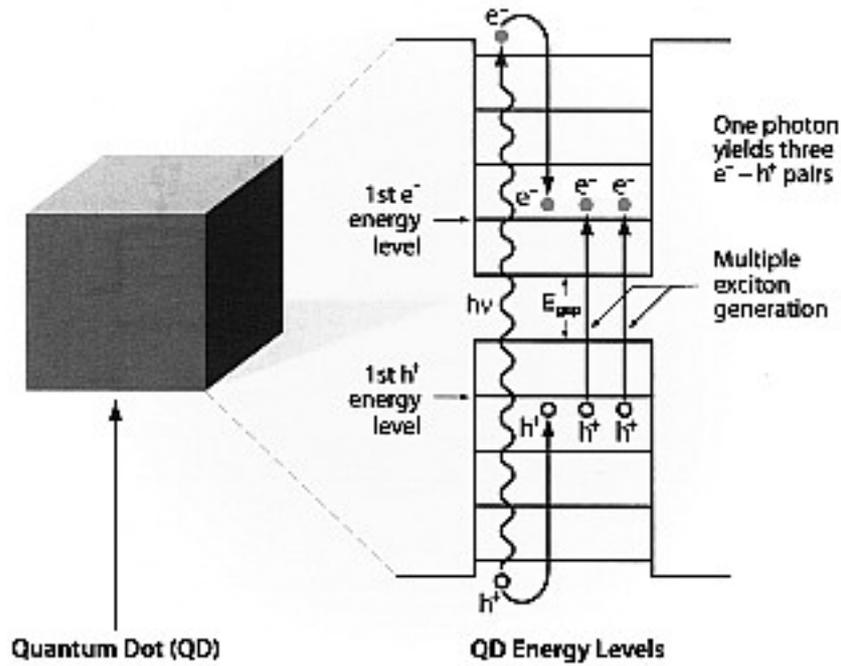


Fig. 14.2 Incremento dell'efficienza PV in celle solari a QD causata da MEG (effetto Auger inverso) [69]

Considerazioni energetiche.

Il fenomeno della MEG può verificarsi solo se l'energia del fotone è superiore ad un valore di soglia, $h\nu_{th}$. Sopra questa energia, almeno uno dei portatori di carica creati dall'assorbimento di un fotone ha energia sufficiente a promuovere un altro elettrone attraverso il gap di banda, creando in tal modo un secondo eccitone. L'efficienza di questo processo determina la *resa quantica* (QY) ad una particolare energia fotonica, definita come il numero medio di eccitoni creati in un QD per ogni fotone assorbito; $QY > 100\%$ indica l'insorgenza di MEG. La MEG è caratterizzata misurando QY come funzione dell'energia del fotone normalizzata rispetto a E_g ; questo rapporto è generalmente ben descritto da una soglia, $h\nu_{th}$, e un aumento lineare del gradiente η al di sopra di questa soglia.

Beard e al. [67] hanno dimostrato che l'efficienza complessiva del processo MEG può essere correlata fenomenologicamente alla soglia di energia del fotone dalla relazione:

$$h\nu_{th} = E_g + E_g/\eta \quad (14.3)$$

Questa relazione implica che riducendo l'energia di soglia del processo MEG aumenta anche η .

Inoltre Beard e al. [67] (in seguito ai lavori di Ridley [68]) parametrizzò la concorrenza tra le possibili vie di rilassamento di un singolo eccitone caldo con la relazione:

$$k_{EHPM} = k_{cool} P [(h\nu - h\nu_{th}) / h\nu_{th}]^s \quad (14.4)$$

dove k_{EHPM} è il tasso di raffreddamento nella formazione multipla di coppie elettrone-lacuna (EHPM) per singolo fotone assorbito, vale a dire la MEG nei QDs e l'II nei semiconduttori Bulk, k_{cool} è il tasso di raffreddamento a causa della dissipazione di energia, l'esponente s può variare tra 2 e 5, e P è il parametro di soglia che determina se l'insorgenza MEG è pesante ($P \gg 1$) o lieve ($P < 1$).

L'efficienza può quindi essere definita sulla base di P :

$$\eta' = P / (1 + P) \quad (14.5)$$

che mette la parametrizzazione di una soglia di energia per ogni evento aggiuntivo di generazione di coppie E-H multiple:

$$h\nu_{th}^{(m)} = E_g (1 + m / \eta') \quad (14.6)$$

dove m è il numero massimo di eventi possibili.

Attraverso equazioni (14.4) – (14.6) l'insorgenza di MEG e l'efficienza possono essere modellati per i diversi livelli di concorrenza tra EHPM e raffreddamento del portatore.

15.MEG in QD di Silicio

Di seguito riporterò i rendimenti della MEG in nanocristalli di Si colloidale, riportando dati ottenuti utilizzando la spettroscopia di assorbimento transiente ultraveloce . Tali dati sono stati riportati in un articolo di Nano letters del 2007.

L'importanza di questo articolo consiste nel fatto che, anche se il fenomeno della MEG era stato precedentemente riportato in nanocristalli semiconduttori di PbSe , PBS, PbTe , CdSe , e InAs , esso rappresenta il primo rapporto di MEG all'interno di NCs semiconduttori a gap indiretta .

Inoltre la MEG si riscontra in nanocristalli di Silicio relativamente grandi (diametro pari a circa il doppio del raggio di Bohr) tali che l'energia di confinamento non è abbastanza grande da produrre una grande blue-shift della banda proibita (solo 80 meV) , ma l'interazione coulombiana è sufficientemente da produrre MEG efficiente . L' energia fotonica di soglia per la MEG in nanocristalli di Silicio di 9,5 nm di diametro (gap di banda effettiva $\equiv E_g = 1,20 \text{ eV}$) risulterà $(2.4 \pm 0.1)E_g$,

e la resa quantica di produzione di un eccitone (QY) di (2.6 ± 0.2) eccitoni , per fotone assorbito a $3.4 E_g$, mentre sappiamo che , per Si bulk , la soglia perchè si verifichi il fenomeno della ionizzazione da impatto è $\sim 3.5 E_g$ e la QY aumenta solo a $\sim 1,4$ a $4.5 E_g$ e poiché ci sono molto pochi fotoni solari con energia maggiore a $3.5E_g$, la ionizzazione da impatto nel Si bulk non è un approccio utile per migliorare l'efficienza fotovoltaica. La MEG altamente efficiente in nanocristalli di Si a energie fotoniche basse nella regione del visibile ha invece il potenziale per aumentare l'efficienza di conversione di potenza a celle fotovoltaiche a base di silicio verso un limite termodinamico di $\sim 44\%$ all'intensità solare standard di AM1.5.

La prima dimostrazione [22] di MEG in nanocristalli di Si utilizzò QDs colloidali con un diametro di 9,5 nm e $E_g = 1.2 \text{ eV}$. Tale studio riportò una $h\nu_{th} = 2.4 E_g$ e una resa quantica QY di 2.6 per un'energia fotonica di pompa di $3,4 E_g$, che corrisponde $\eta = 1.6$.

Il raggio eccitonico di Bohr per il Si è 4,9 nm , che è solo leggermente più grande della metà dei NCs di Si di diametro 9,5 nm studiati qui. Quindi il regime di confinamento quantico di questi nanocristalli è inquadrabile fra il forte e l'intermedio nonostante la mancanza di un'ampia blue-shift dello spettro riscontrata durante tale studio. I risultati ottenuti dimostrarono che in QDs di Silicio non è necessario un confinamento quantico molto forte per ottenere MEG efficiente.

Al contrario basta discostarsi di poco dal valore della band gap del cristallo bulk per ottenere MEG efficiente senza incorrere quindi in larga blue-shift . Infatti, nanocristalli di 9,5 nm di diametro , con una band gap di 1,20 eV (solo 80 meV più larga di quella del Si bulk) mostrano MEG efficiente e questa band gap è vicina alla band gap NC ottimale (0,9-1,1 eV) per la massima efficienza PV possibile del 42%, utilizzando celle con MEG cedendo solo 2 eccitoni per fotone ad una soglia di $2 E_g$.

Strumentazione utilizzata per la misurazione della QY :

La prima difficoltà nella misurazione della QY risiede nella tempistica del processo della MEG. Mentre eccitoni singoli, in QDs, hanno tempi di vita dell'ordine 10-100 ns, i multi-eccitoni possono subire una rapida ricombinazione Auger e di conseguenza hanno una durata dell'ordine di 10-100 ps. (Il processo di ricombinazione Auger è limitato a specie contenenti più di due portatori di carica poiché un portatore di carica aggiuntivo è tenuto ad accettare l'energia liberata dalla ricombinazione).

La QY deve dunque essere misurata prima che gli eccitoni creati dalla MEG possano subire questa rapida ricombinazione, è quindi richiesto l'uso di tecniche ultraveloci.

La seconda problematica da affrontare è l'obbligo di utilizzare fluenze di eccitazione basse. I multi-eccitoni possono formarsi anche quando un singolo QD viene eccitato successivamente da due o più fotoni nei limiti dei tempi di vita di un singolo eccitone. Per evitare che si formino multi-eccitoni in questo modo, bisogna utilizzare fluenze di eccitazione molto basse in modo tale che il numero medio di fotoni assorbiti per QD per impulso di eccitazione sia molto inferiore all'unità.

Sono di conseguenza necessarie tecniche di rilevamento sensibili per rilevare i deboli segnali derivanti da tale bassa eccitazione. Fortunatamente, ci sono una serie di tecniche spettroscopiche disponibili che combinano la sensibilità necessaria e tempo di risoluzione ultraveloce quali ad esempio l'assorbimento transiente ultraveloce al femtosecondo (TA) e la fotoluminescenza (PL).

Nella ricerca effettuata si sondano le dinamiche delle popolazioni eccitoniche mediante i cambiamenti di assorbimento intrabanda fotoindotti (PA), poiché il mantenimento della struttura a banda indiretta del Silicio bulk anche nei NCs studiati produce un assorbimento lineare estremamente debole, per questo motivo non si può sondare facilmente un bleaching indotto dallo state-filling. La spettroscopia di assorbimento transiente, anche detta *pump and probe*, permette di osservare la dinamica dei processi di assorbimento. Il campione viene sottoposto ad eccitazione risonante da un impulso detto *pump*, di durata breve rispetto ai tempi di vita dei livelli del materiale. L'evoluzione dinamica dell'assorbimento del campione inseguito all'eccitazione è ricostruita misurando la variazione temporale della assorbanza di un impulso di sonda, detto *probe*.

In un articolo su Nature Photonics, Tuan Trinh et al. [71] mostrano non solo che il processo di moltiplicazione EHP in celle solari basate su QD silicio può essere molto efficace, ma anche che il processo si differenzia sostanzialmente dalle precedenti ipotesi per strutture solide a QD.

In QD isolati in soluzioni colloidali, l'assorbimento di un fotone provoca la creazione di più eccitoni nello stesso quantum dot che assorbe il fotone e inizialmente questo processo è stato implicitamente assunto anche in QD accoppiati. Tuttavia, i risultati e le analisi di Trinh et al. indicano che, durante i loro esperimenti, due eccitoni multipli per fotone assorbito sono creati quasi istantaneamente in due QD distinti strettamente accoppiati (Fig. 15.1).

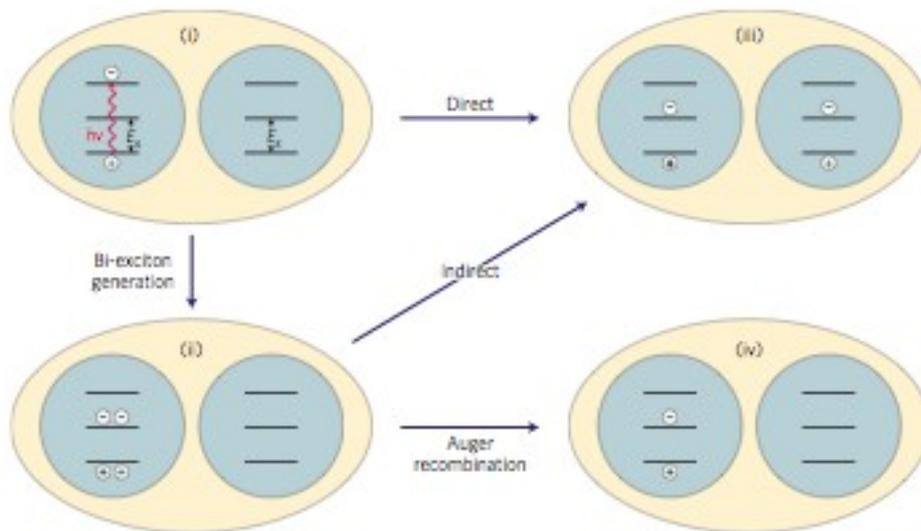


Fig 15.[71]

Nella figura sono rappresentati i due meccanismi proposti per la generazione multipla di eccitoni in QD solidi, mediante due QD elettronicamente accoppiati.

Le linee in ogni diagramma rappresentano i livelli elettronici del QD: la riga inferiore è lo stato fondamentale, la linea mediana è il primo stato eccitato (la differenza tra questo e lo stato fondamentale è la 'bandgap' di energia del QD); e la linea superiore rappresenta uno stato eccitato a due volte l'energia di bandgap. Nella figura (i), la coppia di QD non eccitati assorbe un fotone di energia $2E_g$ e crea un unico eccitone eccitato con energia $2E_g$. Nella figura (ii), il singolo eccitone eccitato crea due eccitoni allo stato fondamentale - "un bi-eccitone ground-state" - nella stesso QD che assorbe il fotone.

Il bieccitone può o subire una veloce ricombinazione (50-100 ps) per via del processo Auger (50-100 ps), come rappresentato nel diagramma (iv), oppure può dividersi in due singoli eccitoni, uno in ciascuno dei due QDs, producendo il caso rappresentato nel diagramma (iii). Questo processo, che porta alla formazione di due eccitoni in due QD diversi in due fasi, viene indicato come 'indiretto'.

IL percorso riportato da Trinh et al. È, invece, 'diretto'. Esso ha prodotto la situazione rappresentata dallo schema (iii), tramite la generazione, essenzialmente istantanea, di due singoli eccitoni in due QDs separati, partendo dall' iniziale eccitone eccitato di $2E_g$ di energia in un singolo QD (i).

I risultati di Trinh et al. sono importanti per diverse ragioni.

In primo luogo, l'efficienza quantica riferito del processo di moltiplicazione EHP è molto alta - vicino al valore ideale del 100%.

Inoltre l'energia del fotone di soglia riportato per la moltiplicazione EHP, cioè $2.1E_g$, è vicino al valore ottimale del doppio del bandgap dell'assorbitore di luce (E_g).

Trinh et al. hanno usato tecniche di deposizione al plasma per creare QDs di silicio in una matrice di SiO_2 , ottenendo distanze di separazione di circa 1 nm.

Essi hanno determinato l'efficienza quantica per fotone assorbito misurando accuratamente l'assorbimento transiente fotoindotto del film di QD, e hanno usato misure "time-resolved" di tempi ricombinazione di EHP per arrivare a concludere che eccitoni multipli sono stati effettivamente creati in QD separati.

Le ultime misurazioni non hanno mostrato la ricombinazione veloce previsto per multi-eccitoni nei medesimi QD, ma piuttosto sono stati quelli tipici di eccitoni singoli esistenti in QD separati.

I risultati ottenuti suggeriscono che gli eccitoni creati in celle solari a QD di silicio possono essere efficientemente raccolti, in quanto i tempi di vita degli *eccitoni separati* sono almeno 100 volte più lunghi dei multi-eccitoni esistenti nel stesso QD. I risultati danno anche un importante sostegno per le prospettive future di raggiungere maggiore efficienza e minori costi per unità di area, che sarà il segno distintivo di prossima generazione di celle solari.

Bibliografia

1. Beard, M.C.; Ellingson, R.J. Multiple exciton generation in semiconductor nanocrystals: Toward efficient solar energy conversion. *Laser Photonics Rev.* **2008**, *2*, 377–399.
2. Shockley, W.; Queisser, H.J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
3. Shah, J. Hot-electrons and phonons under high-intensity photo-excitation of semiconductors. *Solid State Electron.* **1978**, *21*, 43–50.
4. Christensen, O. Quantum efficiency of internal photoelectric effect in silicon and germanium. *J. Appl. Phys.* **1976**, *47*, 689–695.
5. Geist, J.; Gardner, J.L.; Wilkinson, F.J. Surface-field-induced feature in the quantum yield of silicon near 3.5 eV. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 1262–1267.
6. Nozik, A.J. Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 193–231.
7. Cho, B.; Peters, W.K.; Hill, R.J.; Courtney, T.L.; Jonas, D.M. Bulklike hot carrier dynamics in lead sulfide quantum dots. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2498–2505.
8. Schaller, R.D.; Klimov, V.I. High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: Implications for solar energy conversion. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 186601:1–186601:4.
9. Victor I. Klimov. Spectral and Dynamical Properties of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2007**, *58*, 635.
10. C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystal lites. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8706.
11. X.G. Peng, L. Manna, W.D. Yang, J. Wickham, E. Scher, et al. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature*, **2000**, *404*, 59.
12. L. Manna, E.C. Scher, A.P. Alivisatos. Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12700.
13. H. Kim, M. Achermann, J.A. Hollingsworth, V.I. Klimov. Synthesis and characterization of Co/CdSe core/shell nanocomposites: bifunctional magneto-optical nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 544.
14. P. Kim, J. Zhang, C. M. Lieber. Charge density Wave Formation in Nanocrystals. *Solid State Physics*, **2001**, *55*, 120.
15. M.A. Kastner. The single-electron transistor. *Rev. Mod. Phys.*, **1992**, *64*, 849.
16. R. C. Ashoori. Electrons in artificial atoms. *Nature*, **1996**, *379*, 413.
17. C. W. Beenakker, H. van Houten. Quantum transport in semiconductor nanostructures. *Solid State Physics*, **1991**, eds. H. Ehrenreich and D. Turnbull, Academic Press, Boston.
18. A.P. Alivisatos. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Scienze*, **1996**, *271*, 9333.
19. S. Baskoutas, A. F. Terzisa. Size-dependent band gap of colloidal quantum dots. *Journal of Applied Physics*, **2006**, *99*.
20. D. V. Talapin, J.S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko. Prospects of Colloidal Nanocrystals for

Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 389-458.

21. Alivisatos, A. P. *Endeavour* **1997**, 21, 56
22. Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7194.
23. Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 3655.
24. Malko, A. V.; Mikhailovsky, A. A.; Petruska, M. A.; Klimov, V. I. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5250.
25. Vargas, J. M.; Socolovsky, L. M.; Zanchet, D. *Nanotechnology* **2005**, 16, S285
26. Li, L.; Hu, J.; Yang, W.; Alivisatos, A. P. *Nanoletters* **2001**, 1, 349
27. Nakamura, S. *Science* **1998**, 281, 956.
28. Paggel, J. J.; Miller, T.; Chiang, T. C. *Science* **1999**, 283, 1709.
29. Luh, D. A.; Paggel, J. J.; Miller, T.; Chiang, T. C. *Science* **2001**, 292, 1131
30. Klein, D. L.; Roth, R.; Lim, A.; Alivisatos, A. P.; McEuen, P. L. *Nature* **1997**, 389, 699
31. Wang, X.; Liu, Y.; Xu, C.; Zhang, J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 9422
32. Cui, J. B.; Burghard, M.; Kern, K.; *Nanoletters* **2002**, 2, 117
33. Yu, H.; Li, J.; Loomis, R.; Gibbons, P. C.; Wang, L. W.; Bhoro, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16168
34. Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*; Saunders College: Philadelphia, 1976
35. Alivisatos, A. P.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13226
36. El-Sayed, M. A. *Accounts of Chemical Research*, **2001**, 34(4), 2574
37. Tolbert, S.; Alivisatos, A. P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, 46, 595.
38. R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, and A. L. Efros, *Nano Lett.*, 5 (**2005**) 865-31
39. W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, 32 (**1961**) 510.
40. R. T. Ross, *J. Chem. Phys.*, 45 (**1966**) 1.
41. R. T. Ross, *J. Chem. Phys.*, 46 (**1967**) 4590
42. A. J. Nozik, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 52 (**2001**) 193.
43. R. J. Ellingson, J. L. Blackburn, P. Yu, G. Rumbles, O. I. Micic and A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B*, 106 (**2002**) 7758.
44. R. T. Ross and A. J. Nozik, *J. Appl. Phys.*, 53 (**1982**) 3813.
45. D. S. Boudreaux and F. Williams, A. J. Nozik, *J. Appl. Phys.*, 51 (**1980**) 2158.
46. P. T. Landsberg, H. Nussbaumer, G. Willeke, *J. Appl. Phys.*, 74 (**1993**) 1451.
47. S. Kolodinski, J. H. Werner, T. Wittchen, H. J. Queisser, *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993) 2405.
48. M. A. Green, *Third Generation Photovoltaics*, Bridge Printery, Sydney, **2001**
49. A. J. Nozik, *Physica E*, 14 (**2002**) 115.
50. R. Schaller, V. Klimov, *Phys. Rev. Lett.*, 92 (**2004**) 186601
51. A. Luque, A. Marti, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (**1997**) 5014.

52. F.E. Williams and A.J. Nozik, *Nature*, 311 (1984) 21.
53. A.J. Nozik, D.S. Boudreaux, R.R. Chance, F. Williams, Charge Transfer at Illuminated Semiconductor-Electrolyte Interfaces, in: *M. Wrighton (Ed.) Advances in Chemistry*, vol 184, ACS, New York, 1980, p. 162.
54. A.J. Nozik, *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A*, A295 (1980) 453.
55. W.S. Pelouch, R.J. Ellingson, P.E. Powers, C.L. Tang, D.M. Szymyd, A.J. Nozik, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 1450.
56. W.S. Pelouch, R.J. Ellingson, P.E. Powers, C.L. Tang, D.M. Szymyd, A.J. Nozik, *Semicond. Sci. Technol.*, 7 (1992) B337. 13
57. Y. Rosenwaks, M.C. Hanna, D.H. Levi, D.M. Szymyd, R.K. Ahrenkiel, A.J. Nozik, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 14675.
58. F. Williams, A.J. Nozik, *Nature*, 271 (1978) 137.
59. H. Benisty, C.M. Sotomayor-Torres, C. Weisbuch, *Phys. Rev. B*, 44 (1991) 10945.
60. U. Bockelmann, G. Bastard, *Phys. Rev. B*, 42 (1990) 8947.
61. H. Benisty, *Phys. Rev. B*, 51 (1995) 13281
62. J.L. Blackburn, R.J. Ellingson, O.I. Micic, A.J. Nozik, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 102.
63. R.J. Ellingson, J.L. Blackburn, J.M. Nedeljkovic, G. Rumbles, M. Jones, H. Fu, A.J. Nozik, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 075308.
64. P. Guyot-Sionnest, B. Wehrenberg, D. Yu, *J. Chem. Phys.*, 123 (2005) 074709
65. Shabaev, A.; Efros, A. L.; Nozik, A. J. *Nano Lett.* 2006, 6, 2856.
66. Ellingson, R. J.; Beard, M. C.; Johnson, J. C.; Yu, P.; Micic, O.; Nozik, A. J.; Shabaev, A.; Efros, A. L. *Nano Lett.* 2005, 5, 865.
67. Beard, M.C.; Midgett, A.G.; Hanna, M.C.; Luther, J.M.; Hughes, B.K.; Nozik, A.J. Comparing multiple exciton generation in quantum dots to impact ionization in bulk semiconductors: Implications for enhancement of solar energy conversion. *Nano Lett.* 2010, 10, 3019–3027.
68. Ridley, B.K. *Quantum Processes in Semiconductors*, 2nd ed.; Clarendon Press/Oxford University Press: Oxford, UK; New York, NY, USA, 1988.
69. A.J. Nozik, *Quantum Structured Solar Cells Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion*, T. Soga, Chapter 15, 2006
71. Trinh, M.T. et al. *Nature Photon.* 6, 316-321 (2012)

Conclusioni

I limiti dell'efficienza delle celle solari a singola giunzione hanno messo in risalto la necessità di sviluppare una tecnologia che permetta di ottenere celle solari con efficienze elevate con costi ridotti .

Come abbiamo visto, nel corso degli anni si sono sviluppate tre generazioni di tecnologia fotovoltaica . La sfida dei dispositivi di terza generazione consiste nel migliorare l'efficienza della cella fotovoltaica. Abbiamo visto che questo obiettivo può essere raggiunto utilizzando diversi approcci : confinamento quantico da parte di nanostrutture, multigiunzioni, ed infine, un approccio che ha creato molto interesse recente è la generazione multipla di eccitoni (MEG). Con tale processo si mira ad avere la generazione di più di una coppia elettrone-lacuna con un solo fotone. In una cella solare tradizionale viene generato solitamente una coppia elettrone-lacuna per ogni fotone che la colpisce. L'elettrone, accelerato dalla presenza di un campo elettrico interno a sua volta genera la corrente che viene incanalata nella rete elettrica . Nel processo viene prodotta anche dell'energia in eccesso che si disperde sotto forma di calore.

La MEG (generazione di eccitoni multipli) , permette di trasferire l'energia in eccesso a un altro elettrone , generando ulteriore corrente e rendendo quindi la cella più efficiente. Gli scienziati hanno dimostrato che questo potenziamento si può mettere in atto utilizzando nanocristalli di particolari semiconduttori , e in particolare abbiamo dato risalto agli studi effettuati sui nanocristalli di silicio colloidali.

Lo studio di nanocristalli di silicio ha evidenziato che sul lato pratico, l'assenza della necessità di un confinamento molto forte con un conseguente grande blu-shift della band gap significa che, per Si NCs, la gap di banda in cui la MEG può diventare efficiente si trova vicino al gap di banda dei cristalli bulk.

I dati attestano che per NC di 9,5 nm di diametro otteniamo una band gap di 1,20 eV (solo 80 meV più grandi di quello del Si bulk), e che questa band gap è vicina al valore ottimale per la massima efficienza possibile del 42% .Tuttavia, anche se queste misurazioni mostrano che la MEG nei QDs porta ad una migliore conversione dell' energia rispetto alla ionizzazione da impatto nei semiconduttori bulk , il miglioramento al momento non è stato ancora utilizzato nella realizzazione di una cella solare.

Un ulteriore miglioramento dell'efficienza della MEG può essere realizzato dall'ingegnerizzazione delle dinamiche eccitoniche in QDs mediante il controllo della loro dimensione, la forma e la composizione. In particolare, sopprimendo i canali di rilassamento degli eccitoni caldi che competono con la MEG, migliorerà in modo significativo la sua efficienza.

È infatti necessario bloccare un eventuale processo Auger che risulta essere competitivo rispetto alla MEG e consentire un raffreddamento veloce di elettroni.

Il processo di raffreddamento Auger implica il trasferimento dell'energia dell'elettrone in eccesso verso una lacuna, che poi si raffredda rapidamente a causa della sua massa effettiva superiore e dei livelli di energia ravvicinati.

Risultati riportati recentemente mostrano che i tempi di vita degli “eccitoni separati” sono almeno 100 volte più lunghi dei multi-eccitoni esistenti nel stesso QD [71].

Tali risultati danno un importante impulso alle prospettive future di raggiungere maggiore efficienza e minori costi per unità di area.

