Alma Mater Studiorum · Università di Bologna

Scuola di Scienze Corso di Laurea in Fisica

Studio di celle fotovoltaiche di terza generazione: Celle Tandem

Relatore: Prof.ssa Daniela Cavalcoli Presentata da: Clarissa Albertazzi

Sessione I Anno Accademico 2014/2015

Non occorre sapere tutto prima di poter sapere qualcosa. John D. Barrow

Sommario

Il fotovoltaico (FV) costituisce il modo più diretto di conversione dell'energia solare in energia elettrica e si basa sull'effetto osservato da Becquerel nel 1839. Si può affermare che tale effetto è rimasto una curiosità di laboratorio dalla metà del XIX secolo fino al 1954, quando la prima cella solare in silicio con un'efficienza di conversione del 6% fu costruita ai Laboratori Bell. Da allora la ricerca in questo settore ha sperimentato una crescita costante ed oggi si può contare su tecnologie mature, in grado di sviluppare alte prestazioni in via di ulteriore miglioramento. Le celle tandem costituiscono ora il migliore esempio di dispositivi fotovoltaici in grado di convertire buona parte della potenza irraggiata dal sole. Aumentare l'efficienza con le celle tandem significa sfruttare le differenti lunghezze d'onda dello spettro solare. Questi dispositivi sono infatti costruiti impilando semiconduttori, disponendoli dal basso in modo crescente secondo i loro valori di energia di gap.

A partire dall'analisi delle caratteristiche principali della radiazione solare e del principio di funzionamento delle celle fotovoltaiche, questo lavoro si propone di mettere in evidenza le potenzialità della tecnologia a multigiunzione, che ha già dimostrato rilevanti capacità di ottimizzazione delle prestazioni delle celle solari, facendo ben sperare per il futuro.

Indice

In	Introduzione							
1	Come nasce ed evolve il <i>fotovoltaico</i>							
	1.1	Note storiche	3					
	1.2	Le tecnologie	5					
		1.2.1 Qual è il materiale migliore per il FV?	5					
		1.2.2 Le tre generazioni	9					
2	Il so	ole come risorsa	11					
	2.1	La radiazione solare	11					
	2.2	Caratteristiche della luce solare	12					
	2.3	E se il sole si oscura?	14					
3	La fisica delle celle fotovoltaiche							
	3.1	L'assorbimento della radiazione solare	18					
	3.2	Semiconduttori a gap diretto e indiretto	20					
	3.3	Processi di ricombinazione	22					
	3.4	Analisi della cella solare	24					
	3.5	Parametri caratteristici	27					
	3.6	Efficienza	28					
4	Celle Tandem							
	4.1	Perdite di efficienza in un cella standard	31					
	4.2	Multigiunzioni	34					
Co	onclu	isioni	39					
Bi	Bibliografia							

Introduzione

Tutta l'energia disponibile sulla terra – eccetto l'energia nucleare, quella geotermica e quella dovuta alle maree – deriva dal sole e arriva sul nostro pianeta sotto forma di radiazione elettromagnetica. Nell'attuale fase di transizione ad un sistema energetico sostenibile, i sistemi solari fotovoltaici sono considerati una tecnologia chiave e la loro diffusione è in fase di forte sviluppo. Il punto di forza del *fotovoltaico* (FV) è la possibilità di convertire in modo diretto la radiazione solare in energia elettrica in assenza di rumore, alte temperature e inquinamento, attraverso dispositivi che hanno una lunga vita media, il cui range di potenza si estende da μ W a MW; inoltre, la fonte su cui si basa – il sole – è libera, ubiqua e praticamente inestinguibile.

Un materiale o un dispositivo è detto fotovoltaico se, quando viene esposto alla luce, è in grado di trasformare l'energia dei fotoni che lo colpiscono in energia elettrica. Il concetto è semplice e i materiali aventi caratteristiche fotovoltaiche sono numerosi. Ciò che però non è abbondante è il numero di materiali o dispositivi capaci di dare luogo a questa trasformazione con un'alta efficienza di conversione, ovvero maggiore del 20%, a basso costo e con un'elevata stabilità. La possibilità di realizzare dispositivi fotovoltaici a basso costo e ad alta efficienza rappresenta uno dei traguardi più ambiziosi per la ricerca scientifica.

Questo lavoro si propone di esplorare le possibilità delle tecnologie fotovoltaiche, partendo dalla loro storia e dal loro sviluppo. Dopo aver chiarito le caratteristiche principali della radiazione emessa dal sole, lo studio procede con l'analisi del principio alla base del funzionamento delle celle solari, dei materiali impiegati, del concetto fondamentale di *efficienza* e dei principali meccanismi che ne limitano il valore. Infine, viene preso in considerazione uno dei moderni metodi in fase di studio e sperimentazione per il miglioramento delle prestazioni dei dispositivi fotovoltaici: la costruzione di multigiunzioni (*celle tandem*) che permettono di sfruttare le differenti lunghezze d'onda che compongono lo spettro solare.

Capitolo 1

Come nasce ed evolve il *fotovoltaico*

1.1 Note storiche¹

Lo sviluppo delle celle fotovoltaiche ha inizio nel XIX secolo, precisamente nel 1839, quando Edmond Becquerel – padre di Henri, lo scopritore della radioattività naturale – individuò una differenza di potenziale tra due elettrodi di platino immersi in una soluzione elettrolitica a causa dell'azione della luce incidente su uno di essi. I migliori risultati furono ottenuti con luce blu o ultravioletta e con elettrodi ricoperti di materiale fotosensibile, come AgCl o AgBr. Nel 1873 Smith dimostrò il fenomeno della fotoconduttività nel selenio e pochi anni più tardi, nel 1876, Adams e Day scoprirono proprio in quel materiale un effetto simile a quello trovato da Becquerel. I due ricercatori inglesi dimostrarono così per primi l'effetto fotovoltaico in un sistema interamente solido. Dovettero però trascorrere diversi anni prima di arrivare alla comprensione del principio di funzionamento del processo fotovoltaico. Successivi progressi arrivarono con gli studi di Fritts, che nel 1883 sviluppò la prima cella a film sottile in selenio. Lo scienziato americano riconobbe subito l'enorme potenziale dei dispositivi fotovoltaici, che avevano il vantaggio di poter essere fabbricati a basso costo e di consentire l'immagazzinamento dell'energia. Uno slancio significativo in questa area di ricerca arrivò mezzo secolo dopo gli studi di Fritts: indagando gli effetti fotoconduttivi in strati di ossido rameoso cresciuti su rame, Grondahl sco-

¹Le informazioni utilizzate per la stesura di questa sezione sono tratte da Green (1990), Goetzberger *et al.* (2005) e Petrova-Koch (2009).

prì l'azione rettificante della giunzione rame-ossido rameoso e nel periodo 1930-32 fu autore di molte pubblicazioni riguardanti le prime celle basate su di essa. Questa attività risvegliò l'interesse per il selenio, con il quale i dispositivi fotovoltaici si dimostrarono ben presto essere più efficienti, rispetto a quelli a base di rame e suoi composti.

Contemporaneamente allo sviluppo delle celle al selenio, un altro materiale, il silicio, stava ricevendo grande attenzione in ambito elettronico. Agli inizi degli anni '40, Ohl scoprì la presenza di una ben definita barriera di energia potenziale in lingotti ottenuti dal raffreddamento di silicio ad alto grado di purezza. I campioni ricavati da questi studi di ricristallizzazione mostrarono buone proprietà rettificanti ed un'apprezzabile risposta fotovoltaica assieme ad un alto coefficiente termoelettrico. Nel 1941 furono descritti i primi dispositivi fotovoltaici basati su questa giunzione naturale nel silicio. Solo alcuni anni più tardi fu annunciato il prototipo del precursore delle moderne celle al silicio: il primo dispositivo in grado di convertire l'energia solare in energia elettrica con una significativa efficienza. Si può infatti affermare che l'era moderna del fotovoltaico cominciò nel 1954, quando Chapin, Fuller e Pearson riportarono per una cella al silicio monocristallino un'efficienza di conversione del 6%, valore che in pochi anni fu più che raddoppiato. Questo tipo di cella fotovoltaica trovò immediata applicazione per la produzione di energia elettrica in ambito aerospaziale. Nel 1958 fu lanciato in orbita Vanguard I, il primo satellite artificiale alimentato ad energia solare. I progressi della tecnologia (studi su nuovi materiali e tecniche di deposizione per costruire le giunzioni) permisero di sviluppare celle sempre più efficienti e meno costose tanto da divenire vantaggiose anche per l'uso terrestre. Si registra che sul finire degli anni '70 il volume di celle prodotto per tale scopo superava di molto quello per i progetti aerospaziali. Il rinnovato interesse per il fotovolatico fu influenzato anche dalla crisi del mercato del petrolio, che spostò l'attenzione mondiale sulla ricerca di risorse di energia alternativa. Le celle solari entrarono così a pieno diritto nell'arena delle tecnologie per la generazione di elettricità. Nel 1977 fu fondato negli Stati Uniti l'Istituto per la Ricerca sull'Energia Solare (SERI), che divenne successivamente il Laboratorio Nazionale per l'Energia Rinnovabile (NREL).

Nella cronologia della ricerca fotovoltaica il 1985 rappresenta una pietra miliare: il gruppo di ricercatori guidati dal Prof. Martin Green dell'Università del Nuovo Galles del Sud (Australia) raggiunse il significativo traguardo di efficienza pari al 20% per celle solari al silicio monocristallino. L'industria fotovoltaica ha da allora sperimentato una crescita costante studiando nuovi materiali e tecniche per poter sviluppare dispositivi davvero competitivi sul piano dell'efficienza e, conseguentemente, dei costi. L'obiettivo è oggi quello di rendere il fotovoltaico l'opzione più economica per la produzione di energia, ciò avrebbe infatti un enorme impatto sull'ambiente e sulla gestione delle risorse energetiche globali.

1.2 Le tecnologie

1.2.1 Qual è il materiale migliore per il FV?

La tecnologia delle celle solari è stata molto influenzata dalla ricerca sviluppata originariamente per la lavorazione del silicio come materiale di base per transistor e circuiti integrati. Questo vale anche per la qualità e la disponibilità di silicio monocristallino ad alto grado di purezza sul mercato.

Inizialmente, per le celle fotovoltaiche venivano utilizzati solo monocristalli cresciuti mediante processo Czochralski, tecnica sviluppata nel 1916 dal ricercatore polacco Jan Czochralski a partire da uno studio sulla cristallizzazione dei metalli. Questo metodo viene ancora oggi utilizzato in ambito industriale per la crescita di blocchi di silicio di elevata qualità, che si ottengono con la forma di lingotti cilindrici. In breve: materiale policristallino in frammenti ottenuti da polisilicio altamente purificato viene posto in un crogiolo di quarzo, che è situato a sua volta in un crogiolo di grafite, e riscaldato sotto gas inerti per induzione fino al punto di fusione. Un "seme" di silicio monocristallino è poi immerso nel materiale fuso e lentamente sollevato in rotazione. Durante il processo di sollevamento-rotazione avviene una progressiva solidificazione all'interfaccia fra solido e liquido, che genera un monocristallo di grandi dimensioni. Per la costruzione delle celle solari e di tutti gli altri dispositivi microelettronici integrati, le barre di cristallo ottenute sono tagliate in wafer di spessore $0, 2-0, 5 \,\mathrm{mm}$. Si tratta di una tecnica onerosa, perché il silicio è un materiale molto duro che può essere lavorato solo con utensili diamantati. Un ulteriore svantaggio di questo metodo produttivo è che fino al 50% del materiale viene perso nel processo di taglio. Dal momento che il costo del silicio rappresenta una parte significativa del costo totale delle celle solari, nel corso dei decenni sono stati compiuti grandi sforzi per ridurre le spese dovute a questo sistema di fabbricazione. Per esempio, il block casting è una tecnologia che risale agli anni '70 ed è risultata subito conveniente, perché evita il dispendioso processo di trazione tipico del metodo Czochralski.

Il silicio viene fuso e versato in un crogiolo a base quadrata di grafite ricoperto di SiO/SiN. Il raffreddamento controllato produce un blocco di silicio policristallino con una struttura a grano cristallino grande. I blocchi di silicio vengono poi ridotti in wafer ed in questo caso vengono impiegati unicamente per la produzione di celle solari, che sono più economiche ma dotate di un'efficienza più bassa. Il vero vantaggio di questa tecnica è dovuto alla forma che ottengono i blocchi di silicio, dai quali si possono facilmente realizzare celle solari quadrate, diversamente da ciò che avviene con i cristalli tirati in forma rotonda. È dunque molto più facile assemblare in moduli celle solari da wafer policristallini. La possibilità di utilizzare praticamente tutta la superficie del modulo compensa l'efficienza più bassa di queste celle solari rispetto a quelle basate su silicio monocristallino (Goetzberger *et al.*, 2000).

Dalla fisica dello stato solido è noto che il silicio non è il materiale ideale per la conversione fotovoltaica, poiché presenta un coefficiente di assorbimento della radiazione solare relativamente basso. Dal punto di vista teorico, ciò può essere spiegato a partire dalla sua struttura a bande, in cui il massimo della banda di valenza non corrisponde al minimo della banda di conduzione (semiconduttore a gap indiretto). Il processo alla base dell'assorbimento della luce è l'eccitazione di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione. Nel silicio questa transizione avviene in modo diretto soltanto per i fotoni con energie molto superiori alla banda proibita. Per i fotoni con lunghezze d'onda maggiori, il processo è reso possibile dall'assorbimento o dall'emissione di fononi, da cui segue una variazione della quantità di moto degli atomi del cristallo. È proprio il coinvolgimento di "particelle" extra a rendere l'assorbimento della radiazione solare meno probabile nei semiconduttori a gap indiretto rispetto a quanto avviene in quelli a gap diretto. Dunque, non è sorprendente che fin dai primi passi del suo sviluppo, la ricerca fotovoltaica si sia concentrata sullo studio di nuovi materiali, più adatti del silicio monocristallino alla costruzione di celle solari efficienti.

I requisiti dei materiali ideali per la conversione dell'energia solare sono:

- Band-gap tra $1, 1 \in 1, 7 \in V$ (cfr. Figura 1.1).
- Struttura a bande con gap diretto.
- Facile reperibilità, assenza di tossicità.
- Tecniche di deposizione economiche ed agevoli, adatte per la produzione su larga scala.

- Buona efficienza di conversione fotovoltaica.
- Stabilità a lungo termine.



Figura 1.1: Curva dell'efficienza di conversione in funzione del band-gap del semiconduttore (Kazmerski, 2006).

I materiali che soddisfano questi requisiti presentano un alto coefficiente di assorbimento della luce e sono detti *a film sottile*. Infatti, solo 1 μ m di materiale fotoattivo (contro i quasi 100 μ m di Si) è sufficiente per ottenere una buona efficienza di conversione. Questa drastica riduzione di materiale porta ad un notevole abbattimento dei costi di produzione.

Storicamente, il primo materiale a film sottile sul mercato fu il *silicio amorfo*. Si deve a Carlson nel 1976 la produzione delle prime celle amorfe. A ben vedere, è notevole che anche il secondo concorrente nel campo della produzione di elettricità dal sole si basi sul silicio, ma questa volta in una forma diversa. Nel silicio, la struttura tetraedrica degli atomi si ripete su larga scala a formare un reticolo cristallino ordinato. Il silicio amorfo non ha questo ordine a lungo raggio, perché gli atomi non sono tutti tetracoordinati e presentano quindi legami disponibili che costituiscono dei difetti reticolari. Questo materiale può essere passivato dall'idrogeno, che satura i legami disponibili riducendone grandemente il numero per unità di volume. In tal modo si ottiene il silicio amorfo idrogenato (a-Si:H), che presenta una densità di difetti sufficientemente bassa per il suo impiego, ma è sfortunatamente soggetto a degradazione indotta dalla luce (effetto Staebler-Wronski). Oggi, dopo aver compreso e parzialmente risolto questo problema, il silicio amorfo è pienamente entrato nel mercato energetico: è largamente usato per applicazioni elettroniche, come display a cristalli liquidi e piccole celle per l'alimentazione di calcolatrici, ed è impiegato per la produzione di celle fotovoltaiche di grandi dimensioni usate nel settore dell'architettura sostenibile. L'efficienza di conversione delle celle al silicio amorfo ha raggiunto il 13, 4%, quella dei moduli si attesta attorno all'8% (dati NREL e IRENA).

Oltre al silicio amorfo, altri materiali si candidano ad essere buoni supporti per la tecnologia fotovoltaica a film sottile grazie al loro alto coefficiente di assorbimento. Tra questi si contano i semiconduttori binari come GaAs e InP, che sono composti III–V, in accordo con la loro posizione sulla tavola periodica degli elementi. I composti II–VI e I–III–VI₂ costituiscono altri importanti gruppi. Appare evidente che un numero praticamente infinito di composti può essere considerato, ma dai risultati della ricerca in questo campo emerge che soltanto con un numero ristretto di materiali si possono ottenere risultati promettenti. Per importanza, vanno citati prima di tutti il diseleniuro di indio e rame (CIS) ed il tellururo di cadmio (CdTe), insieme ai composti ternari CuInSe₂, CuGaSe₂ e CuInS₂, nei quali un aumento della dose di gallio o l'aggiunta di silicio aiuta a far crescere l'efficienza. Per brevità, i composti Cu(In,Ga)(S,Se)₂ si indicano con la sigla CIGS (Goetzberger *et al.*, 2005).

Si osservi ora il grafico di Figura 1.2. Ciò che si evince è che nonostante la



Figura 1.2: Produzione mondiale fotovoltaica per tecnologie (Green Rhino Energy).

produzione complessa e l'alto costo, le varie forme di silicio cristallino dominano ancora il mercato di oggi e continueranno a farlo nel prossimo futuro. Ciò è dovuto principalmente al fatto che si può contare su una grande quantità di silicio come materia prima e questo assicura un impatto ecologico basso. Inoltre, nella sua forma cristallina tale materiale non ha praticamente alcuna degradazione e rende possibili prestazioni elevate.

1.2.2 Le tre generazioni

Come visto precedentemente, esiste una vasta gamma di tecnologie fotovoltaiche. Esse sono generalmente classificate in tre generazioni a seconda del materiale di base utilizzato e del livello di maturità raggiunto.

La prima generazione fa uso di wafer al silicio mono- e policristallino o silicio tirato a nastri (ribbon silicon). Si tratta di una tecnologia matura, che impiega le conoscenze sviluppate dall'industria elettronica. Questo tipo di celle solari è oggi ampiamente presente sul mercato. La sua commercializzazione iniziò nel 1963, quando la Sharp Corporation produsse il primo modulo in silicio cristallino ed in Giappone venne installato il primo sistema fotovoltaico da 242 W su un faro. Dopo più di venti anni di ricerca e sviluppo in questo campo con ottimi risultati, l'industria fotovoltaica dovette riconoscere che l'economia delle celle prodotte secondo queste metodologie era dominata principalmente dal costo delle materie prime. Non era più possibile abbattere le spese di produzione se non cambiando l'orizzonte tecnologico.

Negli anni '70 si arrivò alla seconda generazione, la tecnologia dei materiali a film sottile. Indipendentemente dal semiconduttore coinvolto, dal momento che vengono eliminati i wafer, questa tecnologia offre buone prospettive di una notevole riduzione nel costo dei materiali, a parità di assorbimento della luce a confronto con celle solari della generazione precedente. Le celle a film sottile sono costituite da strati sottili di semiconduttore, solo 1-4 μ m di spessore, deposistati su substrati economici, come vetro, polimeri o metallo, che possono essere assemblati su strutture flessibili e leggere. Questa tecnologia presenta anche altri vantaggi, come la possibilità di fabbricare unità di dimensioni sempre più grandi: si passa dalla superficie di un wafer di silicio (~ 100 cm²) a quella di una lastra di vetro (~ 1 m²) con l'aumento di un fattore 100. Oggi le celle solari a film sottile cominciano ad essere distribuite sul mercato in quantità significative. Sul fronte dell'efficienza, con il tempo, ci si aspetta che la tecnologia di seconda generazione cresca costantemente per colmare il divario tra le sue prestazioni e quelle dei dispositivi di prima generazione.

In linea di principio, la luce solare può essere convertita in energia elettrica con un'efficienza vicina al limite di Carnot, pari al 95% in un modello in cui il sole è pensato come un corpo nero a 6000 K e la cella a 300 K. Partendo dalle stesse assunzioni teoriche, questo risultato appare in evidente contrasto con il valore del 31%, corrispondente al limite superiore di efficienza di conversione di una cella solare a singola giunzione di prima o seconda generazione. Ciò suggerisce che le prestazioni delle celle solari potrebbero essere migliorate di due o tre volte se venissero messi in campo nuovi concetti di progettazione. La cosiddetta *terza generazione* è già in via di sviluppo e comprende tecnologie che vanno dalle multigiunzioni alle celle solari a concentrazione, dai dispositivi organici OPV (Organic Photovoltaics) – che combinano polimeri e piccole molecole a nanostrutture inorganiche – a punti e fili quantici (quantum dots/wires) che sono ancora in fase di studio e sperimentazione (IRENA, 2012). La possibilità di trasformare le nuove idee in tecnologie a film sottile avanzate rende concepibili dispositivi ad alte prestazioni e basso costo, che avrebbero un impatto molto significativo sul mercato energetico, come mostrato in Figura 1.3.

Tinted areas: 67 - 87% representing thermodynamic limit 31 - 41% representing single bandgap limit



Figura 1.3: Analisi delle tendenze dell'efficienza e dei rispettivi costi per le tre generazioni fotovoltaiche (Conibeer, 2007).

Capitolo 2

Il sole come risorsa

2.1 La radiazione solare

Il sole è la principale fonte di energia disponibile sulla terra. L'energia solare è emessa nello spazio sotto forma di radiazione elettromagnetica. Tale emissione è isotropa, costante nel tempo – ciò fa presupporre che il processo di fusione nucleare di atomi di idrogeno in atomi di elio all'interno del sole sia continuo e stabile – e molto abbondante: la quantità di energia che ogni anno il sole irradia sulla terra ammonta a circa 100 Ttep (tonnellate di petrolio equivalente), mentre la domanda globale annua di energia corrisponde approssimativamente a 12 Gtep. In Italia, il consumo primario di energia si aggira attorno a 170 Mtep (RAEE - ENEA).

La potenza totale sviluppata dal sole è $3,845 \cdot 10^{20}$ MW e, poiché il sole è assimilabile ad una sfera, tale energia è irradiata in tutto l'angolo solido sferico. Dividendo la potenza P_s emessa per la superficie solare A_s si ricava l'irraggiamento alla superficie solare I_s :

$$I_s = \frac{P_s}{A_s} = 63,17 \text{ MW/m}^2$$

Se poi si considera che, quando raggiunge la terra, questa potenza è distribuita sull'area di una sfera avente per raggio la distanza tra il sole e la terra, è possibile applicare la conservazione dell'energia e dire che l'irraggiamento moltiplicato per l'area è costante. Da questo calcolo si ottiene la *costante solare* I_t , ovvero l'irraggiamento che raggiunge la sommità dell'atmosfera terrestre:

$$I_t = I_s \frac{R_s^2}{R_{st}^2} = 1,325 \div 1,417 \text{ kW/m}^2,$$

dove R_s è il raggio solare e R_{st} è la distanza sole-terra. La variazione nei valori della radianza solare effettivamente riscontrabili sul suolo terrestre dipende da vari fattori: la distanza sole-terra, che è massima a luglio e minima nel mese di gennaio; la presenza dell'atmosfera, che costituisce un filtro di attenuazione solare; l'influenza dei fenomeni nuvolosi; la rotazione terrestre, a causa della quale durante il giorno il sole cambia continuamente la propria posizione nella volta celeste e, ovviamente, nelle ore notturne scompare del tutto; inoltre, la forma approssimativamente sferica del nostro pianeta che fa sì che lo stesso percorso giornaliero del sole nella volta celeste differisca da un luogo geografico all'altro. Generalemente si considera un valore medio per l'irradianza di 1,367 kW/m² (Bartolazzi, 2006).

2.2 Caratteristiche della luce solare

La radiazione solare si può considerare in buona approsimazione la radiazione emessa da un corpo nero molto caldo. Lo strato più esterno del sole, la fotosfera, si trova ad una temperatura di circa 5250 °C ed irraggia uno spettro come quello mostrato in Figura 2.1.



Figura 2.1: Spettro dell'irradianza solare in funzione della lunghezza d'onda. Lo spettro di emissione di un corpo nero a 5250 °C approssima lo spettro della radiazione solare nello spazio al di sopra dell'atmosfera. Sulla superficie terrestre lo spettro è attenuato (Global Warming Art).

La radiazione solare subisce un'attenuazione pari circa al 30% durante il suo passaggio attraverso l'atmosfera terrestre. L'attenuazione interessa tutte le lunghezze d'onda dello spettro ma in maniera differenziata, per cui lo spettro elettromagnetico risultante assume un profilo irregolare. Le cause di questa riduzione sono:

- 1. Scattering Rayleigh, meccanismo di diffusione a tutte le lunghezze d'onda ma in modo particolare per piccoli valori di λ – da parte delle molecole che compongono l'atmosfera.
- 2. Diffusione dovuta a particelle di polvere ed aerosol.
- 3. Assorbimento da parte dei costituenti dell'atmosfera, in modo particolare O_2 , $H_2O \in CO_2$ nella zona dell'infrarosso tra 800 e 2000 nm, ma anche $N_2O \in CH_4$, e O_3 nella parte UV dello spettro.

Il livello di attenuazione è molto variabile. È ovvio che l'assorbimento aumenta con la lunghezza del cammino nell'atmosfera e dunque con la massa di aria che la radiazione deve attraversare. Per giungere al suolo terrestre, la radiazione solare deve passare attraverso una massa d'aria atmosferica che è minima quando il sole è allo zenit, ovvero quando il sole si dispone perpendicolarmente rispetto alla posizione sulla terra¹, e che aumenta via via che il sole si abbassa sull'orizzonte. Per uno spessore l_0 dell'atmosfera, la lunghezza del cammino l della radiazione proveniente dal sole ed incidente sulla superficie terrestre ad un angolo α rispetto alla normale è data da:

$$l = \frac{l_0}{\cos\alpha}$$

in cui il rapporto l/l_0 è chiamato coefficiente di massa d'aria (Air Mass).

Lo spettro al di fuori dell'atmosfera è caratterizzato dal coefficiente AM0, mentre quello sulla terra per radiazione in direzione perpendicolare da AM1. Lo spettro standard per la misurazione dell'efficienza delle celle fotovoltaiche per uso terrestre è caratterizzato da AM1.5, che corrisponde ad un angolo di incidenza della radiazione solare $\alpha = 48^{\circ}$. Si assume che l'integrale su questo spettro, ovvero il valore della densità di energia su una superficie normale ai raggi solari in un giorno di buona illuminazione (senza nuvole), corrisponda a $j_{E,AM1.5} = 1,0$ kW/m² (Würfel, 2005).

La conoscenza di come interagisce lo strato atmosferico che avvolge la terra con la radiazione solare prima che essa giunga al suolo è il presupposto sia alla comprensione

 $^{^{1}}$ Alle nostre latitudini in nessun momento dell'anno il sole arriva allo zenit, mentre nella fascia tropicale tale posizione viene raggiunta nel solo istante di mezzogiorno.

dei fenomeni naturali legati al clima e alla meteorologia, sia alla localizzazione e progettazione degli impianti che sfruttano l'energia solare.

A causa delle proprietà diffusive dei componenti dell'atmosfera, la radiazione che incide sui sistemi fotovoltaici terrestri può provenire da tutte le direzioni, non solo da quella perpendicolare; perciò si comprende che celle in grado di convertire solamente la componente diretta della radiazione solare, magari anche in modo efficiente, possono comunque perdere una quantità considerevole di energia. L'efficienza di conversione totale, η , deve essere dunque pensata come costituita da due componenti, delle quali l'una fa riferimento alla radiazione diretta, l'altra alla radiazione diffusa:

$$\eta = f_{dir}\eta_{dir} + (1 - f_{dir})\eta_{diff}$$

dove f_{dir} è la frazione di luce diretta, η_{dir} è l'efficienza di conversione per questa radiazione e η_{diff} rappresenta l'efficienza di conversione della luce diffusa. Per completezza, occorre precisare che se si tratta il caso di una superficie captante inclinata – si pensi ad un pannello fotovoltaico orientato in modo opportuno –, oltre alla componente diretta e a quella diffusa, nel calcolo della radiazione globale deve essere computata anche la radiazione riflessa dal suolo.

Per il fotovoltaico a concentrazione, si registra che $\eta_{diff} < \eta_{dir}$. Ciò è dovuto principalmente allo sviluppo di sistemi di collimazione della luce costituiti da lenti o specchi, capaci di concentrare la radiazione solare diretta che arriva sul dispositivo coprendo un piccolo range di angoli rispetto alla normale. Un ulteriore cenno va fatto ai casi in cui i pannelli solari sono dotati di un meccanismo di inseguimento della posizione solare. In questo caso, il miglioramento di insolazione può superare il 20% rispetto ad un sistema stazionario, ma resta comunque da valutare se il vantaggio giustifichi il costo del dispositivo (Green, 2003).

2.3 E se il sole si oscura?

Come visto nelle sezioni precedenti, l'irradianza effettivamente disponibile al suolo terrestre è inferiore a quella teorica, per via dell'intervento di fattori che ne attenuano la potenza. Insieme all'alternanza luce-buio, questi fattori determinano l'aleatorietà della produzione energetica da fonte solare in una determinata regione.

Altre cause naturali, ma straordinarie, possono contribuire ad una drastica riduzione della produzione di elettricità dal sole. Ad esempio, durante un'eclissi solare, per qualche ora, la luna s'interpone gradualmente fra il sole e la terra, impedendo ai raggi solari di raggiungere il nostro pianeta; pertanto, una decisa – seppur prevista – riduzione della potenza e il successivo altrettanto rapido aumento nella fase terminale del fenomeno astronomico determina uno squilibrio sulla rete elettrica fra l'offerta e la richiesta di energia. Tutto ciò può causare oscillazioni difficili da controllare, fino al possibile prodursi di blackout. Ci si chiede, dunque, quali siano le opportune strategie da adottare per arginare questi effetti.

In occasione dell'eclissi solare nella mattinata di venerdì 20 marzo 2015, parziale sull'Italia, il gestore nazionale della rete elettrica Terna ha chiesto ai produttori di energia da fonte solare (e anche eolica) di staccare dalla rete gli impianti con potenza uguale o superiore a 100 kW. L'Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (ENEA) ha pubblicato recentemente i dati dell'irradianza solare del giorno dell'eclissi, che aiutano a comprendere l'entità del fenomeno e pongono l'interrogativo sulla reale necessità del distacco degli impianti fotovoltaici.

Presso il Centro Ricerche di Casaccia, nella campagna romana, l'ENEA misura da molti anni la radiazione solare minuto per minuto. È stato così possibile confrontare i valori della radiazione solare che è giunta al suolo per tutto il tempo in cui l'eclissi dello scorso marzo si è protratta, con quelli misurati nei giorni precedenti, alla stessa ora e nelle medesime condizioni meteorologiche. Il risultato del confronto è mostrato in Figura 2.2. Nel grafico sono riprodotti gli andamenti dell'irradianza misurata sia nel giorno dell'eclissi (20 marzo, in colore arancione) sia in quello precedente (in verde). Nella giornata del 19 marzo il tempo meteorologico, stabile e sereno, ha fatto registrare un andamento della radiazione coincidente con una quasi perfetta curva a campana. Nella mattina del 20 marzo è comparso qualche annuvolamento che si è dissolto prima che l'eclissi cominciasse. Poiché le nubi assorbono con grande efficacia la radiazione proveniente dal sole, attenuando l'intensità di quella che riesce a raggiungere il suolo, il loro passaggio davanti al disco solare è ben segnalato sul grafico mediante la presenza di minimi locali, in corrispondenza dei quali l'aspetto della curva dell'irradianza è tanto più irregolare quanto più variabile è l'evento nuvoloso in atto. Al contrario, il fenomeno dell'eclissi solare si presenta in maniera nettamente più regolare, con le due fasi consecutive di oscuramento e scoprimento del disco solare da parte del corpo lunare che si succedono con gradualità (cfr. Figura 2.3). L'eclissi è iniziata alle 9:24 circa, ora CET, quando l'irradianza globale sul piano orizzontale ha raggiunto il valore di 509 W/m^2 ; negli istanti successivi, a causa dell'oscuramento sempre più consistente del sole da parte della luna, tale valore è progressivamente diminuito fino al minimo di 263 W/m², registrato alle 10:28. Superato il culmine, la luna ha cominciato a scostarsi progressivamente e i valori d'irradianza hanno ripreso a salire. Alle 11:41, quando il fenomeno è terminato, l'irradianza si attestava attorno al valore di 726 W/m², in linea con quello atteso allo stesso istante in una giornata serena (cfr. curva verde). Nelle ore successive, gli andamenti dei due giorni messi a confronto sono sufficientemente sovrapponibili.



Figura 2.2: Radiazione solare nei giorni 19 e 20 marzo 2015 in località Casaccia, Roma (ENEA).

Da un calcolo in prima approssimazione è possibile ottenere una stima della rapidità con cui è variata l'irradianza durante l'eclissi. Facendo il rapporto fra l'entità percentuale della variazione dell'irradianza e la durata della discesa e della risalita della potenza durante il fenomeno astronomico, si ricava:

Rapidità del calo [%/h]	Rapidità dell'aumento [%/h]
-45	+144

Un calo così consistente e rapido ed il conseguente aumento altrettanto 'estremo' sono in grado di porre seri problemi di funzionamento alla rete elettrica nel caso

di numerosi impianti fotovoltaici connessi. Va ricordato che in Italia la produzione di energia elettrica attinge da più fonti e quella fotovoltaica vi incide (solo) per il 10 - 12% in termini di potenza, anche se in certi momenti può arrivare fino al 30%. Nonostante il fotovoltaico non sia l'unica fonte, la sua attuale penetrazione fa sì che variazioni di tali entità e velocità comportino l'insorgenza di problemi da non sottovalutare. Come detto, per prevenire eventi difficilmente gestibili sulla rete nazionale, i tecnici di Terna hanno imposto il distacco preventivo degli impianti fotovoltaici di grossa taglia. Dai dati pubblicati, nella mattina del 20 marzo si è avuto prima un calo di potenza immessa in rete di 3 GW, a cui è seguito, a fenomeno astronomico terminato, un aumento di 5 GW. Per confronto, il totale della potenza elettrica installata in Italia che utilizza il fotovoltaico ai aggira attorno 19 GW. L'ENEA conclude che il distacco degli impianti dalla rete poteva essere evitato, di fatto nessun altro paese europeo lo ha imposto, neanche nei Paesi del nord in cui l'oscuramento è stato molto più consistente. In ogni caso, l'eclissi ha rappresentato un banco di prova 'naturale' per migliorare le procedure da attuare in presenza di rapide e/o ampie variazioni di potenza sulla rete elettrica nazionale (ENEA).



Figura 2.3: Fasi principali dell'eclissi solare del 20 marzo 2015. In Italia il sole è stato oscurato dal 67% al 39%, a seconda della latitudine di osservazione. (INAF, OA Capodimonte).

Capitolo 3

La fisica delle celle fotovoltaiche

3.1 L'assorbimento della radiazione solare

Una cella fotovoltaica è un dispositivo che converte direttamente l'energia solare in energia elettrica. Il fenomeno fisico alla base della generazione della corrente elettrica fotovoltaica è l'effetto fotoelettrico, per cui in un opportuno materiale irradiato da luce si può creare un flusso di elettroni. Questo processo richiede un materiale in cui l'assorbimento della radiazione promuova un elettrone ad un più alto livello energetico e che permetta il moto di questo elettrone dalla cella solare in un circuito esterno, dove esso possa dissipare la sua energia per poi ritornare nella cella. Un flusso di cariche negative così generato viene sfruttato in varie tecnologie oltre al fotovoltaico, ad esempio nei fotosensori o nelle fotoresistenze.

Data la natura duale dei fotoni e degli elettroni, è necessario ricorrere alla fisica quantistica per descrivere la struttura interna dei materiali ed il principio di funzionamento su cui si basano le celle solari. Il modello fisico dell'atomo proposto da Bohr, sebbene dimostrato limitato, è sufficiente per questo scopo. In tale modello l'interazione tra elettrone e nucleo è vista come un equilibrio di forze di attrazione coulombiana e forze centrifughe dovute alla velocità di rotazione dell'elettrone. Per l'atomo isolato, tale equilibrio di forze può avvenire solo su alcune orbite, ad ognuna delle quali corrisponde un livello di energia. In un cristallo, o più in generale in un materiale con molti atomi, le orbite vicine si influenzano e creano, al crescere del numero di atomi, delle bande in cui sono localizzati gli elettroni. La banda più esterna su cui risiedono gli elettroni è chiamata *banda di valenza*, quella immediatamente successiva è la *banda di conduzione*. I materiali interessanti per il settore fotovoltaico sono i *semiconduttori*, in cui le due bande appena citate sono separte, ma il gap energetico è basso (< 5 eV). Gli elettroni che ricevono sufficiente energia da un fotone incidente sulla superficie del materiale possono superare il gap tra la banda di valenza e quella di conduzione. Il salto è facilitato se il materiale si trova ad alta temperatura. Infatti, al contrario dei conduttori, per i quali le alte temperature ostacolano il flusso di elettroni, nei semiconduttori l'oscillazione degli atomi dovuta all'agitazione termica rende più semplice il passaggio delle cariche negative alla banda di conduzione. Ciò significa che al diminuire della temperatura la resistenza dei semiconduttori cresce (comportamento opposto rispetto ai metalli) e nel limite T $\rightarrow 0$ K il semiconduttore si comporta come un isolante.

Si consideri ora il caso del silicio, per il quale il gap di energia tra la banda di valenza e la banda di conduzione corrisponde a 1, 12 eV. Il fotone incidente sul materiale semiconduttore dovrà allora avere una lunghezza d'onda massima di 1, 11 μ m, secondo la legge E = hc/λ . Se il fotone ha lunghezza d'onda inferiore, l'energia del fotone sarà superiore al necessario e l'elettrone colpito raggiungerà una zona più esterna sulla banda di conduzione, ma poi tornerà al livello minimo della banda dissipando l'energia in eccesso (fenomeno di termalizzazione). Per $\lambda > 1, 11 \,\mu$ m, invece, non avviene alcun assorbimento a causa del valore insufficiente dell'energia. In questa regione spettrale il semiconduttore è trasparente.

Ogni materiale ha un suo proprio gap energetico, in Tabella 3.1 sono riportati i valori per alcuni materiali usati nella costruzione delle celle solari.

Materiale	$\mathbf{E_g} \ [eV]$	Materiale	$\mathbf{E}_{\mathbf{g}} [eV]$	Materiale	$\mathbf{E}_{\mathbf{g}} [eV]$
Si	1,12	GaAs	1,42	Cu_2O	2,10
Ge	0,62	CdTe	1,45	Se	2,20
CuInSe ₂	1,05	a-Si	1,76	GaP	2,25
InP	1,22	GaInP	1,88	CdS	2,40

Tabella 3.1: Energia di gap (E_g) di materiali impiegati per la costruzione di celle fotovoltaiche (Bartolazzi, 2006).

L'intensità della radiazione che penetra nel materiale è attenuata durante il suo passaggio a causa di processi di assorbimento. Il tasso di assorbimento è espresso mediante la relazione:

$$F_x = F_{x,0} \exp(-\alpha_\lambda (x - x_0)),$$

dove F_x è il numero di fotoni in corrispondenza del punto x; $F_{x,0}$ è il numero di fotoni sulla superficie (x = 0) e α_{λ} è il coefficiente di assorbimento, che dipende dal semiconduttore e dalla lunghezza d'onda del fotone incidente e determina la profondità di penetrazione dell'onda elettromagnetica, dunque la quantità di materiale (lo spessore) necessario per assorbire la maggior parte della radiazione solare.

Ora, risulta opportuno considerare alcune peculiarità del processo di assorbimento della radiazione nei semiconduttori, essendo esso strettamente legato alla loro struttura interna.

3.2 Semiconduttori a gap diretto e indiretto

Un fotone al quale corrisponde una considerevole quantità di energia possiede una quantità di moto p, in accordo con la relazione di De Broglie $p = h\nu/c = h/\lambda$. Durante i processi di emissione e assorbimento della radiazione elettromagnetica, risulta necessario imporre i principi di conservazione dell'energia e della quantità di moto.

In Figura 3.1 si trova il grafico dell'energia E in funzione della quantità di moto p degli atomi che costituiscono il reticolo del materiale.



Figura 3.1: Energie delle bande di conduzione e di valenza in funzione della quantità di moto del materiale a gap diretto. È mostrato anche il processo di assorbimento di un fotone (Kitai, 2011).

In un semiconduttore a gap diretto, la posizione del minimo dell'energia della banda di conduzione corrisponde a quella del massimo della banda di valenza. Quando un fotone viene assorbito, l'energia $E = h\nu$ rappresenta la differenza tra lo stato di energia interna iniziale e finale del materiale.

La situazione è differente nel caso di un semiconduttore a gap indiretto, come mostrato in Figura 3.2.



Figura 3.2: Energie delle bande di conduzione e di valenza in funzione della quantità di moto del materiale a gap indiretto. Il processo di assorbimento è possibile solo grazie all'intervento di fononi (Kitai, 2011).

In questo caso, il minimo della banda di conduzione ed il massimo di quella di valenza corrispondono a diversi valori del momento p. Risulta comunque possibile l'eccitazione di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione, se la variazione necessaria di p è indotta da un quanto di vibrazione reticolare, ovvero un fonone, che ha energia più bassa rispetto al fotone ma momento considerevolemente più alto. È fondamentale riconoscere che in questo caso, per via del coinvolgimento di due differenti particelle, la probabilità di assorbimento della radiazione è molto minore rispetto al caso dei semiconduttore a gap diretto. La struttura a bande del silicio è a gap indiretto, dunque il coefficiente di assorbimento è basso. Ciò rende necessario uno spessore considerevole di materiale (~ 100 μ m) per poter assorbire efficientemente lo spettro solare nelle parte delle lunghezze d'onda lunghe, nell'infrarosso dove $\lambda \sim 1, 11 \,\mu$ m.

3.3 Processi di ricombinazione

Come esposto precedentemente, il processo alla base dell'assorbimento della luce è l'eccitazione di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione. L'elettrone, una volta nella banda di conduzione, può muoversi nel materiale se è soggetto ad un campo elettrico. Quando un atomo reticolare perde un elettrone si origina una *lacuna*. Si dice che le lacune, o cariche positive, si muovono nel materiale, intendendo che il movimento di un elettrone in una direzione fa viaggiare una lacuna in senso opposto. Se l'elettrone libero incontra una lacuna avviene una ricombinazione ed in questo caso viene generato un fotone (i LED sfruttano questo effetto).

Con il termine *iniezione* si indica qualsiasi processo, come quello di illuminazione descritto in queste sezioni, che produca in un semiconduttore una concentrazione di portatori di carica diversa da quella di equilibrio. In una situazione di squilibrio il sistema tenderà sempre ad evolvere in modo tale da tornare nello stato fondamentale. Il rilassamento del semiconduttore fuori equilibrio avviene tramite una serie di meccanismi che provocano la ricombinazione di una coppia elettrone-lacuna. In particolare, si distinguono:

Ricombinazione banda-banda, l'esatto opposto dell'assorbimento. Si tratta di un processo predominante nei semiconduttori a gap diretto: l'elettrone in banda di conduzione decade in banda di valenza dissipando energia in forma radiativa. Nel caso di gap indiretto, occorre che venga emesso anche un fonone in modo da conservare il momento. Questo ulteriore contributo rende tale processo meno probabile. Ciò significa che per i semiconduttori indiretti il tempo di vita media dei portatori di carica è lungo.

Ricombinazione Auger, piuttosto improbabile se non nel caso di materiali molto drogati: si tratta di un processo a tre corpi, in quanto un elettrone ricombinandosi con una lacuna trasferisce l'energia in eccesso ad un altro elettrone, che successivamente torna nel suo stato originario di energia emettendo un fonone. Si tratta del processo inverso della ionizzazione.

Ricombinazione non radiativa banda-impurezza (Shockley-Read-Hall), un meccanismo che predomina nei semiconduttori a gap indiretto sfruttando la presenza di livelli nel gap dovuti ad impurezze, che costituiscono dei veri e propri centri di ricombinazione. L'energia prodotta in questo processo viene trasferita in forma non radiativa tramite fononi. Nell'ambito di questo meccanismo è possibile distinguere quattro processi attivi (cfr. Figura 3.3), i cui rate relativi determinano l'efficacia complessiva della ricombinazione:

- EMISSIONE TERMICA DI ELETTRONI (A): gli elettroni sui livelli dell'impurezza (*trap levels*) possono transire in banda di conduzione.
- CATTURA DI ELETTRONI (B): un elettrone si combina con un livello vuoto nel gap. La probabilità di un tale evento dipende dalla concentrazione di elettroni nella banda di conduzione, dalla concentrazione di livelli di impurezze liberi e dalla sezione d'urto del centro di ricombinazione.
- EMISSIONE TERMICA DI UNA LACUNA (C): elettroni in banda di valenza possono essere eccitati sui livelli nel gap, con il risultato di generare una lacuna.
- CATTURA DI UNA LACUNA (D): in modo analogo al processo (B), il centro di ricombinazione può "catturare" una lacuna della banda di valenza.



Figura 3.3: Processi di generazione e ricombinazione interessanti un livello di impurezza (Goetzberger *et al.*, 2005).

Fino a questo punto è stato discusso il processo di illuminazione di un semiconduttore, dunque la creazione continua di coppie elettrone-lacuna. Ora, il problema che ci si pone è quello di sfruttare questo fenomeno evitando che gli elettroni si ricongiungano alla lacuna più vicina.

3.4 Analisi della cella solare

Per poter descrivere il principio di funzionamento di una cella solare è cruciale la comprensione della fisica di una giunzione p-n, ovvero una struttura reticolare in cui si trovano vicini un materiale drogato p – agli atomi del quale manca un elettrone – con un materiale drogato n, che in corrispondenza di ogni atomo ha una carica negativa in eccedenza, che può muoversi¹. Quando i due materiali vengono posti a contatto, le cariche mobili si combinano alla giunzione, ma le zone che lasciano nei rispettivi materiali non sono più neutre. Nella zona di contatto – la regione di svuotamento $(depletion \ region) - gli$ atomi del materiale di tipo n diventano ioni positivi a causa della perdita dei loro elettroni mobili, nel materiale di tipo p, invece, gli atomi sono ioni negativi. All'equilibrio, per via della separazione e della ricombinazione delle cariche, in corrispondenza della giunzione si trova un campo elettrico molto intenso che tiene separate le zone rimaste con cariche mobili. A questo punto, se il materiale viene illuminato, si liberano elettroni, e perciò si separano delle coppie elettrone-lacuna. Per effetto del forte campo elettrico interno, l'elettrone viene spinto nel materiale di tipo n, mentre la lacuna in quello di tipo p. Questa concentrazione di cariche positive da una parte e di cariche negative dall'altra costituisce la differenza di potenziale che genera la corrente elettrica. Se ai capi dei due elementi si collega un circuito, gli elettroni fluiranno dal semiconduttore al metallo e si andranno a ricombinare con le lacune nella zona di tipo p.

Ecco, dunque, descritto il principio di funzionamento di un cella solare, che consiste proprio in una giunzione p-n. Il meccanismo può essere visualizzato con la Figura 3.4, in cui è evidenziato l'intero percorso degli elettroni. In una prima fase, l'elettrone viene colpito dal fotone e passa dalla banda di valenza a quella di conduzione, poi la corrente di diffusione lo porta nella zona del materiale di tipo n, a questo punto, essendo il potenziale nella parte dograta n del semiconduttore maggiore del potenziale nella zona di tipo p, l'elettrone è costretto a passare attraverso il circuito perché attratto dalla parte drogata positivamente.

È cruciale minimizzare la ricombinazione delle cariche per far sì che queste possano cedere energia al circuito esterno: se le cariche vengono generate e si ricombinano dalla stessa parte della giunzione non danno nessun contributo al flusso di corrente,

¹Sono sempre gli elettroni a muoversi fisicamente, ma ricombinandosi con una lacuna vicina ne creano un'altra nell'atomo da cui si liberano. In questo senso si intende il movimento delle cariche positive.

l'unico risultato è la produzione di calore.



Figura 3.4: Descrizione del flusso di elettroni e del loro livello energetico durante le fasi di funzionamento della cella solare (Kitai, 2011).

La probabilità di raccolta descrive la probabilità che un portatore di carica – generato dall'assorbimento di un fotone in una certa regione del dispositivo – sia raccolto dalla giunzione p-n e possa quindi contribuire al flusso di corrente nel circuito esterno. Tale probabilità dipende dalla distanza che il portatore deve attraversare per arrivare alla giunzione comparata con la lunghezza di diffusione – ovvero la distanza media che una carica percorre tra la generazione e la ricombinazione – ed anche dalle proprietà della superficie della cella solare. Si può bene immaginare che la probabilità di raccolta per cariche generate nella regione di svuotamento è unitaria, dal momento che la coppia elettrone-lacuna viene velocemente separata dal campo elettrico presente alla giunzione e le componenti sono raccolte nelle rispettive parti del semiconduttore dove diventano portatori maggioritari. Lontano dalla giunzione, invece, la probabilità di raccolta decresce. Se il portatore di carica è generato ad una distanza dalla giunzione superiore alla lunghezza di diffusione, allora la probabilità di raccolta decresce.

Un utile modo per comprendere il funzionamento di una cella solare consiste nel ricordare la caratteristica I-V di una giunzione p-n.

Se una giunzione p-n viene illuminata in corrispondenza della regione di svuotamento, allora, in condizioni di polarizzazione inversa, la corrente di saturazione cresce a causa della generazione ottica di coppie elettrone-lacuna. Se tali portatori di carica non fossero fotogenerati, gli elettroni e le lacune disponibili costituenti la corrente di saturazione sarebbero dovuti solamente ad effetti di agitazione termica, e corrisponderebbero a portatori minoritari la cui concentrazione rimarrebbe bassa.

In condizioni di polarizzazione diretta è sempre presente una corrente inversa, che normalmente è molto inferiore a quella di diffusione. In una cella solare, però, la corrente fotogenerata è molto maggiore di quella di diffusione e continua ad essere la componente dominante fino al momento in cui viene applicata una forte polarizzazione diretta in grado di contrastarla. La caratteristica I-V di una cella solare è mostrata in Figura 3.5. Il punto di lavoro per una cella solare è calcolato in modo tale che la corrente fluisca dal teminale positivo della giunzione (parte p), attraverso il circuito esterno, a quello negativo (parte n). In corrispondenza di questo punto, il flusso di corrente è ancora dominato dalla deriva dei portatori fotogenerati piuttosto che dalla diffusione dei portatori maggioritari.



Figura 3.5: Caratteristica I-V di una cella solare o di un fotodiodo in condizioni di assenza e presenza di illuminazione (Kitai, 2011).

Come si osserva in Figura 3.5, il fotodiodo è un rivelatore di luce che opera in polarizzazione inversa. In questo caso, il flusso di elettroni segue la stessa direzione della corrente relativa ad un cella solare, ma l'energia è consumata piuttosto che generata, perché la tensione ha opposta polarità.

3.5 Parametri caratteristici

Dato il legame tra le celle solari e i diodi, è possibile ricavare dalla fisica dello stato solido l'espressione della corrente I che circola nel dispositivo:

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right),$$

dove q è la carica elementare ed I_0 è la corrente di saturazione inversa, che dipende dal tipo, dalla densità di drogaggio e dalla qualità del semiconduttore e della giunzione. Essendo k la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta, $V_t = \frac{kT}{q}$ è chiamato potenziale termico.

Se la giunzione viene illuminata, va considerato un ulteriore termine, ovvero la corrente fotogenerata I_L all'interno del dispositivo:

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) - I_L,$$

in cui il segno negativo risulta da convenzioni di polarità. Si osserva che in corrispondenza di V = 0 V, la corrente non è nulla ma è spostata del valore I_L .

Altre quantità importanti sono I_{sc} (short circuit current), V_{oc} (open circuit voltage) ed il punto di potenza massima P_m , che rappresenta il punto di lavoro ottimale per una cella fotovoltaica, in corrispondenza del quale il prodotto $V \cdot I$ è massimo.

 I_{sc} corrisponde alla corrente massima attraverso la cella solare in corto circuito (V = 0 V) ed è dunque dovuta alla generazione e alla raccolta dei portatori di carica ottici. Per una cella solare ideale con basso valore resistivo, si può considerare $I_{sc} = I_L$.

Imponendo I = 0 A, si ottiene per la tensione prodotta dalla cella:

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

Un ulteriore aspetto da sottolineare è la dipendenza dei parametri caratteristici dalla temperatura: all'aumentare di T si ottiene una riduzione della tensione di circuito aperto ed un aumento della corrente di corto circuito. Nel funzionamento della cella vanno dunque considerati anche questi effetti, dal momento che un cella fotovoltaica generalmente si scalda al sole e le sue prestazioni variano conseguentemente. Infine, si definisce il fattore di riempimento FF (fill factor):

$$FF = \frac{I_{\rm MP}V_{\rm MP}}{I_{\rm sc}V_{\rm oc}},$$

dove, I_{MP} e V_{MP} identificano la corrente e la tensione corrispondenti alla massima potenza sviluppata dalla cella. Il valore di FF per celle solari altamente efficienti è prossimo a 1. Il fattore di riempimento è un parametro che determina la potenza massima sviluppabile dalla cella (Kitai, 2011; Goetzberger *et al.*, 2005).

Le quantità caratteristiche appena descritte sono riportate nel grafico di Figura 3.6.



Figura 3.6: Il IV quadrante di Figura 3.5 è qui riportato nel I per ragioni di convenienza. La potenza massima si ottiene quando l'area del rettangolo ombreggiato viene massimizzata (Mertens, 2014).

3.6 Efficienza

L'efficienza di conversione solare è la proprietà più importante di una cella fotovoltaica:

$$\eta = \frac{FFI_{\rm sc}V_{\rm oc}}{P_{\rm light}},$$

dove con P_{light} si intende la potenza della radiazione incidente sul dispositivo.

Ci sono alcuni vincoli fondamentali che impongono un limite superiore all'efficienza che può essere raggiunta da una cella solare a singola giunzione. Si riscontrano due cause principali che contribuiscono alla perdita di efficienza, oltre ai meccanismi di ricombinazione studiati nella sezione 3.3:

- 1. L'impossibilità di sfruttare i fotoni con energia $h\nu > E_g$, l'energia di gap del semiconduttore. L'energia in eccesso dei fotoni viene trasportata in forma cinetica dai portatori di carica e velocemente convertita in calore attraverso processi di termalizzazione, ovvero di rilassamento verso stati finali di energia più bassa. Ciò avviene prima che i portatori di carica possano essere raccolti e utilizzati. Questo fatto non costituirebbe un problema se lo spettro solare fosse monocromatico, ma nella realtà esso è assimilabile a quello continuo emesso da un corpo nero molto caldo. Tale caratteristica limita l'efficienza di conversione di una cella solare a singola giunzione a valori al di sotto del 50%.
- 2. La discrepanza tra il valore della migliore tensione di lavoro $V_{\rm MP}$ ed $E_{\rm g}$. Per creare una coppia elettrone-lacuna è necessario un fotone che abbia un'energia almeno pari all'energia di gap del semiconduttore utilizzato. In qualsiasi caso, però, $V_{\rm MP} < E_{\rm g}$. Per il silicio, ad esempio, $\frac{V_{\rm MP}}{E_{\rm g}} \approx 60\%$. Ciò significa che l'efficienza totale di conversione sarà al massimo del 30%. Celle solari al silicio hanno raggiunto approssimativamente un'efficienza pari al 25% in laboratorio; per dispositivi basati su GaAs, un semiconduttore con un'ottimale struttura a gap diretto, l'efficienza di conversione è di poco più alta, attorno al 26%.

Come citato precedentemente, l'efficienza dipende anche dalla temperatura di lavoro. In generale, si riscontra una diminuzione di η alle alte temperature, a causa dell'aumento della corrente di saturazione. Ciò siginifica che potrebbe essere vantaggioso produrre energia elettrica fotovoltaica alle alte latitudini, dove le temperature sono più basse. Lo svantaggio, comuque, sarebbe un'illuminazione inferiore per via del più basso angolo del sole rispetto alle zone vicino all'equatore (Kitai, 2011).

La Figura 3.7 mostra l'andamento nel tempo dell'efficienza di conversione solare per le varie tecnologie fotovoltaiche. I valori di cui si parla per il 2015 si riferiscono a prototipi ancora in laboratorio, mentre le celle commercializzate hanno prestazioni minori. Il record per il silicio cristallino senza sistemi di concentrazione è del 25 %. La tecnologia a film sottile che sfrutta la monogiunzione GaAs registra il 28,8 % di efficienza. Come si vede, le celle con più elevato rendimento sono le multigiunzioni, che usate nel fotovoltaico a concentrazione hanno raggiunto il 46 % di efficienza.



Figura 3.7: Il Laboratorio Nazionale per l'Energia Rinnovabile (NREL) registra dal 1976 i valori dell'efficienza di conversione solare per le diverse tecnologie fotovoltaiche. I dispositivi inclusi in questo grafico hanno efficienze misurate in condizioni standard (densità di radiazione j = 1,0 kW/m², temperatura di esercizio della cella T = 25 °C, distribuzione spettrale della radiazione secondo norme IEC 60904-3 e AM1.5) e confermate da laboratori indipendenti (NREL)

Capitolo 4

Celle Tandem

La tecnologia fotovoltaica di terza generazione è stata sviluppata con l'obiettivo di ottenere dispositivi ad alta efficienza e basso costo. L'idea è quella di sfruttare le tecniche note dalla seconda generazione – i metodi di deposizione dei materiali in film sottili – con un aumento modesto delle spese di produzione al m^2 , ma una riduzione considerevole nei costi al Watt di picco¹. Un'altra caratteristica che la terza generazione condivide con la tecnologia a film sottile basata sul silicio è la ricerca di materiali non tossici e altamente reperibili, in modo da poter garantire la produzione su larga scala.

L'efficienza di un dispositivo fotovoltaico può essere aumentata impilando più celle solari caratterizzate da diversi valori di band-gap. Il risultato è una cella multigiunzione con un limite di efficienza teorica di 86,8%, calcolato per una pila infinita di celle operanti indipendentemente (Green, 2001). I semiconduttori composti del III-V gruppo sono buoni candidati per fabbricare tali celle solari per almeno tre ragioni: possono essere cresciuti con qualità molto elevata; i valori della loro energia di gap coprono una vasta gamma spettrale e, avendo per lo più una struttura a bande diretta, sono caratterizzati da un elevato coefficiente di assorbimento; sono molto resistenti.

4.1 Perdite di efficienza in un cella standard

I meccanismi di perdita di efficienza in una cella a singola giunzione sono indicati in

 $^{{}^{1}}W_{p} \equiv$ unità di misura usata per indicare la potenza che un dispositivo fotovoltaico può produrre in condizioni standard di funzionamento (irraggiamento $j = 1,0 \text{ kW/m}^{2}$ e temperatura T = 25 °C).

Figura 4.1, che mostra l'energia degli elettroni nella cella in funzione della loro posizione.



Figura 4.1: Processi di perdita di efficienza in una cella solare standard: (1) termalizzazione; (2) e (3) perdite alla giunzione e ai contatti; (4) ricombinazione (Green, 2003).

Un processo chiave è la termalizzazione (1), in cui una coppia elettrone-lacuna fotoeccitata perde rapidamente l'energia in eccesso rispetto al band-gap, indipendentemente dal suo valore. Ciò significa che, in termini di risultati, un fotone rosso a bassa energia è efficace tanto quanto un fotone blu molto energetico. Questo processo, assieme alla perdita dei fotoni con energia $h\nu < E_g$, limita da solo l'efficienza di conversione di una cella al valore di circa il 44% (Green, 2001). Un altro meccanismo importante è la

ricombinazione (4) di una coppia elettrone-lacuna fotoeccitata. Questa perdita può essere ridotta al minimo utilizzando materiali semiconduttori con proprietà appropriate, ovvero tempi di vita media particolarmente elevati per i portatori fotogenerati. Tale condizione può essere assicurata eliminando i difetti strutturali non necessari. La vita media dei portatori viene determinata a partire dai processi radiativi di ricombinazione nella cella, che costituiscono l'esatto inverso del processo di fotoeccitazione.

Come mostrato da Shockley e Queisser in un fondamentale articolo del 1961 (Shockley *et al.*, 1961), la simmetria tra assorbimento ed emissione di luce durante la ricombinazione radiativa può essere utilizzata per derivare i limiti fondamentali delle prestazioni delle celle solari. In sostanza, la radiazione solare approssima quella emessa da un corpo nero a temperatura $T = 6000 \,\mathrm{K}$. Nell'approccio di Shockley e Queisser, anche la cella solare standard viene considerata come un corpo nero, ma ad una temperatura tipica terrestre T = 300 K. In accordo con questa rapresentazione, il numero di elettroni che fluisce dalla cella solare attraverso il circuito esterno eguaglia la differenza tra il numero di fotoni che il dispositivo assorbe ed emette in un certo range di energia. Gli autori si resero conto che la formula di Planck, che descrive la distribuzione dell'energia di radiazione del corpo nero, doveva essere modificata per un dispositivo in cui la luce viene generata dalla ricombinazione di elettroni con lacune che si trovano in stati diversi di energia, rispettivamente nella banda di conduzione e di valenza. Infatti, la radiazione emessa aumenta esponenzialmente quando la tensione ai capi della cella cresce, se non altro per via dei fotoni con energie maggiori del band-gap. Shockley e Queisser calcolarono, dunque, un limite di efficienza del 31% per un materiale con band-gap pari a 1,3 eV. L'efficienza limite si attesta attorno al 40,8% per un semiconduttore con energy-gap di 1,1 eV quando la luce solare è molto concentrata.

Da un punto di vista teorico, i limiti di efficienza delle celle solari possono essere calcolati in vari modi, ad esempio partendo dalla seconda legge della termodinamica. L'efficienza di conversione dell'energia proveniente da una sorgente a $T_S = 6000$ K, dove la temperatura dell'ambiente è $T_A = 300$ K, assume il valore limite del 95% secondo la relazione di Carnot $\left(1 - \frac{T_A}{T_S}\right)$. Si sottolinea che in questa approssimazione i fotoni emessi dalla cella non sono contati come una perdita, ma si assume che tornino indietro verso il sole, aiutandolo a mentenere la sua temperatura. Un limite di efficienza che tratta i fotoni emessi dal dispositivo come una perdita, assumendo che il processo sia reversibile come nel calcolo di Carnot, è quello di Landsberg pari al 93, 3%.

Ora, se in linea di principio la luce solare può essere convertita in energia elettrica con un'efficienza vicina al limite di Carnot, partendo dalle stesse assunzioni teoriche questo risultato appare in evidente contrasto con il valore del 31%, corrispondente al limite superiore di efficienza di conversione di una cella solare a singola giunzione di prima o seconda generazione, come visto precedentemente. Ciò suggerisce che le prestazioni delle celle solari potrebbero essere migliorate di due o tre volte se venissero messi in campo nuovi concetti di progettazione. Nel calcolo dell'efficienza secondo il metodo di Shockley e Queisser si considera una singola giunzione p-n, ma il valore di η può essere aumentato se vengono impiegati semiconduttori multipli, come illustrato in Figura 4.2, che mette a confronto la parte dello spettro solare utilizzabile da celle a giunzione singola e tripla.



Figura 4.2: Lo spettro solare AM1.5 e le parti di esso che teoricamente possono essere sfruttate da celle Si (a) e celle Ga_{0,35}In_{0,65}P/Ga_{0,83}In_{0,17}As/Ge (b) (Dimroth *et al.*, 2007).

4.2 Multigiunzioni

Si può pensare di eliminare il meccanismo di perdita di efficienza per termalizzazione se l'energia del fotone assorbito è di poco superiore rispetto al valore del gap energetico del materiale di base per la cella solare. Ciò porta al concetto di *cella tandem*, il cui principio di funzionamento è mostrato in Figura 4.3.



Figura 4.3: Funzionamento di una cella tandem (Green, 2003).

Migliorare l'efficienza con le celle tandem significa sfruttare le differenti lunghezze d'onda dello spettro solare. Le celle fotovoltaiche sono costruite impilando semiconduttori con diversi valori dell'energia di gap: le giunzioni costituite da materiali con più alto band-gap sono collocate più vicino alla superficie esposta che fronteggia la radiazione solare, quelle a più bassa energia di gap sono invece sistemate verso l'interno. Il primo strato della cella solare assorbe la luce ad alta frequenza e permette alle componenti della radiazione caratterizzate da lunghezze d'onda più lunghe di raggiungere gli strati più interni.

L'uso di materiali multipli contribuisce ad un aumento sostanziale dell'efficienza di conversione rispetto ai dispositivi a singola giunzione, come si osserva in Figura 4.4, da cui risulta anche chiaro che è difficile realizzare importanti guadagni in efficienza quando i materiali di base delle multigiunzioni sono policristallini o amorfi, dunque con una qualità più bassa rispetto ai cristalli.



Figura 4.4: Efficienza di conversione di celle tandem in funzione del numero di giunzioni e della struttura dei materiali per (a) 1 sole (valore nominale dell'intensità di radiazione solare j = 1,0 kW/m², in un giorno luminso sulla terra) e (b) per dispositivi a concentrazione (Dimroth *et al.*, 2007).

Le prestazioni di una cella tandem migliorano al crescere del numero di celle impilate, raggiungendo il significativo valore di efficienza di 86,8% calcolato per la conversione di radiazione solare diretta da parte di un numero infinito di celle operanti indipendentemente (Green, 2001). In questo caso, ogni cella può essere pensata come un contatore Geiger, che pazientemente attende un fotone della corretta energia. Fortunatamente, le celle tandem hanno un buon rendimento anche per un numero di giunzioni significativamente minore. È stata ottenuta un'efficienza che supera il 40% per celle a 4 giunzioni (cfr. Figura 3.7).

Qualche esempio

L'eleganza del principio di funzionamento delle celle tandem risiede nel fatto che attraverso il semplice meccanismo di impilare semiconduttori con differenti valori del gap energetico si ottiene la suddivisione dello spettro della radiazione incidente e la selezione dei fotoni trattabili indipendentemente da ogni singola cella. Per ottenere il più alto livello di efficienza è necessario scegliere in modo appropriato i materiali, il loro spessore, il livello di drogaggio ed il tipo di collegamento tra le singole giunzioni. Il requisito fondamentale è poi quello di poter estrarre in modo efficiente la potenza elettrica dal dispositivo finale. Due configurazioni sono possibili: un processo meccanico in cui le varie giunzioni vengono costruite separatamente e poste a contatto in un momento successivo, ovvero ogni cella viene considerata come un dispositivo a due terminali; una struttura in cui i materiali con diversi valori di band-gap vengono cresciuti l'uno sull'altro a partire da un singolo substrato. In questo tipo di dispositivo monolitico che ha soltanto due terminali, i semiconduttori sono connessi in serie mediante una giunzione intermedia (p-n tunnel junction) che funge da contatto ohmico attraverso il quale gli elettroni passono per effetto tunnel. Uno schema semplice di una cella tandem a tripla giunzione è mostrato in Figura 4.5.



Figura 4.5: Cella tandem InGaP/InGaAs/Ge. Il band-gap decresce a partire dallo strato più alto permettendo la selettività dei fotoni dello spettro incidente (Conibeer, 2007).

Per lo spettro solare reale – che presenta un alto livello di variabilità – le due configurazioni, in termini di efficienza, non sono equivalenti. Nel caso reale, la configurazione meccanica offre una maggiore flessibilità per via della possibilità di ottimizzare esternamente la curva I-V di ogni cella prima di collegarla al circuito esterno. Nella configurazione monolitica, invece, l'ottimizzazione non è possibile perché, a causa del collegamento in serie, ogni cella deve essere attraversata dalla stessa corrente. La cella tandem così costruita è più sensibile alle variazioni spettrali, e tale sensibilità aumenta al crescere del numero di giunzioni. Per celle costruite ad uso aerospaziale, la sensibilità allo spettro non si pone, essendo esso costante. Per le celle ad uso terrestre, invece, il problema della variabilità è significativo, in modo particolare nei momenti iniziali e finali della giornata, quando l'atmosfera terrestre filtra la luce solare tagliandone alcune frequenze d'onda a seconda dell'inclinazione dei raggi solari. Nonostante i limiti appena citati, i dispositivi tandem in serie vengono scelti maggiormente per via della più elevata facilità di fabbricazione.

I dispositivi tandem che offrono la più alta qualità, e dunque il più alto livello di efficienza, sono basati su materiali monocristallini III-V. Essi sono costruiti in configurazione monolitica attraverso processi epitassiali da fase vapore, che non si basano sulla ricristallizzazione ma su tecniche di crescita a temperatura molto inferiore rispetto a quella di fusione del semiconduttore da depositare sul substrato. La crescita epitassiale è molto costosa, ma permette di ottenere materiali cristallini di elevata qualità. Il processo epitassiale richiede un controllo sul parametro reticolare che deve essere costante. I materiali composti in cui si trova corrispondenza tra i parametri reticolari sono i più semplici da fabbricare con alto grado di purezza. La natura a reticolo abbinato (*lattice-matched*) della cella Ga_{0.5}In_{0.5}P/Ga_{0.99}In_{0.01}As/Ge è il motivo del suo successo: ha infatti ottenuto un'efficienza del 39% a 236 soli sotto un spettro AM1.5 (King et all., 2006). Il Ge, che ha costante reticolare 5,66 A, in questa struttura assorbe circa lo stesso numero di fotoni dei composti GaInAs e GaInP combinati. Dunque, teoricamente, sarebbe possibile ottenere una più alta efficienza se un materiale con band-gap $E_g = 1,0 \text{ eV}$ fosse aggiunto tra le giunzioni GaAs e Ge, come mostrato in Figura 4.6b. GaInNAs ha l'energia di gap desiderata e la costante reticolare che si abbina a Ge. Sfortunatamente, l'aggiunta di N a GaAs porta ad effetti di deterioramento della qualità del materiale, limitando la sua applicabilità ad usi che richiedono una quantità più bassa di fotocorrente (cfr. Figura 4.6c).

Un approccio complementare per la costruzione di dispositivi ad alta efficienza consiste nell'utilizzo di materiali metamorfici, nei quali il reticolo strutturale presenta delle discontinuità, ovvero dei punti di non accoppiamento alle giunzioni. Questo è il caso di $Ga_{0,35}In_{0,65}P/Ga_{0,83}In_{0,17}As/Ge$ (cfr. Figura 4.6d). Il più alto contenuto di In nella cella intermedia ed in quella superiore abbassa il loro valore di gap energetico con il risultato di aumentare la fotocorrente in questi substrati ed ottenerne un accoppiamento migliore alla giunzione con Ge. Nel 2009, il Fraunhofer Institute ha ottenuto per questo tipo di cella un'efficienza del 41, 1 % a 454 soli sotto un spettro AM1.5 (Guter *et all.*, 2009).

Nonostante la difficoltà nella deposizione di materiali con difetti di accoppiamento reticolare, negli ultimi anni le efficienze di conversione delle celle solari metamorfiche hanno raggiunto e sorpassato quelle delle strutture lattice-matched.



Figura 4.6: Multigiunzioni ad alto rendimento con valori di efficienza indicati secondo il limite termodinamico a 500 soli sotto uno spettro diretto AM1.5. La banda nera in (d) indica la struttura metamorfica del dispositivo (Dimroth *et al.*, 2007).

Per quanto riguarda la tecnologia a multigiunzioni, ci sono ancora molti aspetti e possibilità da esplorare. La sfida nella costruzione dei dispositivi è rappresentata dal raggiungimento della qualità strutturale necessaria che sia in grado di ottimizzare l'uso delle proprietà di ogni materiale. Nel prossimo futuro, ci si aspetta che dalle celle tandem sarà ottenibile una efficienza di conversione attorno al 50%. I sistemi di concentrazione della radiazione solare contribuiranno a rendere l'approccio a multigiunzione più competitivo dal punto di vista dei costi.

Conclusioni

Da quanto esposto in questo lavoro, risulta evidente la grande potenzialità del solare fotovoltaico. Tra i metodi di cui maggiormente si occupa la ricerca scientifica in questo settore, è stata analizzata in particolare la tecnologia a multigiunzione, che ha dimostrato ottime capacità di ottimizzazione delle prestazioni delle celle solari, facendo ben sperare per il futuro.

Le celle tandem sono oggi in fase di commercializzazione. Celle a giunzione doppia e tripla basate sui semiconduttori GaInP/GaAS/Ge sono sviluppate per uso aerospaziale con oltre il 30% di efficienza. I dispositivi a quattro giunzioni, usati in sistemi a concentrazione, sono arrivati in laboratorio ad un'efficienza del 46% (NREL). Si attendono miglioramenti costanti per avvicinarsi sempre di più al limite teorico di 86,8% (Green, 2001).

Con il veloce ritmo di sviluppo della scienza dei materiali, molte delle idee che oggi appaiono altamente speculative hanno buone probabilità di diventare attuabili sperimentalmente, contribuendo così a far diventare il fotovoltaico una fonte economica e molto diffusa di energia pulita e di alta qualità in tutto il mondo. L'autore del libro sapienziale di Qoèlet scriveva: «quel che è stato sarà, e quel che si è fatto si rifarà; non c'è niente di nuovo sotto il sole». Il futuro sembra invece richiedere qualcosa di nuovo, e la chiave è proprio nel sole.

Bibliografia

- Bartolazzi, A., 2006. Le energie rinnovabili: energia eolica, energia solare fotovoltaica, energia solare termodinamica, energia da biomasse, energia idroelettrica. Milano: Hoepli.
- Conibeer, G., 2007. Third-generation Photovoltaics. *Mater. Today*, 10(11), 42–50.
- **Dimroth**, F., Kurtz, S., 2007. High-efficiency Multijunction Solar Cells. *MRS* Bulletin, 32(03), 230–235.
- Goetzberger, A., Hebling, C., 2000. Photovoltaic Materials, Past, Present, Future. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 62, 1–19.
- **Goetzberger**, A., Hoffmann, V.U., 2005. *Photovoltaic Solar Energy Generation*. Berlin-Heidelberg: Springer.
- Green, M.A., 1990. Photovoltaics: Coming of Age. Proc. 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1, 1–8.
- Green, M.A., 2001. Third Generation Photovoltaics: Ultra-high Conversion Efficiency at Low Cost. Prog. Photovolt: Res. Appl., 9, 123–135.
- Green, M.A., 2003. Third Generation Photovoltaics. Berlin-Heidelberg: Springer.
- Guter, W., et all., 2009. Current-matched Triple-junction Solar Cell Reaching 41.1% Conversion Efficiency under Concentrated Sunlight. Appl. Phys. Lett. 94, 223504.
- **IRENA**, 2012. Solar Photovoltaics. *IRENA Working Paper, Renewable Energy Technologies: Cost Analysis Series*, 1, 4–11.
- Kazmerski, L.L., 2006. Solar Photovoltaics R&D at the Tipping Point: A 2005 Technology Overview. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 150, 105–135.

- King, R.R., et all., 2006. Metamorphic and Lattice-matched Solar Cells under Concentration. Proc. 4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 1, 760–763.
- Kitai, A., 2011. Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes. The Role of the PN Junction. Chichester: John Wiley & Sons.
- Mertens, K., 2014. *Photovoltaics: Fundamentals, Technology and Practice.* Chichester: John Wiley & Sons.
- Petrova-Koch, V., 2009. Milestones of Solar Conversion and Photovoltaics. In Petrova-Koch, V., Hezel, R., Goetzberger, A. (edd.), *High-efficient Low-cost Photovoltaics*. Berlin-Heidelberg: Springer.
- Shockley, W., Queisser H.J., 1961. Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells. J. Appl. Phys., 32, 510.
- Würfel, P., 2005. *Physics of Solar Cells*. Weinheim: Wiley-VCH.
- ENEA (visitato il 16/06/2015)

```
http://www.enea.it/it/per-la-stampa/le-parole-dellenergia/radiazione-
solare/eclissi-e-radiazione-solare-1/
```

- Global Warming Art (visitato il 16/06/2015) http://www.globalwarmingart.com/wiki/File:Solar_Spectrum_png/
- Green Rhino Energy (visitato il 26/05/2015) http://www.greenrhinoenergy.com/solar/market/micro_market.php/
- INAF (visitato il 25/06/2015)
 http://www.media.inaf.it/2015/03/20/equinozio-con-leclissi/

NREL (visitato il 26/06/2015)
http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg/

RAEE (Rapporto Annuale per l'Efficienza Energetica) ENEA (visitato il 26/06/2015) http://www.enea.it/it/produzione-scientifica/pdf-volumi/raee-2015.pdf/

Ringraziamenti

Desidero ringraziare la Prof.ssa Daniela Cavalcoli per la pazienza, la competenza scientifica e la cordialità con cui mi ha accolta e guidata nel mio percorso.

Rivolgo un pensiero pieno di gratitudine ai miei genitori, Graziella e Gilberto, che hanno atteso con serenità e comprensione l'arrivo del *mio* giorno.

Dedico un pensiero speciale alla Zia Giuliana, la Zietta: non si misura la gioia di poter condividere insieme il risultato del mio lavoro.

Consapevole del fatto che non c'è cammino che riesca per l'opera di una sola persona, ringrazio di cuore i miei compagni di corso e tutti gli amici che hanno determinato in modo significativo tanta parte delle mie giornate e dei miei pensieri in questi ultimi anni: davvero non ci siamo incontrati per caso.

Sono molto riconoscente alla Prof.ssa Paola Giacconi e al Prof. Davide Ventura che hanno colpito la mia immaginazione.

Infine, il pensiero che viene prima di tutti. Una "stanza" tutta per Camilla, mia sorella, che è da sempre la mia principale fonte di ispirazione e a cui mi rivolgo direttamente: «non stancarti mai di volermi bene».

A tutti dedico alcune parole di Simone Weil: «l'Attenzione è la forma più pura e più rara della generosità. A pochissimi spiriti è dato di scoprire che le cose e gli esseri esistono».

Grazie della Vostra generosità!