

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Fotovoltaico di terza generazione: Celle Tandem

Relatore:
Prof.ssa Daniela Cavalcoli

Presentata da:
Sara Iaconianni

Sessione II
Anno Accademico 2013/2014

Abstract

Questa tesi ha come argomento lo studio dei dispositivi fotovoltaici, sistemi che trasformano la radiazione solare in energia elettrica. In particolare è stata approfondita l'analisi di una specifica categoria di celle solari, le *tandem cells*, dispositivi a giunzione multipla in cui la radiazione solare attraversa due o più giunzioni singole caratterizzate da *gap* energetici differenti, al fine di massimizzarne l'assorbimento.

In primo luogo sono state analizzate le caratteristiche della radiazione solare, assimilabile a quella di un Corpo Nero. Successivamente, dopo una presentazione introduttiva dei parametri principali dei dispositivi fotovoltaici, sono state studiate in dettaglio le celle a giunzione singola, sia da un punto di vista elettrico che termodinamico. Infine è stato esposto il funzionamento delle celle *tandem*, dando particolare risalto alla risposta elettrica e ai limiti di efficienza di questi dispositivi.

Indice

Introduzione	5
1 Radiazione e celle fotovoltaiche	7
1.1 Corpo nero	7
1.1.1 Spettro solare e radiazione di corpo nero	7
1.1.2 Dipendenza angolare della radiazione emessa	10
1.1.3 Radiazione diretta e diffusa	13
1.2 Celle solari	15
1.2.1 Semplici dispositivi fotovoltaici	15
1.2.2 Efficienza	16
1.2.3 Proprietà dei materiali.....	18
1.3 Giunzioni	19
1.3.1 Omogiunzioni.....	19
1.3.2 Eterogiunzioni	20
2 Celle a giunzione singola	22
2.1 Efficienza	22
2.1.1 Meccanismi di ricombinazione.....	22
2.1.2 La formulazione di Queisser e Shockley	24
2.2 Caratteristica I-V	27
2.2.1 Equazione di Boltzmann per i fotoni	27
2.2.2 Analisi generale della cella	29
2.3 Termodinamica	30
2.3.1 Controllo dell'entropia	30
3 Celle tandem	34
3.1 Principio di funzionamento	34
3.1.1 Perdite di energia	34
3.1.2 Split-Spectrum cells	35
3.1.3 Stacked cells	38
3.2 Caratteristica I-V	40
3.2.1 Dispositivi a due terminali	40
3.2.2 Sistema a infinite celle solari	41
3.2.3 Soluzione approssimata	41
3.3 Termodinamica	42
3.3.1 Limite generale di conversione fotovoltaica	42
4 Conclusioni	44

Introduzione

Le ragioni per le quali ho scelto di occuparmi dello studio dei dispositivi fotovoltaici sono molteplici, infatti lo sviluppo di celle solari via via più efficienti è necessario per affrontare due grossi problemi della nostra attualità: il primo di natura più strettamente economica, il secondo di ordine ambientale.

Dal punto di vista economico, la limitata disponibilità di combustibile fossile e i rischi legati alla fissione nucleare impongono infatti un'attenta valutazione delle fonti di energia rinnovabili.

L'uso di combustibile fossile ha inoltre contribuito a creare una vasta serie di problemi ambientali: inquinamento, piogge acide ed effetto serra sono solo alcuni esempi; che rendono tuttavia chiara la necessità di privilegiare fonti di energia alternative. Un altro aspetto da considerare riguardo la conversione di energia sulla Terra è lo sviluppo di calore ad essa associato, che contribuisce all'innalzamento della temperatura media globale: le fonti di energia rinnovabili permettono di minimizzare questo problema.

Una cella fotovoltaica ha la proprietà di convertire l'energia dei fotoni incidenti in energia elettrica. Il concetto fondamentale su cui si basa il processo fotovoltaico è piuttosto semplice. Quando un fotone con energia maggiore dell'*energy gap* è assorbito da un materiale semiconduttore (Fig. A) si formano cariche libere, positive e negative, tramite un processo di eccitazione ottica. Condizione fondamentale affinché avvenga il processo fotovoltaico è che il materiale abbia un campo elettrico interno (dovuto ad esempio al drogaggio differente tra due zone) che permetta di separare le cariche e farle fluire in un circuito esterno al semiconduttore, prima che queste si ricombinino.

Gli aspetti di interesse da valutare per un impiego diffuso del fotovoltaico sono tre: il costo, che deve essere contenuto; la durata del funzionamento, abbastanza lunga da recuperare la spesa iniziale e, possibilmente, realizzare

un guadagno; l'efficienza del dispositivo.

Per applicazioni su larga scala è stato stimato un limite inferiore di efficienza pari al 20%. Attualmente il *range* di rendimento delle celle solari va da un 14%, per dispositivi a giunzione singola, fino a più del 40%, per celle a giunzione multipla.

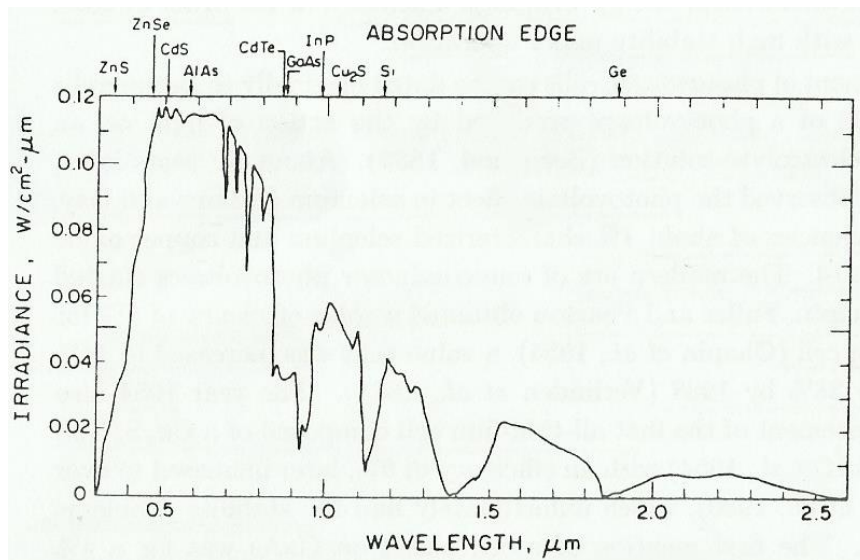


Figura A: La figura mostra lo spettro della radiazione solare che giunge alla Terra. Un materiale semiconduttore, a seconda del suo *energy gap*, assorbirà solo parte di tale spettro (per le omogiunzioni, in particolare, solo la parte di radiazione a sinistra dell'*absorption edge* indicato). [1]

Capitolo 1

Radiazione e celle fotovoltaiche

In questo capitolo, trattando il Sole come corpo nero, si analizza la radiazione che questo emette, e che giunge sulla superficie della Terra. Si considera poi il più semplice dispositivo fotovoltaico, concentrando l'attenzione sul processo di assorbimento della radiazione e l'efficienza con cui avviene la trasformazione in energia elettrica.

1.1 Corpo Nero

1.1.1 Spettro solare e radiazione di corpo nero

Lo spettro solare che raggiunge la superficie della Terra può essere approssimato alla radiazione emessa da un corpo nero a 6050 K, con alcune differenze dovute a vari fattori:

- variazioni locali di temperatura nel disco solare;
- effetti dell'atmosfera solare;
- linee di assorbimento di Fraunhofer;
- lunghezza media del cammino della radiazione nell'atmosfera terrestre.

L'ultimo punto, in particolare, risulta essere di fondamentale importanza. E' conveniente descrivere la lunghezza di tale cammino in termini di "massa d'aria" m_r ,

$$m_r = \sec z \quad (1.1.1)$$

con z angolo di *zenith*, che descrive l'inclinazione del Sole.

Un corpo nero ideale è un perfetto assorbitore di luce e, per una relazione di reciprocità, anche un perfetto emettitore di radiazione. Questo modello matematico può approssimare con successo le caratteristiche di particolari oggetti fisici, denominati appunto corpi neri. La teoria relativa al corpo nero ha un ruolo fondamentale nella determinazione dei limiti di efficienza delle celle solari: infatti, come già detto, la radiazione solare può essere approssimata a quella di un corpo nero, inoltre una cella fotovoltaica ideale è un perfetto assorbitore. Questo legame rappresenta un vantaggio nello studio dei dispositivi fotovoltaici, in quanto le caratteristiche termodinamiche del corpo nero sono già state studiate a fondo.

Radiazione di corpo nero

Un corpo nero può essere pensato come una cavità dalle pareti chiuse, in cui è stato praticato un piccolo foro. Tutta la radiazione che entra nella cavità attraverso tale foro avrà molta difficoltà ad uscirne (specialmente se si suppone che le pareti abbiano una buona capacità di assorbimento), dunque la cavità si comporta come un assorbitore pressoché ideale. D'altra parte, l'area del foro è approssimabile ad un emettitore ideale, per via della reciprocità dei processi di assorbimento/emissione.

Una schematizzazione del corpo nero è illustrata in Fig. 1.1.

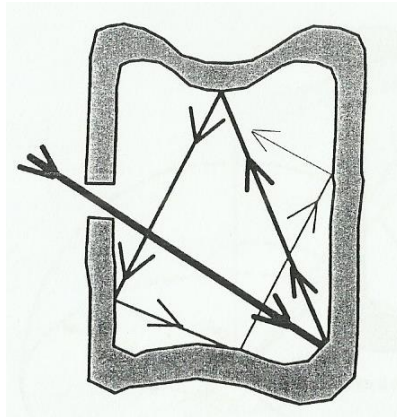


Figura 1.1: La figura mostra una schematizzazione di corpo nero. [2]

Max Planck fu il primo che, basandosi su dati sperimentali, nel 1900 individuò l'espressione corretta dello spettro di emissione del corpo nero e successivamente ne diede un'interpretazione teorica. La spiegazione della sua espressione empirica si basa sullo studio dell'interazione tra la luce e le molecole contenute nella cavità trattate come elementari oscillatori armonici, capaci di assumere valori di energia discreti, multipli di un quanto fondamentale. Nel 1905 Albert Einstein ipotizzò che anche la luce stessa fosse quantizzata: questa intuizione permise a Satyendra Nath Bose, nel 1924, di calcolare le proprietà della radiazione di corpo nero in un modo diverso rispetto a quello utilizzato da Planck, ma del tutto equivalente.

Dal punto di vista di Planck, la radiazione emessa da un corpo nero può essere considerata in equilibrio con quella emessa da un grande numero di oscillatori, ognuno in un diverso stato di eccitazione che corrisponde ad una particolare frequenza della radiazione totale.

Bose dimostrò che si giunge ad una medesima conclusione sfruttando il concetto di particelle quantiche introdotto da Einstein: il numero di particelle aventi una particolare energia corrisponde a un determinato stato di eccitazione dell'oscillatore armonico corrispondente.

Dunque, l'assunzione fondamentale su cui si basa la trattazione di Bose è che la luce sia composta da quanti di energia

$$E = h\nu \quad (1.1.2)$$

$$\text{con momento } k = \frac{h\nu}{c} \quad (1.1.3)$$

da cui si ricava la seguente espressione per le componenti spaziali del momento:

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{h^2 \nu^2}{c^2} \quad (1.1.4)$$

Bose immaginò quindi uno spazio delle fasi a sei dimensioni $xyzk_xk_yk_z$ che racchiude un volume diviso in cellette, a loro volta di volume

$$h^3 = dx dy dz dk_x dk_y dk_z \quad (1.1.5)$$

Per x, y e z fissati, risulta di particolare interesse il sottospazio tridimensionale $k_xk_yk_z$.

Si consideri in tale sottospazio una regione sferica di raggio compreso tra k e $k + dk$: qui vi saranno fotoni aventi circa la stessa frequenza

$$\nu = \frac{ck}{h} \quad (1.1.6)$$

Il volume totale nello spazio delle fasi associato a questi fotoni risulta essere:

$$d\Omega = 4\pi k^2 dk \iiint dx dy dz = 4\pi V \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 d\left(\frac{h\nu}{c}\right) \quad (1.1.7)$$

ove V è il volume fisico della cavità considerata.

Il numero di stati racchiusi in tale volume di fase è:

$$\rho_\nu d\nu = \frac{g}{h^3} d\Omega = g \left(\frac{4\pi V}{c^3}\right) \nu^2 d\nu \quad (1.1.8)$$

con il fattore di degenerazione $g = 2$. Ciò è spiegabile ricordando che la luce, considerata come onda elettromagnetica planare, necessita di due parametri che specificano la sua orientazione (esplicitando lo stato di polarizzazione per ogni frequenza ν).

A questo punto, Bose calcolò la più probabile funzione di distribuzione dei fotoni nello spazio delle fasi, oggi conosciuta come distribuzione di Bose-Einstein:

$$f_{BE} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1.1.9)$$

Quindi, l'energia totale dei fotoni con frequenza in un *range* $d\nu$ per unità di volume della cavità si può scrivere come:

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi \left(\frac{h\nu^3}{c^3}\right) d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1.1.10)$$

1.1.2 Dipendenza angolare della radiazione emessa

Si consideri un corpo nero contenuto in una cavità (Fig. 1.2): tale oggetto, come già detto, deve assorbire tutta la radiazione incidente proveniente dalle pareti della cavità.

Dopo un certo intervallo di tempo, corpo nero e cavità raggiungeranno la stessa temperatura: a questo equilibrio corrisponde la massima emissione di radiazione da parte del corpo nero. Se si immagina ora di ruotare o spostare l'oggetto all'interno della cavità è ovvio dedurre che la sua temperatura resterà invariata: ciò significa che il corpo continua ad assorbire la stessa quantità di radiazione dalle pareti, e dunque tale radiazione deve essere isotropa. Inoltre, se la sua temperatura resta costante, significa anche che il corpo nero continua ad emettere la stessa quantità di radiazione, che si può quindi supporre dipendente solo dalla temperatura del corpo. Quest'ultima considerazione significa esplicitamente che un corpo nero deve essere un emettitore perfetto in ogni direzione, e per ogni lunghezza d'onda.

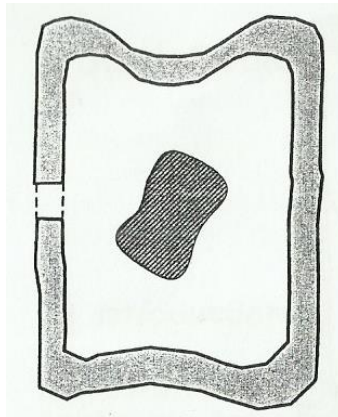


Figura 1.2: Corpo nero in una cavità. [2]

Si consideri ora una porzione di superficie dA di un corpo nero che emette radiazione, e ci si concentri in particolare sulla direzione di emissione definita dagli angoli θ e φ (Fig. 1.3).

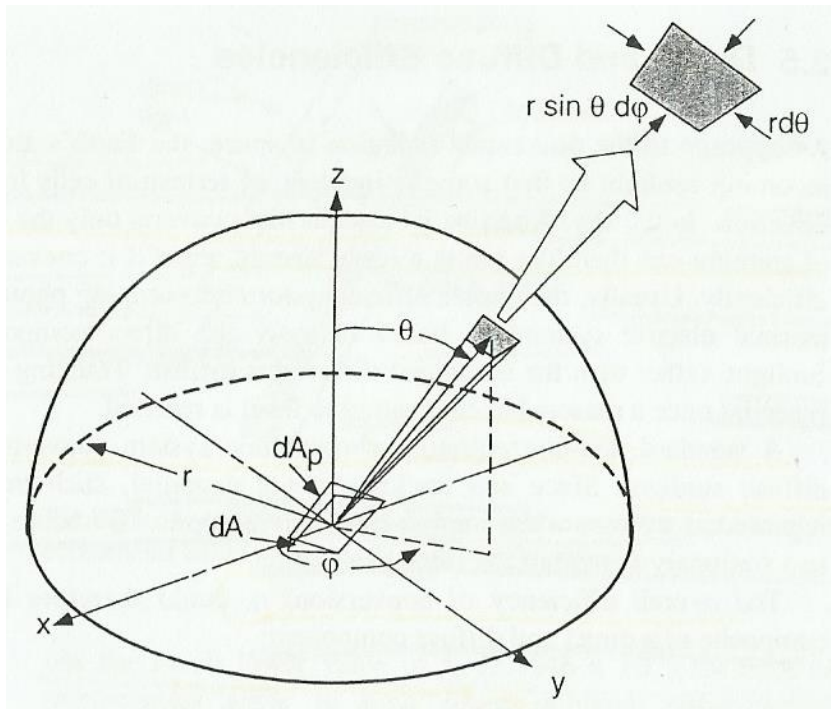


Figura 1.3: La figura mostra la costruzione geometrica necessaria per studiare la dipendenza angolare della radiazione emessa da una piccola area dA di un corpo nero. [3]

Nella Fig. 1.3 è mostrata anche la proiezione dA_p dell'area dA sul piano normale alla direzione individuata da θ e φ , il cui valore risulta essere:

$$dA_p = dA \cos\theta \quad (1.1.11)$$

In base alle considerazioni precedenti, si deduce che il flusso di radiazione R emesso da una dA_p unitaria, sotto un angolo solido unitario, è costante: per provarlo, infatti, basta supporre che l'emisfero rappresentato nella figura rappresenti la superficie di una cavità entro cui è posto il corpo nero radiante.

Appare altresì chiaro che il flusso radiativo di una generica superficie dA dipende invece dalla quantità $\cos\theta$.

Le superfici con questa caratteristica sono dette superfici *Lambertiane*, e hanno un ruolo fondamentale nello studio dell'assorbimento della luce delle celle fotovoltaiche.

Attraverso la costruzione finora utilizzata, è anche possibile calcolare la quantità di radiazione emessa sotto un generico angolo solido (finito, ma non necessariamente unitario). Con particolare riferimento alla Figura 1.3, l'angolo solido corrispondente alla porzione di emisfero evidenziata vale:

$$d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \quad (1.1.12)$$

Per quanto detto finora, la radiazione che fluisce attraverso l'angolo $d\Omega$, emessa da una generica dA del corpo nero risulta essere:

$$\Phi = R \cos\theta \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \quad (1.1.13)$$

Integrando su un intervallo di variazione definito si calcola la radiazione che fluisce attraverso un generico angolo solido finito, non unitario:

$$\begin{aligned}\Phi &= \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} R \cos\theta \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\varphi = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \int_{\operatorname{sen}\theta_1}^{\operatorname{sen}\theta_2} \operatorname{sen}\theta \, d(\operatorname{sen}\theta) \, d\varphi = \\ &= R \left(\frac{\operatorname{sen}^2\theta_2 - \operatorname{sen}^2\theta_1}{2} \right) (\varphi_2 - \varphi_1)\end{aligned}\quad (1.1.14)$$

Se $\varphi_1 = \theta_1 = 0$, $\theta_2 = \pi/2$ e $\varphi_2 = 2\pi$ allora la radiazione totale emessa da una dA che fluisce attraverso tutto l'emisfero vale $R\pi$.

Per studiare in modo più mirato il meccanismo di assorbimento di una cella solare, può essere utile (sempre attraverso la costruzione usata finora) calcolare la radiazione emessa da un elemento di superficie terrestre e intercettata dal disco solare. In questa analisi si considera la Terra come corpo nero radiativo (di cui si studia, appunto, una porzione di superficie dA), la superficie del Sole è invece identificata con l'emisfero del nostro modello (cioè con le pareti della cavità che contiene il corpo nero). Si consideri il Sole a picco sulla dA considerata: in questo caso

$$\operatorname{sen}\theta_2 = \frac{r_s}{d_{es}} \quad (1.1.15)$$

con r_s che indica il raggio del Sole e d_{es} la distanza tra la dA considerata e il Sole. Una stima di θ_2 risulta essere:

$$\theta_2 = 0.26657(1)^\circ \quad (1.1.16)$$

e la radiazione emessa da dA che intercetta il Sole vale:

$$\left(\frac{r_s}{d_{es}}\right)^2 \pi = f_\omega \pi = (2.1646(1) \cdot 10^{-5}) \pi \quad (1.1.17)$$

I numeri tra parentesi rappresentano le incertezze dovute al cambio di posizione della Terra rispetto al Sole.

Se l'elemento di superficie terrestre dA e il Sole si trovano alla stessa temperatura, per la reciprocità emissione/assorbimento il flusso di radiazione emesso da dA deve essere bilanciato da un flusso uguale e contrario proveniente dalla superficie del Sole; dunque l'espressione (1.1.17), con R (tasso di radiazione solare) al posto di f_ω , fornisce anche una stima della radiazione totale emessa dal Sole che viene assorbita dall'area dA sulla Terra (che, ora lo si vede chiaramente, rappresenta la superficie di una cella fotovoltaica).

Il fatto che la radiazione diretta del Sole giunga su una così ristretta porzione della superficie terrestre sotto un *range* di angoli così limitato può essere sfruttato per massimizzare il rendimento dei dispositivi fotovoltaici:

- le piccole dimensioni della cella rendono la radiazione diretta del Sole molto concentrata, il che aumenta l'efficienza del dispositivo;
- la limitata diffusione angolare fa sì che la ricombinazione delle cariche libere prodotte all'interno della cella possa essere quasi soppressa,

limitando al massimo l'angolo di assorbimento della radiazione (e di conseguenza l'angolo di emissione di radiazione).

Nella condizione ideale in cui tra la cella fotovoltaica e il Sole vi è il vuoto, l'operazione che massimizza la concentrazione di luce che intercetta il dispositivo è creare un *design* ottico che guidi tutta la radiazione emessa dalla cella in direzione del Sole. In questo caso, per reciprocità, tutta la radiazione emessa dal Sole raggiunge l'area dA della cella sulla Terra. Il massimo livello di concentrazione possibile sulla superficie dA è:

$$\left(\frac{d_{es}}{r_s}\right)^2 = 46198(2) \quad (1.1.18)$$

In questa condizione, l'intensità energetica sulla superficie della cella fotovoltaica è quasi pari a quella presente sulla superficie del Sole.

Se la cella solare è immersa in un mezzo con indice di rifrazione n , la massima concentrazione raggiungibile su dA è:

$$\left(\frac{d_{es}}{r_s}\right)^2 n^2 \quad (1.1.19)$$

Attualmente, il massimo livello di concentrazione raggiunto è pari a 84000, con una potenza in uscita del dispositivo fotovoltaico di 7.2kW/cm^2 . [4]

1.1.3 Radiazione diretta e diffusa

La situazione precedentemente descritta, in cui la radiazione solare giunge alla cella fotovoltaica sotto un angolo quasi nullo, è ideale: in realtà, l'atmosfera terrestre diffonde la luce incidente sul dispositivo in tutte le direzioni, quindi una cella solare che converta solo la radiazione diretta realizzerebbe un forte spreco energetico, pur convertendo quasi totalmente la frazione di luce diretta. I dispositivi fotovoltaici possono essere divisi in due famiglie:

- sistemi fotovoltaici a concentrazione, basati sulla conversione della sola componente diretta di radiazione;
- sistemi fotovoltaici non a concentrazione, in grado di convertire anche la radiazione diffusa.

Nel primo caso risulta necessario che la cella sia mobile, e che sia programmata per seguire la posizione del Sole (in modo da massimizzare l'assorbimento di raggi diretti), mentre per la seconda categoria il *tracking* del Sole non è necessario ma, se implementato, aumenta il rendimento del dispositivo di circa il 40%.

L'efficienza totale di conversione η può quindi essere considerata come somma di due componenti:

$$\eta = f_{dir} \eta_{dir} + (1 - f_{dir})\eta_{diff} \quad (1.1.20)$$

con f_{dir} frazione di radiazione diretta, η_{dir} efficienza di conversione di questa componente e η_{diff} efficienza di conversione della componente di radiazione diffusa. Per un sistema fotovoltaico a concentrazione, di

norma $\eta_{\text{diff}} = 0$; per un sistema non a concentrazione invece $\eta \cong \eta_{\text{diff}}$. In generale, $\eta_{\text{diff}} < \eta_{\text{dir}}$.

Ovviamente, la soluzione migliore è implementare un dispositivo che, oltre a convertire con grande efficienza la componente diretta della radiazione, possa convertire in modo soddisfacente anche la frazione di luce diffusa. Un dispositivo con queste caratteristiche è illustrato nella Fig. 1.4.

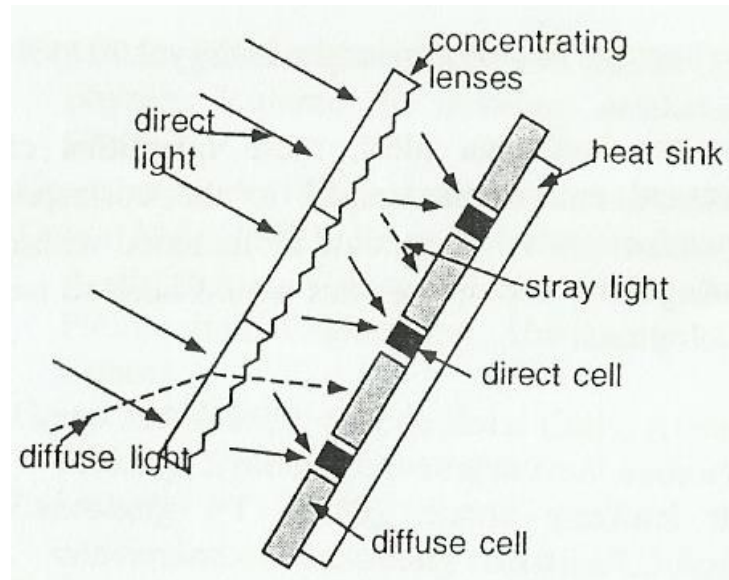


Figura 1.4: La figura mostra un dispositivo fotovoltaico con un alto coefficiente di conversione sia per quanto riguarda la radiazione diretta che quella diffusa. [2]

Dal punto di vista costruttivo, un coefficiente η_{dir} ottimale si ottiene quando tutta la luce emessa dalla cella fotovoltaica è diretta verso il Sole. Questo risultato può essere ottenuto in due modi:

- realizzando un *design* ottico che faccia emettere alla cella una radiazione in direzione del Sole altamente concentrata;
- realizzando un *design* ottico che permetta alla cella di assorbire la luce incidente solo sotto un certo angolo (dunque l'emissione di radiazione da parte del dispositivo sarà concentrata solo nel *range* di angoli selezionato): in quest'ultimo caso la radiazione, sia emessa che assorbita, assume il valore f_{ω} .

Entrambe le soluzioni risultano difficili da attuare, e normalmente un livello di concentrazione pari a 1000 è ritenuto un ottimo risultato.

Il coefficiente η_{diff} è calcolato invece considerando il valore più basso di radiazione, f_{ω} , per quanto riguarda la luce proveniente dal Sole; e, al contrario, si cerca di massimizzare la radiazione emessa dalla cella.

1.2 Celle solari

1.2.1 Semplici dispositivi fotovoltaici

In Fig. 1.5 è illustrato il più semplice circuito equivalente di una cella solare. Il generatore corrisponde alla fotoeccitazione, il diodo è responsabile del campo elettrico interno; si assumono inoltre $R_s = 0$ e $R_p = \infty$.

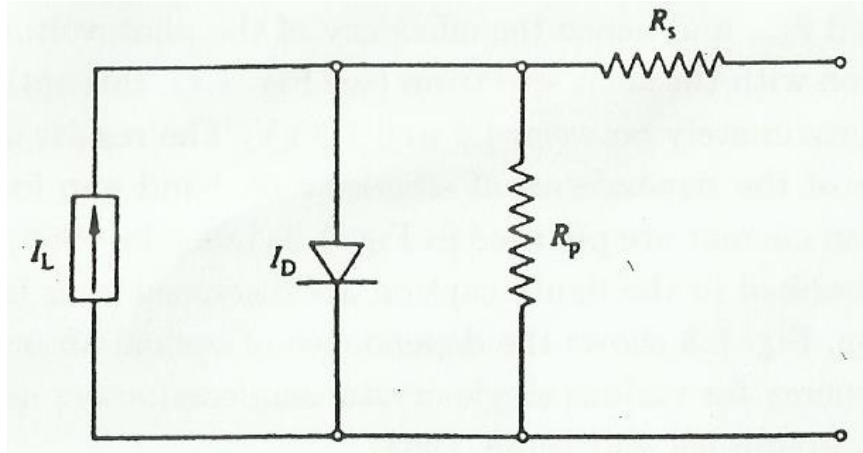


Figura 1.5: l'immagine mostra il più semplice circuito equivalente di una cella fotovoltaica. [1]

Assumendo che la corrente generata dalla luce sia sommabile alla corrente che fluisce al buio, in presenza di fotoeccitazione si può scrivere: [1]

$$J = J_0 e^{\frac{q\Phi}{nkt}} - J_L \quad (1.2.1)$$

ove il primo termine a secondo membro rappresenta la corrente diretta indotta dalla differenza di potenziale Φ , mentre J_L indica la corrente inversa associata alla fotoeccitazione. J_0 è chiamata corrente di saturazione inversa, n è il fattore di idealità e dipende dal meccanismo di trasporto nella giunzione.

Di particolare interesse per le celle solari è lo studio dell'andamento della corrente I in funzione del potenziale: questo grafico è chiamato caratteristica del dispositivo (Fig. 1.6).

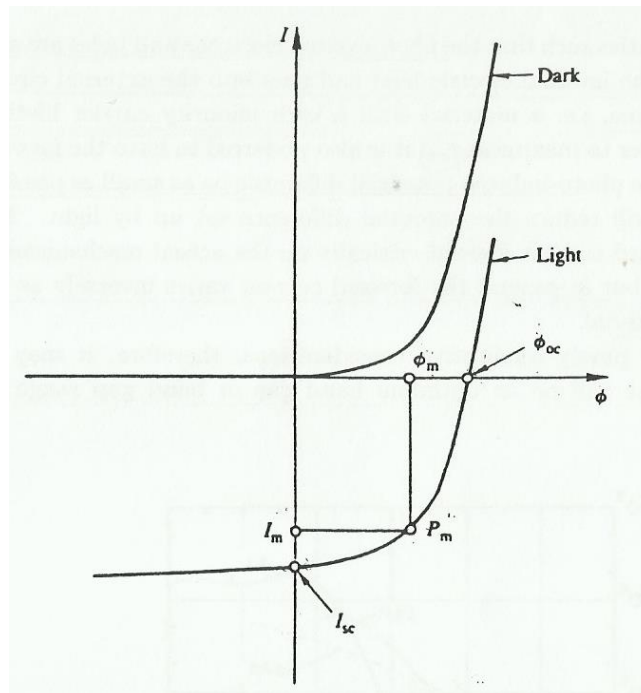


Figura 1.6: Tipiche caratteristiche I-V di una cella solare, in condizione di buio (sopra) e per un dispositivo irradiato (sotto). [1]

Come si nota dal grafico, in condizione di corto circuito ($\Phi = 0$) ho corrente nulla solo in caso la cella solare sia al buio: per la condizione di illuminazione, dall'equazione (1.2.1) ricavo:

$$J = -J_L \quad (1.2.2)$$

ciò significa che la corrente di corto circuito è controllata dalla fotoeccitazione.

Per ottenere $I = 0$ anche in presenza di radiazione è quindi necessario applicare al dispositivo una certa tensione, calcolabile dall'equazione (1.2.1) ponendo $J = 0$:

$$\Phi_{oc} = \frac{nkt}{q} \ln\left(\frac{J_L}{J_0} + 1\right) \quad (1.2.3)$$

1.2.2 Efficienza

Al fine di ottimizzare il rendimento della cella solare è necessario massimizzare sia J_{sc} (intensità di corrente di corto circuito) sia Φ_{oc} (voltage a circuito aperto).

Per massimizzare J_{sc} è necessario che il dispositivo assorba più energia incidente possibile: è dunque opportuno utilizzare un materiale che abbia un *gap* energetico piccolo, in modo che il *range* di assorbimento sia piuttosto esteso.

Inoltre è necessario evitare il più possibile che le cariche libere si ricombinino prima di fluire nel circuito esterno, dunque tali cariche (minoritarie) devono avere un tempo di vita medio piuttosto lungo e una grande mobilità.

Per massimizzare Φ_{oc} serve invece che la corrente diretta prodotta dal potenziale fotoindotto sia il più piccola possibile: generalmente, tale corrente risulta inversamente proporzionale all'*energy gap*.

Appare immediatamente evidente che i due fronti sui quali si lavora per aumentare l'efficienza sono in contrasto: ciò significa che esisterà un *range* di *gap* ottimali, che massimizzano sia J_{sc} che Φ_{oc} . In particolare, per l'interazione con la radiazione solare, tale intervallo energetico ricade tra 1.2 eV e 1.8 eV.

Un altro parametro che permette di controllare il rendimento è il prodotto della densità di corrente J e del voltaggio Φ : maggiore è questo prodotto, maggiore è l'efficienza del dispositivo.

Facendo riferimento alla Fig. 1.6, l'efficienza η può anche essere espressa come:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{rad}} = \frac{J_m \Phi_m}{P_{rad}} = \frac{J_{sc} \Phi_{sc} ff}{P_{rad}} \quad (1.2.4)$$

con P_{rad} a indicare la potenza della radiazione incidente sulla cella, P_m ad indicare la potenza massima del dispositivo e *ff* a rappresentare il *fill factor*, parametro che fornisce una misura di quanto sia squadrata la caratteristica I-V. Chiaramente, J_m e Φ_m rappresentano la densità di corrente e il voltaggio corrispondenti al punto di potenza massima.

Dall'equazione (1.2.4) è possibile ottenere per il *fill factor* la seguente espressione:

$$ff = \frac{J_m \Phi_m}{J_{sc} \Phi_{oc}} \quad (1.2.5)$$

L'equazione (1.2.5) può essere calcolata come segue. Dapprima è necessario determinare il valore di Φ_m , che può essere ottenuto moltiplicando l'equazione (1.2.1) per Φ e successivamente massimizzando tale espressione. Si ottiene:

$$\Phi_m = \Phi_{oc} - \frac{n k T}{q} \ln \left(\frac{q \Phi_m}{n k T} + 1 \right) \quad (1.2.6)$$

con n fattore di idealità e k costante di Boltzmann.

A questo punto, sostituendo $\Phi = \Phi_m$ nell'espressione (1.2.1) si può ricavare J_m ; infine si procede al calcolo di *ff*.

Fattori che possono limitare l'efficienza

Vi sono vari fattori che limitano il rendimento di un dispositivo fotovoltaico. Di seguito si elencano quelli più significativi, considerando come modello una cella standard al Silicio irradiata dalla luce solare; per ogni fattore, tra parentesi, è indicata una stima percentuale della corrispondente diminuzione dell'efficienza.

- Sulla superficie della cella solare è presente una griglia in cui fluisce la corrente prodotta, dunque l'area effettiva della superficie del dispositivo è ridotta (~ -4%);
- alcuni fotoni non sono assorbiti, ma vengono riflessi (~ -2%);

- alcuni fotoni, seppur assorbiti, non producono cariche libere: ciò può succedere, ad esempio, a causa di difetti nel cristallo (~ -1%);
- alcuni fotoni hanno un'energia $E = h\nu < E_g$, e dunque non producono cariche libere (~ -19%);
- i fotoni con $E = h\nu > E_g$ dissipano la loro energia in eccesso sotto forma di calore, per cui le cariche libere hanno maggiore probabilità di ricombinazione (~ -29%)
- non tutte le cariche libere prodotte vengono accelerate dal campo elettrico interno: ciò è espresso dal parametro $\eta_Q < 1$. Ponendo $\eta_Q = 0.90$ si ha decremento dell'efficienza di circa il 5%;
- in generale $ff < 1$. Ponendo $ff = 0.78$ l'efficienza subisce un calo di circa il 5%.

1.2.3 Proprietà dei materiali

Al fine di massimizzare l'efficienza di una cella solare, la scelta dei materiali ricopre un ruolo fondamentale. Di seguito si analizzano i requisiti principali richiesti.

Come già detto, il *gap* energetico del materiale deve essere sufficientemente piccolo affinché sia assorbita un'ampia porzione dello spettro solare, allo stesso tempo deve anche essere abbastanza grande da minimizzare J_0 , la corrente di saturazione inversa.

La lunghezza di diffusione delle cariche minoritarie deve essere la maggiore possibile, poiché in questo modo le cariche prodotte lontano dalla giunzione avranno più probabilità di entrare nel circuito prima di ricombinarsi.

La lunghezza di diffusione è data da:

$$L_{min} = \sqrt{D_{min} \tau_{min}} = \left(\frac{kT}{q} \mu \tau_{min}\right)^{1/2} \quad (1.2.7)$$

con D_{min} costante di diffusione delle cariche minoritarie, μ mobilità delle cariche minoritarie e τ_{min} tempo di vita medio delle cariche minoritarie.

Il valore di τ_{min} è fortemente influenzato da diversi fenomeni che hanno luogo sia nel corpo del semiconduttore che sulla sua superficie, pertanto l'ottimizzazione del rendimento parte sia dal controllo della crescita del cristallo che dal suo drogaggio.

Per lo stesso motivo bisogna fare particolare attenzione alla formazione della giunzione, poiché durante questo processo si influisce pesantemente sui valori di J_0 e sul fattore di idealità n .

Per il circuito equivalente di Fig. 1.5 si sono supposte $R_s = 0$ e $R_p = \infty$, condizioni ideali che determinano un $ff \cong 1$. Nella realtà $R_s > 0$, a causa sia delle resistenze interne alla massa del materiale sia della resistenza presente alla giunzione tra metallo e semiconduttore. Analogamente $R_p < \infty$, e risulta ridotta a causa delle imperfezioni del cristallo, che concorrono ad aumentare J_0 e a diminuire Φ_{oc} .

Infine, le celle solari sono pensate per lavorare a lungo, dunque bisogna considerare attentamente tutta una serie di fenomeni fisici e reazioni chimiche che possono avvenire nel tempo, compromettendo la stabilità del dispositivo.

1.3 Giunzioni

Vi sono sei diversi tipi di giunzione, tra materiali semiconduttori e non, che trovano applicazione nella costruzione di celle fotovoltaiche. Ognuna di queste giunzioni ha la proprietà fondamentale di creare il campo elettrico interno necessario a separare ed accelerare le cariche libere, facendole fluire nel circuito esterno. Di seguito sono illustrati i due tipi di giunzione che coinvolgono due porzioni di semiconduttore.

1.3.1 Omogiunzioni

Una omogiunzione coinvolge due porzioni dello stesso materiale semiconduttore, una parte è drogata di tipo p e l'altra di tipo n. In Fig. 1.7 sono rappresentati il livello vuoto E_{vac} e la corrispondente affinità elettronica χ_s , la banda di conduzione E_C , il livello di Fermi E_F , la banda di valenza E_V , l'*energy gap* E_g e il potenziale di diffusione $q\phi_D$. La funzione lavoro $q\phi_W$ del semiconduttore, pari all'energia minima da fornire al sistema per estrarre un elettrone, è definita come $(E_{vac} - E_F)$: dalla figura si nota che questa energia è maggiore per la porzione drogata p rispetto a quella drogata n.

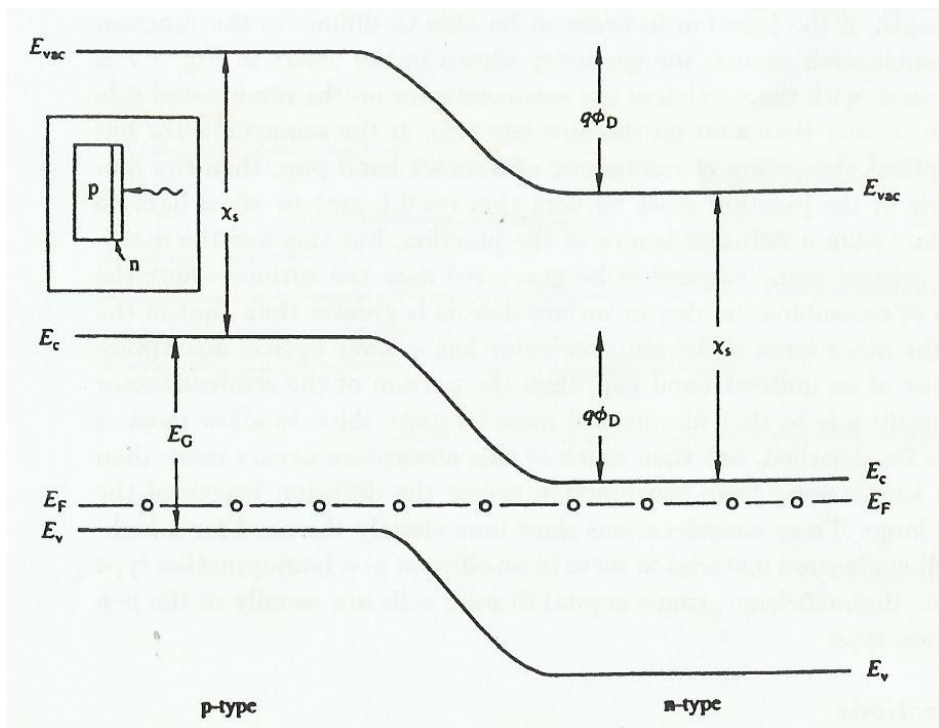


Figura 1.7: La figura rappresenta il diagramma delle bande energetiche per una omogiunzione p-n caratterizzata da una uguale densità di drogaggio per le due porzioni di materiale. [1]

In particolare, risulta:

$$(q\phi_{wp} - q\phi_{wn}) = q\phi_D \quad (1.3.1)$$

Le bande energetiche, in corrispondenza della giunzione, risultano piegate per la presenza di un campo elettrico interno.

Fisicamente il potenziale di diffusione è dovuto al trasferimento di elettroni dalla porzione drogata n alla porzione drogata p, al fine di stabilire un livello di Fermi costante all'interno del materiale. Questo trasferimento comporta la formazione di una "regione di svuotamento" (*depletion region*) vicino alla giunzione, in cui si ha un accumulo di carica positiva dovuto alla presenza di donatori ionizzati. Analogamente si realizza una *depletion region*, nei pressi della giunzione, anche dal lato p; in questo caso sarà formata da un accumulo di carica negativa, dovuto alla presenza di accettori ionizzati.

Nel caso in cui il drogaggio sia uguale in tutto il semiconduttore, lo spessore delle *depletion regions* è lo stesso su entrambe le facce della giunzione.

La fotoeccitazione produce cariche libere negative nella parte p e cariche libere positive nella parte n. Tali cariche sono dette minoritarie, e tendono a diffondere verso la giunzione (ovviamente il loro flusso ha versi opposti): se riescono a raggiungerla senza ricombinarsi durante il percorso vengono poi incanalate nel circuito esterno.

Una tecnica frequentemente usata nella costruzione delle omogiunzioni è realizzare uno strato di semiconduttore molto più sottile in corrispondenza del lato illuminato dal Sole. Questo accorgimento è utile in ogni caso, infatti:

- se il materiale ha un alto potere di assorbimento, uno strato sottile (~0.1 μm) permette alla radiazione di penetrare fin entro la giunzione. Lo svantaggio consiste però nella generazione di cariche libere molto vicino alla superficie del dispositivo, ove la probabilità di ricombinazione è maggiore rispetto a quella che si ha nel corpo vero e proprio del materiale;
- se il semiconduttore ha una capacità di assorbimento bassa, è viceversa necessario che la porzione di materiale opposta al lato illuminato sia spessa, in modo da assorbire più luce possibile.

1.3.2 Eterogiunzioni

Una eterogiunzione p-n si realizza tra due semiconduttori diversi, ciascuno col proprio *gap* energetico e la propria affinità elettronica.

Nella Fig. 1.8 è rappresentata la situazione in cui l'*energy gap* della parte drogata p è minore di quello della parte drogata n: $E_{g1} < E_{g2}$. Come nel caso illustrato precedentemente, si assume inoltre che l'intensità del drogaggio sia la stessa per entrambi i materiali, per cui la larghezza delle *depletion regions* sarà la stessa su entrambi i lati della giunzione.

La situazione in una eterogiunzione è molto complessa, la seguente trattazione si basa però sul modello semplificato di Anderson (Anderson, 1962). Secondo tale modello, si assume che l'affinità elettronica del materiale p sia minore di quella del materiale n ($\chi_1 < \chi_2$) in modo da evitare picchi energetici nella banda di conduzione che impediscano il trasporto di elettroni dalla porzione drogata p a quella drogata n.

La fotoeccitazione può agire indifferentemente sia sulla porzione n (*back-wall*) sia sulla parte drogata p (*front-wall*). L'eccitazione dalla parte n beneficia del fatto che l'*energy gap* sia maggiore rispetto al lato p: il materiale si comporta come una "finestra" sulla regione p, che assorbirà la maggior parte della luce che penetra attraverso la giunzione, realizzando così una perdita minima di radiazione.

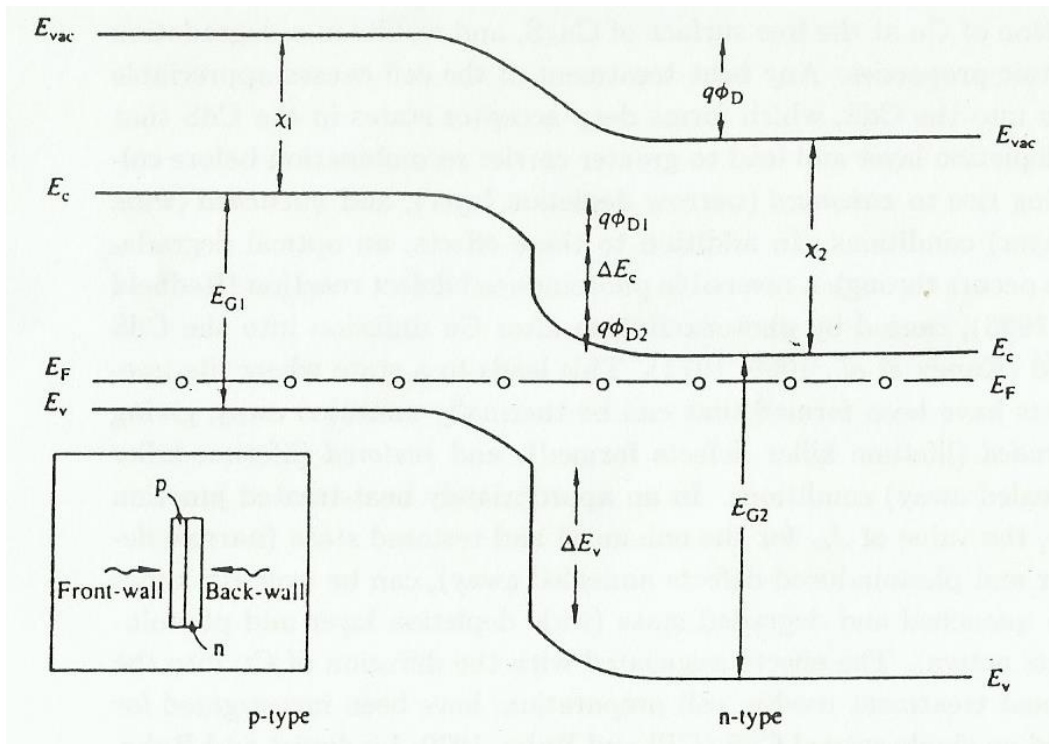


Figura 1.8: La figura mostra il diagramma delle bande energetiche per una eterogiunzione p-n caratterizzata da una uguale intensità di drogaggio per le due porzioni di materiale. [1]

L'eterogiunzione presenta tuttavia problemi legati alla possibilità di non corrispondenza reticolare tra i due diversi materiali usati. Questo comporta la presenza di zone localizzate di discontinuità all'interno del dispositivo, in corrispondenza delle quali aumenta la probabilità di ricombinazione delle cariche libere.

Una variante dell'eterogiunzione sopra descritta consiste nell'inserire un sottile strato di materiale isolante tra i due diversi semiconduttori (*S/S junction*) al fine di ridurre le correnti che si formano alla giunzione, e che concorrono ad abbassare Φ_{oc} .

Capitolo 2

Celle a giunzione singola

Questo capitolo è dedicato a uno studio più approfondito delle celle solari composte da una singola giunzione p-n. Dopo aver analizzato i processi di ricombinazione e riassorbimento tipici di queste celle si procede in una più accurata determinazione della loro efficienza e della loro caratteristica; infine si considera l'aspetto più propriamente termodinamico del dispositivo.

2.1 Efficienza

2.1.1 Meccanismi di ricombinazione

Nella Fig. 2.1 è rappresentato il diagramma delle bande energetiche di una giunzione p-n standard. E' inoltre evidenziato dove avvengono le perdite di energie più significative quando il dispositivo è illuminato.

Nella regione drogata n (la parte destra di Fig. 2.1) gli elettroni possono fluire facilmente da e verso il contatto tra semiconduttore e metallo, mentre ciò non avviene per le lacune. Nella regione di tipo p vale il viceversa. Questa asimmetria causa un flusso di cariche libere in versi opposti.

Il fluire delle cariche può essere descritto in termini di un gradiente di potenziale, chiamato potenziale quasi-Fermi o elettrochimico. Se le cariche libere hanno elevata mobilità, è sufficiente anche un potenziale modesto per avere correnti significative: assumendo di avere una mobilità infinita è possibile semplificare molto l'analisi del dispositivo.

In condizioni ideali, gli elettroni fluiscono facilmente sia all'interno del materiale drogato n che attraverso la giunzione metallica, cioè è auspicabile avere una bassa resistenza di contatto. Questa condizione corrisponde all'avere continuità tra il livello di quasi-Fermi per gli elettroni nel semiconduttore e il livello di Fermi per gli elettroni nel metallo (come illustrato in Fig. 2.1). Analogamente, il livello di quasi-Fermi per le lacune nella regione p dovrà corrispondere al livello di Fermi nel metallo. Questa richiesta si traduce nell'avere i due livelli quasi-Fermi costanti all'interno di tutto il materiale semiconduttore, separati da un'energia $E = qV$ (con V voltaggio applicato al dispositivo).

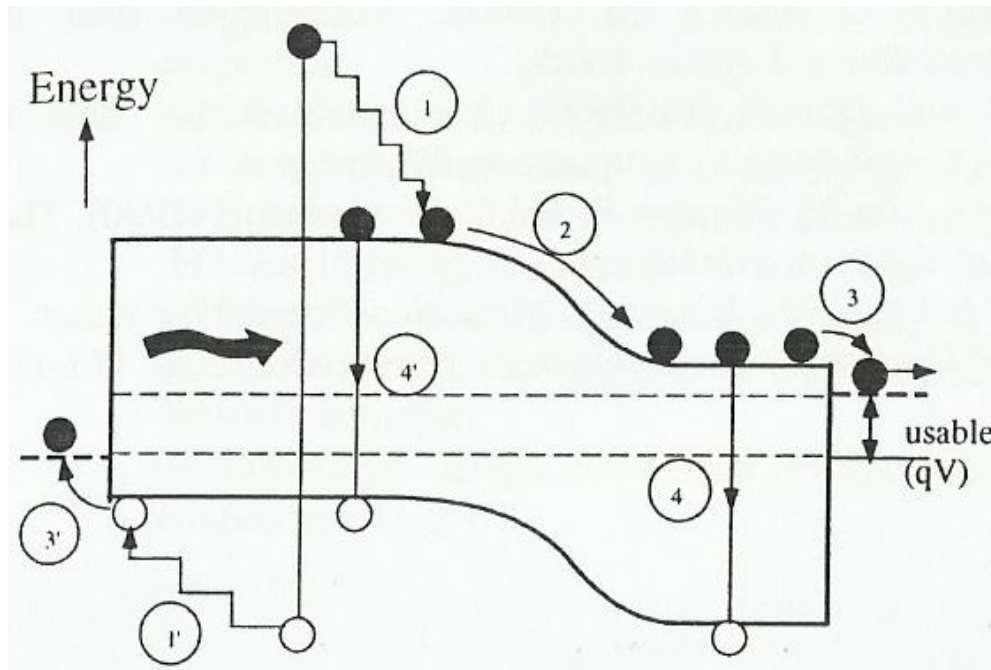


Figura 2.1: l'immagine mostra le bande energetiche di una giunzione p-n. Vi sono anche rappresentati i processi di conversione in cui si verificano le maggiori perdite di energia: (1) termalizzazione nel reticolo, (2) perdita alla giunzione, (3) perdita al contatto col metallo, (4) perdita per ricombinazione. [2]

Osservando la Fig. 2.1 appare immediatamente chiaro che, in base alle assunzioni fatte, in corrispondenza dei contatti metallici si avrà una discontinuità tra il livello quasi-Fermi delle cariche minoritarie e il livello di Fermi del metallo: assumendo nullo il flusso di portatori di carica minoritaria attraverso tali contatti il problema è superato, e l'analisi della cella risulta ulteriormente semplificata.

Assumendo le lunghezze di diffusione $L_{\min} = \infty$, tutte le cariche libere fotogenerate sono incanalate nel circuito esterno, quindi la corrente I prodotta può essere espressa come:

$$I = q \iiint^V G \, dV - q \iiint^V U \, dV \quad (2.1.1)$$

con G e U tassi di generazione e ricombinazione nell'unità di volume. Il primo termine dell'equazione rappresenta la totalità delle coppie elettrone-lacuna generate dalla luce incidente (cioè I_L , la corrente prodotta in assenza di ricombinazione). Il secondo termine esprime invece la ricombinazione delle cariche libere.

Essendo i livelli di Fermi costanti nel dispositivo, in ogni suo punto vale:

$$np = n_i^2 e^{qV/kT} \quad (2.1.2)$$

ove n e p rappresentano le concentrazioni di elettroni e lacune in ogni punto del materiale, n_i rappresenta la concentrazione intrinseca del semiconduttore e V il potenziale ad esso applicato.

Per entrambi i limiti di *low* e *high injection*, il tasso U può essere espresso in termini di tempo di decadimento delle cariche τ . Ad esempio, per un materiale drogato p si può scrivere:

$$U = \frac{n - n_i}{\tau} \quad (2.1.3)$$

Sostituendo l'ultima espressione nell'equazione (2.1.1) si ottiene l'equazione ideale per la cella solare:

$$I = I_L - I_0 (e^{qV/nkT} - 1) \quad (2.1.4)$$

I dispositivi "misti", con alcune regioni in *low injection* e altre in *high injection* sono caratterizzati da un valore di n dipendente da V . Questa formulazione è usata per determinare i limiti di efficienza della cella quando la ricombinazione è dominata da processi indipendenti dall'irradiazione.

Se, al contrario, dominano i processi di ricombinazione influenzati dalla condizione di illuminazione, il tasso U può essere espresso come:

$$U = B(np - n_i^2) \quad (2.1.5)$$

ove il termine B deriva dal coefficiente di assorbimento del materiale. Nonostante la differenza rispetto al caso precedente, la forma dell'equazione ideale resta invariata; il termine N vale 1 sia in condizione di *low* che di *high injection*.

La trattazione svolta sinora presenta tuttavia due problemi:

- è trascurata la ricombinazione dovuta all'emissione stimolata, fenomeno che diventa significativo per $qV \rightarrow E_g$;
- si trascura il fatto che durante la ricombinazione stessa si produce un fotone di energia superiore a E_g , che può essere a sua volta riassorbito dal semiconduttore.

La seconda questione potrebbe essere considerata trascurabile, in quanto l'assorbimento dei fotoni prodotti per ricombinazione appare molto meno frequente rispetto a quello dei fotoni solari (molto più energetici). Tuttavia, il fotone prodotto per ricombinazione può essere emesso in ogni direzione, il che lo rende beneficiario del meccanismo di *light trapping* tipico delle superfici Lambertiane. Ciò significa che praticamente tutti questi fotoni auto-emessi possono essere riassorbiti dal materiale.

2.1.2 La formulazione di Queisser e Shockley

Proprietà di emissione del corpo nero

Nel paragrafo 1.1.1 del capitolo precedente è stata calcolata l'energia emessa da un corpo nero, senza specificare se si trattasse di un flusso di particelle, di energia o di entropia.

In generale, per una quantità estensiva, il flusso può essere collegato alla densità volumetrica moltiplicando quest'ultima per un fattore $c/4$ (ove

c indica la velocità media delle particelle), pertanto è possibile convertire l'equazione (1.1.10) nell'espressione di un flusso di particelle \dot{N} :

$$\dot{N}(E_1, E_2) = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{E_1}^{E_2} \frac{E^2}{e^{E/kT} - 1} dE \quad (2.1.6)$$

tale espressione esprime il flusso di particelle emesso da un corpo nero per unità di superficie in un *range* di energia tra E_1 e E_2 (il che corrisponde a valutare il flusso dei fotoni emessi aventi una frequenza tra ν_1 e ν_2). Analogamente è possibile ricavare i flussi di energia e di entropia:

$$\dot{E}(E_1, E_2) = \frac{2\pi}{h^3 c^2} \int_{E_1}^{E_2} \frac{E^3}{e^{E/kT} - 1} dE \quad (2.1.7)$$

$$\dot{S}(E_1, E_2) = \frac{\dot{E}}{T} - \frac{2k\pi}{h^3 c^2} \int_{E_1}^{E_2} E^2 \ln(1 - e^{-E/kT}) dE \quad (2.1.8)$$

Formulazione Queisser-Shockley

Nel 1961 Queisser e Shockley svilupparono un approccio che permise di considerare agevolmente l'effetto dei fotoni riassorbiti. [5]

Come si è già detto una cella solare, per essere efficiente, deve avere un ottimo coefficiente di assorbimento, il che consente di metterla in relazione con un corpo nero (almeno per quanto riguarda energie superiori a quella dell'*energy gap*). Dunque, assumendo che una cella fotovoltaica abbia le caratteristiche di un corpo nero, all'equilibrio termico (cioè in assenza di un potenziale esterno applicato e di illuminazione) il dispositivo dovrà emettere una radiazione tipica da corpo nero (sempre nel *range* di energia specificato).

Attribuendo tutta la radiazione emessa alla ricombinazione delle cariche è allora possibile calcolare il tasso netto della ricombinazione stessa. Questo sarà dato dal tasso di emissione totale nell'emisfero sopra un'unità di area della cella (si ricordi la costruzione di Fig. 1.3) moltiplicato per l'area totale A della cella stessa.

L'emissione per ricombinazione aumenta con l'applicazione di un potenziale esterno al dispositivo, tuttavia anche il riassorbimento dei fotoni auto-emessi aumenta proporzionalmente, per cui è anche possibile calcolare il tasso di ricombinazione netto per ogni voltaggio applicato. Ponendo come fattore ideale $n = 1$ si ottiene un'equazione ideale per la cella solare che ha la stessa forma dell'equazione (2.1.4), con I_0 data da:

$$I_0 = qA\dot{N}(E_g, \infty) = qA \left(\frac{2\pi kT}{h^3 c^2} \right) [E_g^2 + 2(kT)E_g + 2(kT)^2] e^{-E_g/kT} \quad (2.1.9)$$

L'equazione (2.1.9) può essere derivata dall'equazione (2.1.6) se il termine (-1) al denominatore può essere trascurato. Ciò è possibile assumendo $E_g \gg kT$.

Si noti che I_0 non dipende più dal volume della cella solare: nonostante il tasso di ricombinazione cresca col volume infatti, anche il riassorbimento

dei fotoni cresce proporzionalmente, e dunque il tasso netto di ricombinazione effettiva resta lo stesso.

Nell'ipotesi di mobilità infinita inoltre tutte le cariche fotogenerate vengono incanalate nel circuito esterno. Ovviamente nella realtà nessun semiconduttore ha infinita mobilità per le cariche libere, tuttavia una struttura a multigiunzione, composta cioè da diverse giunzioni parallele, permette di avvicinarsi arbitrariamente a tale limite.

Considerando anche il Sole come un corpo nero alla temperatura T_S , la caratteristica tensione-corrente può essere espressa come segue:

$$I = qAf_S \dot{N}(E_g, \infty, T_S) - qAf_C \dot{N}(E_g, \infty, T_C) (e^{qV/kT} - 1) \quad (2.1.10)$$

con T_C temperatura della cella, E_g valore del *gap* energetico, f_S e f_C fattori geometrici di seguito discussi.

Dall'equazione (2.1.10) si nota che, in questa trattazione, le proprietà di una cella solare dipendono solo dalla quantità E_g .

Per un sistema fotovoltaico non a concentrazione la frazione di radiazione solare intercettata dalla cella vale (come già visto) $f_S = 2.1646 \cdot 10^{-5}$, mentre $f_C = 1$. In queste condizioni si ha un picco di efficienza del 31.0% per un *energy gap* $E_g = 1.3$ eV, $T_S = 6000$ K e $T_C = 300$ K.

Se si considera invece una cella solare a concentrazione, $f_S = 1$; ciò significa che è necessario applicare un voltaggio maggiore per avere $I = 0$, cioè in questo caso si ha una tensione a circuito aperto Φ_{oc} maggiore. Come conseguenza, il picco di efficienza registrato è maggiore che nel caso precedente: 40.8%, ottenuto per un $E_g = 1.1$ eV.

Considerando dispositivi che ricevono solo radiazione diretta, il picco di efficienza resta il 40.8% indipendentemente dal livello di concentrazione della radiazione. Infatti in questo caso f_S è determinato dal livello di concentrazione, f_C dalla selettività angolare della cella solare. Affinché tutta la radiazione solare diretta sia assorbita si deve avere $f_C \geq f_S$. In linea di principio è sempre possibile realizzare un dispositivo in cui $f_C = f_S$, ciò significa appunto che la stessa efficienza è ottenibile indipendentemente dal livello di concentrazione.

La formulazione di Queisser e Shockley è ampiamente sfruttata nel limite di non degenerazione, presenta però limiti per quanto riguarda il caso degenerare, in cui

$$(E_g - qV) \gg kT \quad (2.1.11)$$

Per le celle a giunzione singola questa limitazione non è tuttavia particolarmente restrittiva.

2.2 Caratteristica I-V

2.2.1 Equazione di Boltzmann per i fotoni

L'equazione di Boltzmann descrive come una funzione di distribuzione f (simile a f_{BE}) si evolve nello spazio e nel tempo.

Si consideri (come nel paragrafo 1.1.1) uno spazio delle fasi a sei dimensioni $xyzv_xv_yv_z$, ove v indica la velocità di una particella.

Sia $(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1)$ un punto in questo spazio, circondato da un volume infinitesimo.

Trascurando le collisioni, le particelle che al tempo $t - dt$ si trovano nel punto $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{v}_1 dt, \mathbf{v}_1 - \mathbf{F}_1 dt/m)$, dopo un dt si troveranno nel punto $(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1)$. Si suppone inoltre che tali particelle saranno le sole ad occupare il punto considerato, poiché le eventuali particelle originarie si saranno spostate. Pertanto, in prima approssimazione:

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1, t) = f[(\mathbf{r}_1 - \mathbf{v}_1 dt), (\mathbf{v}_1 - \mathbf{F}_1 dt/m), (t - dt)] \quad (2.2.1)$$

Tuttavia altre particelle entrano ed escono dal volume infinitesimo a causa delle collisioni. Questa considerazione conduce alla scrittura dell'equazione di Boltzmann nella sua forma standard:

$$\frac{\delta f_1}{\delta t} + \mathbf{v} \frac{\delta f_1}{\delta \mathbf{r}} + \left(\frac{\mathbf{F}_1}{m}\right) \left(\frac{\delta f_1}{\delta \mathbf{v}}\right) = \left(\frac{\delta f_1}{\delta t}\right)_{coll} \quad (2.2.2)$$

Applichiamo ora l'equazione (2.2.2) ai fotoni. La velocità dei fotoni può cambiare solo a causa della presenza di indici di rifrazione. Trascurando questa possibilità, l'espressione precedente può essere espressa come:

$$\mathbf{v}_G \left(\frac{\delta f_{pt}}{\delta \mathbf{r}}\right) = \mathbf{v}_G \nabla f_{pt} = \left(\frac{\delta f_{pt}}{\delta t}\right)_{coll} \quad (2.2.3)$$

con \mathbf{v}_G a indicare la velocità di propagazione dell'energia dei fotoni (velocità di gruppo, pari a c/n nei materiali isotropi).

Si consideri ora il caso di fotoni in un semiconduttore. La Fig. 2.2 mostra i due processi in cui i fotoni possono essere coinvolti: eccitazione interbanda con produzione di una coppia elettrone-lacuna e transizione intrabanda. Ognuno di questi fenomeni è associato al processo inverso spontaneo e stimolato.

Sia P_{C_i, V_j} il tasso delle transizioni di elettroni da uno stato V_j nella banda di valenza (totalmente piena) ad uno stato C_i nella banda di conduzione. Ovviamente, il tasso delle transizioni inverse sarà uguale: $P_{C_i, V_j} = P_{V_j, C_i}$. Coefficienti analoghi P_{B_i, B_j} possono essere definiti per i processi intrabanda.

Possiamo allora scrivere: [2]

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta f_{pt}}{\delta t}\right)_{coll} = & \sum_{i,j} [P_{Vj,Ci}(f_{pt}+1)f_{Ci}(1-f_{Vj}) - P_{Ci,Vj}f_{pt}f_{Vj}(1-f_{Ci})] + \\ & + \sum_{i,j} [P_{Bj,Bi}(f_{pt}+1)f_{Bi}(1-f_{Bj}) - P_{Bi,Bj}f_{pt}f_{Bj}(1-f_{Bi})] \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

ove f_{Ci} , f_{Vj} e $f_{Bi,j}$ sono le probabilità di trovare i rispettivi stati occupati da elettroni. Queste particelle seguono la distribuzione di Fermi-Dirac:

$$f_{Ci} = \frac{1}{e^{(E_{Ci} - \mu_c)/kT} - 1} \quad (2.2.5)$$

con μ_c ad indicare il potenziale elettrochimico degli elettroni nella banda di conduzione.

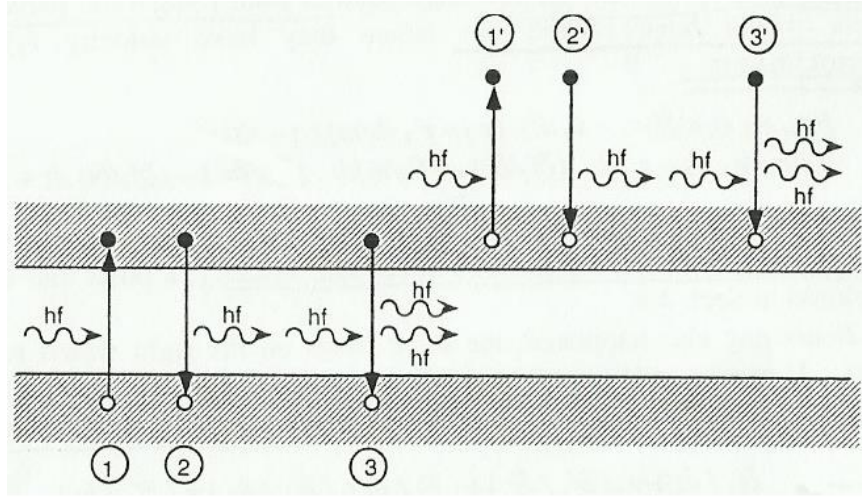


Figura 2.2: la figura mostra i possibili processi di emissione ed assorbimento per un fotone di energia $E > E_g$. [2]

Dall'equazione (2.2.4), ricordando che $P_{Ci,Vj} = P_{Vj,Ci}$, è possibile ricavare i coefficienti di assorbimento netto:

$$\alpha_{CV} = v_G \sum_{i,j} P_{Vj,Ci}(f_{Vj} - f_{Ci}) \quad (2.2.6)$$

$$\alpha_{FC} = v_G \sum_{i,j} P_{Bj,Bi}(f_{Bj} - f_{Bi}) \quad (2.2.7)$$

Per bassi livelli di eccitazione, α_{CV} è solitamente considerato una costante del materiale, in quanto $f_{Vj} \cong 1$ e $f_{Ci} \cong 0$. Entrambi i coefficienti in genere sono positivi, α_{CV} può tuttavia assumere valore negativo in condizione di inversione di popolazione.

L'equazione (2.2.4) può essere riscritta, usando le equazioni (2.2.6), (2.2.7) come segue:

$$\mathbf{u} \cdot \nabla f_{pt} = \alpha_{CV}[f_{BE}(\mu_{CV}) - f_{pt}] + \alpha_{FC}[f_{BE}(0) - f_{pt}] \quad (2.2.8)$$

con \mathbf{u} ad indicare la direzione di propagazione della luce e $f_{BE}(\mu)$ la funzione di distribuzione di Bose-Einstein per un potenziale chimico μ .

Quando $\nabla f_{pt} = 0$ e $\mu_{CV} = 0$ si ha la soluzione all'equilibrio:

$$f_{pt}^{eq} = \frac{1}{e^{hf/kT} - 1} = f_{BE}(0) \quad (2.2.9)$$

Nel caso generale la soluzione è invece espressa come:

$$f_{pt}^{eq} = \frac{\alpha_{CV} f_{BE}(\mu_{CV}) + \alpha_{FC} f_{BE}(0)}{\alpha_{CV} + \alpha_{FC}} \quad (2.2.10)$$

L'ultima espressione costituisce la base per valutare la legittimità dell'assunzione fatta inizialmente riguardo la soglia delle energie in gioco (che abbiamo posto $> E_g$). Supponendo finito il valore di α_{FC} il comportamento della cella solare risulta analogo a quello di un corpo nero non sottoposto ad alcun potenziale applicato. Se invece $\alpha_{FC} = 0$ la cella si comporta come un corpo nero selettivo che assorbe solo energie $E > E_g$. La questione può essere chiarita considerando che, nel caso in cui il dispositivo riceva la radiazione di un altro corpo nero col quale si trova in equilibrio termico, la differenza tra i due casi è trascurabile, poiché la cella solare emette la stessa quantità di energia $E < E_g$ assorbita.

Il rapporto tra tasso di emissioni stimolate e assorbimento è dato da:

$$R = \frac{f_{ci}}{(1-f_{ci})} \frac{(1-f_{vi})}{f_{vi}} = e^{(-hf + \mu_{CV})/kT} \quad (2.2.11)$$

2.2.2 Analisi generale della cella solare

L'equazione (2.2.10) rappresenta l'emissione totale di fotoni da parte della cella solare.

Per energie $E > E_g$ si ha $\alpha_{CV} \gg \alpha_{FC}$ tale espressione coincide con quella di $f_{BE}(\mu_{CV})$.

Per energie $E < E_g$, α_{CV} diventa rapidamente minore di α_{FC} e la funzione di occupazione dei fotoni decresce fino a raggiungere il valore $f_{BE}(0)$.

L'emissione dei fotoni, come è chiaro dall'equazione (2.2.10), è composta da due contributi: il primo corrisponde all'emissione dovuta a ricombinazioni intrabanda, il secondo corrisponde a diseccitazioni che avvengono nella stessa banda energetica.

Di tutti i fotoni assorbiti dal dispositivo, solo la frazione:

$$\frac{\alpha_{CV}}{\alpha_{CV} + \alpha_{FC}} \quad (2.2.12)$$

genera coppie elettrone-lacuna, i rimanenti trasferiscono semplicemente la loro energia alle cariche libere. Quando l'assorbimento energetico da parte delle cariche libere costituisce un fenomeno significativo si ha un aumento tangibile di corrente, che deve essere giustificato formalmente.

Tale contributo aggiuntivo vale: [2]

$$\begin{aligned}
I' = & \frac{2\pi q A}{h^3 c^2} f_C \int_0^\infty \left(\frac{\alpha_{CV}}{\alpha_{CV} + \alpha_{FC}} \right) f_{BE}(qV) E^2 dE + \\
& + \frac{8\pi q}{h^3 c^2} \int^{Vol} \int_0^\infty n^2 \left(\frac{\alpha_{CV} \alpha_{FC}}{\alpha_{CV} + \alpha_{FC}} \right) [f_{BE}(qV) - f_{BE}(0)] E^2 dE dVol - \\
& - \frac{2\pi q A}{h^3 c^2} f_C \int_0^\infty \left(\frac{\alpha_{CV} \alpha_{FC}}{(\alpha_{CV} + \alpha_{FC})^2} \right) [f_{BE}(qV) - f_{BE}(0)] E^2 dE
\end{aligned} \tag{2.2.13}$$

Il primo termine rappresenta la corrente necessaria per sostenere il flusso di fotoni emessi, il secondo rappresenta la corrente richiesta per sostenere il riassorbimento dei fotoni auto-emessi in una cella con indice di rifrazione n ; il terzo termine rappresenta una correzione al secondo, che considera il fatto che alcuni fotoni generati internamente sono poi emessi dalla cella.

Si ottiene infine un'espressione ancor più generale della caratteristica tensione-corrente: [2]

$$\begin{aligned}
I = & \frac{2\pi q A}{h^3 c^2} \left\{ f_S \int_0^\infty \frac{\alpha_{CV}}{\alpha_{CV} + \alpha_{FC}} E^2 \frac{1}{e^{E/kT_S} - 1} dE + (f_C - f_S) \int_0^\infty \frac{\alpha_{CV}}{\alpha_{CV} + \alpha_{FC}} E^2 \frac{1}{e^{E/kT_C} - 1} - \right. \\
& \left. - f_C \int_0^\infty \frac{\alpha_{CV}}{\alpha_{CV} + \alpha_{FC}} f_{pt}^{eq} E^2 dE - \int^{Vol} \int_0^\infty 4n^2 \frac{\alpha_{CV} \alpha_{FC}}{\alpha_{CV} + \alpha_{FC}} [(qV) - f_{BE}(0)] E^2 \frac{dE dVol}{A} \right\}
\end{aligned} \tag{2.2.14}$$

2.3 Termodinamica

2.3.1 Controllo dell'entropia

Per una cella solare le equazioni all'equilibrio per energia ed entropia sono:

$$\dot{E}_S = \dot{E}_C + \dot{W} + \dot{Q} \tag{2.3.1}$$

$$\dot{S}_S = \dot{S}_G + \dot{S}_C + \frac{\dot{Q}}{T_A} \tag{2.3.2}$$

Con \dot{E}_S flusso di energia del Sole, \dot{E}_C flusso di energia della cella, \dot{W} flusso di lavoro, \dot{Q} di calore; \dot{S}_S flusso di entropia del Sole, \dot{S}_G flusso di entropia dovuto al *gap*, \dot{S}_C flusso entropico della cella e T_A temperatura ambiente.

Combinando le due equazioni precedenti, si ottiene l'espressione:

$$\dot{W} = \dot{E}_S - \dot{E}_C - T_A (\dot{S}_S - \dot{S}_C + \dot{S}_G) \tag{2.3.3}$$

Ciascun termine dell'equazione (2.3.3) si calcola integrando il flusso di energia o entropia in una *range* dal valore dell'*energy gap* E_g all'infinito; il risultato è poi moltiplicato di volta in volta per il fattore f corrispondente.

Ad esempio, assumendo che la cella solare sia a temperatura ambiente, il termine \dot{E}_C vale:

$$\dot{E}_C = f_C \dot{E}(E_g, \infty, qV, T_A) \quad (2.3.4)$$

Il termine f_C indica la frazione di radiazione emessa dalla cella e intercettata dal Sole.

Bisogna ora considerare l'entropia generata nel momento in cui il dispositivo emette ed assorbe luce (Fig. 2.3). La situazione è quindi leggermente diversa rispetto alla trattazione fatta per un corpo nero, poiché in questo caso bisogna appunto considerare anche l'entropia associata al flusso delle particelle emesse (\dot{S}_{Ge}) e assorbite (\dot{S}_{Ga}):

$$\dot{S}_{Ge} = \dot{S}_C - \frac{\dot{E}_C - \mu \dot{N}_C}{T_C} \quad (2.3.5)$$

$$\dot{S}_{Ga} = \frac{\dot{E}_S - \mu \dot{N}_S}{T_C} - \dot{S}_S \quad (2.3.6)$$

Inserendo le ultime espressioni ricavate nell'equazione (2.3.3) e assumendo uguali la temperatura della cella e dell'ambiente ($T_C = T_A$) si ottiene:

$$\begin{aligned} \dot{W} &= \dot{E}_S - \dot{E}_C - (\dot{E}_S - \mu \dot{N}_S - \dot{E}_C + \mu \dot{N}_C) - T_A \dot{S}_{G'} = \\ &= \mu(\dot{N}_S - \dot{N}_C) - T_A \dot{S}_{G'} \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

Un esame dei termini dell'equazione mostra che una delle maggiori perdite energetiche si ha a causa dell'entropia dovuta all'assorbimento (equazione (2.3.6)).

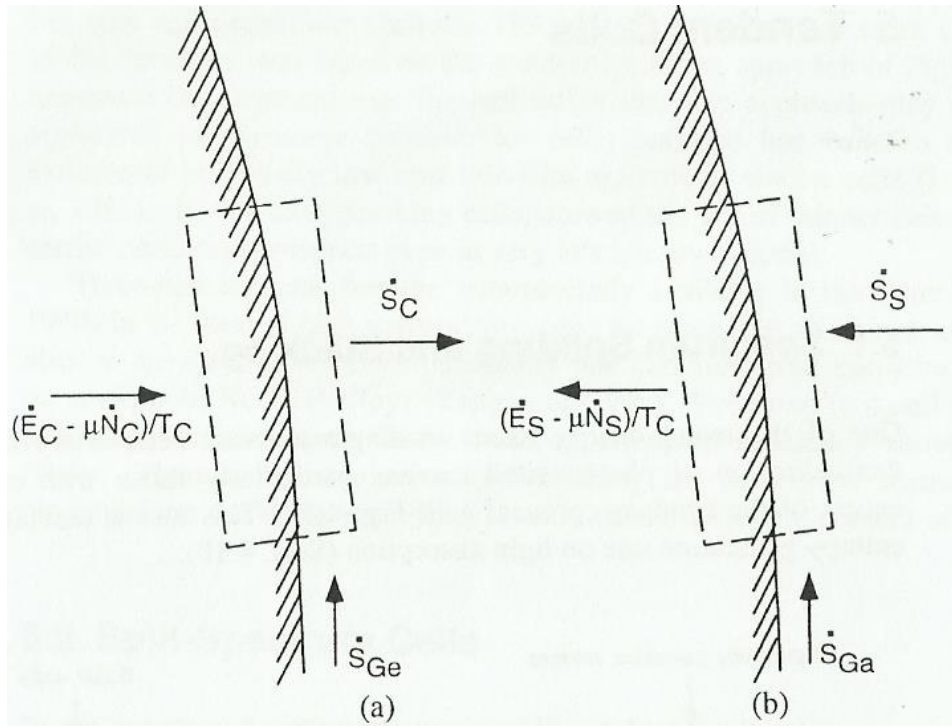


Figura 2.3: la figura mostra schematicamente il bilancio della produzione di entropia a) durante l'emissione di luce, b) durante l'assorbimento. [2]

Si ha una produzione di entropia (di cui è possibile calcolare il flusso \dot{S}_{Gm}) anche a causa della mobilità, finita, delle cariche libere: [6]

$$\dot{S}_{Gm} = \int \frac{J_e^2 + J_h^2}{T_C} \frac{\sigma_e + \sigma_h}{\sigma_e \sigma_h} dV \quad (2.3.8)$$

ove J_e e J_h rappresentano la densità di corrente, per unità di volume, dovuta alle cariche libere; σ_e e σ_h rappresentano la conduttività di tali cariche (ricordiamo che $\sigma_e = q\mu_e n$).

Anche il tasso delle ricombinazioni indipendenti dalla radiazione contribuisce alla produzione di entropia, con un termine che dipende dal volume della cella. Anche se idealmente l'efficienza non dipende dal volume del dispositivo, la presenza di questo termine parassita indica che è comunque opportuno mantenere, per le celle solari, un *design* compatto.

Anche la presenza dei contatti metallici rappresenta un'altra fonte di produzione entropica: [6]

$$\dot{S}_{Gc} = \frac{1}{qT_C} \int (\delta E_{Fn} J_e + \delta E_{Fp} J_p) dA \quad (2.3.9)$$

con δE_{Fn} , δE_{Fp} ad indicare le discontinuità tra i livelli quasi-Fermi delle cariche minoritarie e il livello di Fermi del metallo.

Per le cariche maggioritarie tale discontinuità rappresenta semplicemente la resistenza al contatto. Per le cariche minoritarie invece la discontinuità è legata alla velocità di ricombinazione vicino ai contatti: se tale velocità è nulla la discontinuità è grande e il flusso di cariche

minoritarie attraverso il contatto è nullo, con conseguente produzione nulla di entropia.

Capitolo 3

Celle tandem

Nel seguente capitolo, partendo dalla soluzione ad un problema di perdita di efficienza tipico delle celle a giunzione singola, si arriva ad esporre il principio alla base del funzionamento delle celle tandem. Si procede poi nella descrizione della configurazione più usata, analizzando il funzionamento del sistema anche nel limite di infinite celle collegate tra loro.

3.1 Principio di funzionamento

3.1.1 Perdite di energia

Una delle maggiori cause di dispersione di energia nelle celle a giunzione singola è la rapida termalizzazione delle cariche fotoeccitate, in particolare quelle con energia ben superiore all'*energy gap*.

Una strategia per ridurre tale perdita consiste nel suddividere l'ampio spettro solare in sezioni a *range* finiti di energia. Ciascuna frazione dello spettro sarà poi convertita da una specifica cella solare, caratterizzata da un gap energetico compatibile (Fig. 3.1).

L'idea di frazionare lo spettro solare fu presentata per la prima volta nel 1955 [7], tuttavia non fu inizialmente molto considerata poiché il pensiero più diffuso all'epoca era quello secondo cui l'uso ottimale che si poteva fare di diverse celle era farle lavorare in parallelo, cercando di ottenere da ognuna la massima potenza.

Solo nel 1978 l'idea fu applicata sperimentalmente e il dispositivo prodotto evidenziò una grande efficienza.

All'inizio si pensò di sfruttare questa strategia solo per quanto riguardava i sistemi a concentrazione, poiché l'aumento di efficienza dovuto allo *splitting* dello spettro solare avrebbe bilanciato la diminuzione di rendimento dovuta all'uso di lenti più scadenti e di un sistema più approssimativo per il *tracking* del Sole: il vantaggio sarebbe stato l'abbattimento dei costi.

Appare immediatamente evidente che un filtraggio dello spettro solare può essere attuato semplicemente impilando dispositivi l'uno sull'altro, avendo cura di posizionarli dall'alto verso il basso in ordine di gap decrescente (Fig. 3.1 b)).

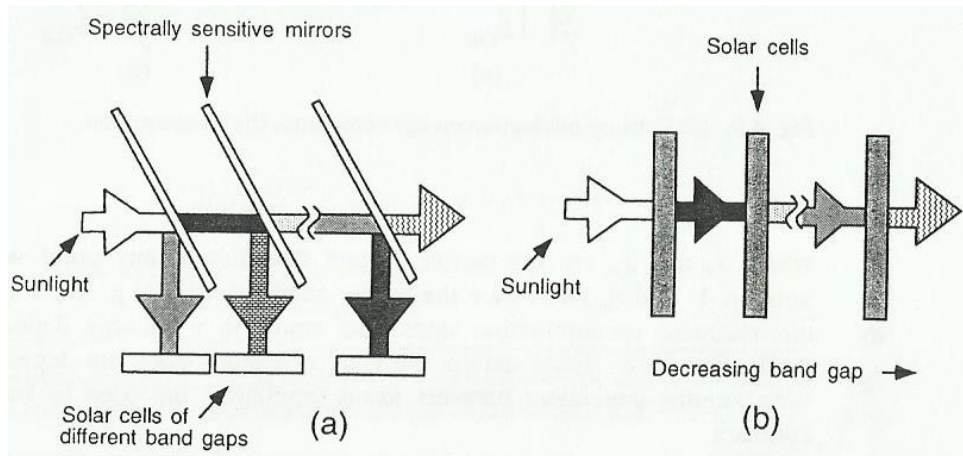


Figura 3.1: la figura schematizza i due concetti principali su cui basa la tecnologia delle celle tandem: a) frazionamento dello spettro solare, b) celle sequenzialmente collegate. [2]

Le prime sperimentazioni furono però basate sul meccanismo illustrato in Fig. 3.1 a): le celle solari lavoravano separatamente, ciascuna convertendo una frazione di spettro solare opportunamente selezionata da particolari specchi. Lo svantaggio di questa tecnica è che l'implementazione può risultare in dispositivi ingombranti, poiché ogni cella richiede connessioni individuali.

Un'importante sviluppo dovuto a quest'ultima tecnica fu l'applicazione del principio di *splitting* anche alle celle non a concentrazione, dispositivi già di per sé economici che iniziarono ad essere commercializzati dalla seconda metà degli anni '90.

3.1.2 Split-Spectrum cells

Se si utilizza la tecnica illustrata in Fig. 3.1 a), ogni cella lavora indipendentemente dalle altre, e può essere trattata estendendo i concetti già esposti validi per le celle a giunzione singola. Assumiamo che ciascuno specchio diriga sulla cella corrispondente una frazione di radiazione solare avente energia compresa tra E_{gn} (*gap* energetico della cella in questione) e $E_{g(n+1)}$ (*gap* della cella successiva).

In queste condizioni la relazione tra corrente e tensione può essere espressa nella forma:

$$\frac{I_n}{qA} = f_S \dot{N}(E_{gn}, E_{g(n+1)}, 0, T_S) + (f_C - f_S) \dot{N}(E_{gn}, E_{g(n+1)}, 0, T_C) - f_C \dot{N}(E_{gn}, E_{g(n+1)}, qV_n, T_C) \quad (3.1.1)$$

Con A area della cella considerata e I_n sua corrente, f_S frazione di radiazione solare intercettata dalla cella, \dot{N} flusso di particelle, T_S temperatura del Sole, T_C temperatura della cella, f_C frazione di radiazione emessa dalla cella e intercettata dal Sole.

Siccome ogni cella solare lavora indipendentemente, il suo voltaggio V_n sarà determinato in modo abbastanza semplice, massimizzando la potenza in uscita del dispositivo.

Una differenza rispetto alle celle a giunzione singola riguarda l'emissione di luce del dispositivo quando risultano coinvolte alte energie. Nel caso di celle a giunzione singola, supponendo che lo spettro solare corrisponda a quello di un corpo nero a 6000 K, affinché i fotoni ad alta energia possano essere assorbiti è necessario avere un limite superiore E_M per l'assorbimento di energia piuttosto elevato, il che comporta che sia elevato anche il corrispondente limite energetico di emissione. Nel caso delle *split-spectrum cells* invece, non è necessario che ciascuna cella assorba anche i fotoni più energetici (e nemmeno che li emetta), poiché può contare sul contributo del dispositivo successivo. Dunque, il valore ottimale per E_M corrisponde semplicemente a $E_{g(n+1)}$.

Questo meccanismo di selezione in risposta ai fotoni altamente energetici può essere ottenuto collocando in corrispondenza di ogni cella un filtro, che rifletta i fotoni con energia maggiore a quella di competenza del dispositivo.

I limiti di efficienza che risultano dalla tecnica di *splitting* dello spettro, per diversi numeri di celle, sono raccolti nella Tab. 3.1.

N. celle	Descrizione	Energy gap ottimali (eV)						Efficienza (%)
		E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	
1	Luce diffusa	1.31						31.0
	Luce diretta	1.11						40.8
2	Luce diffusa, celle connesse	0.97	1.70					42.5
	Luce diffusa, celle indipendenti	0.98	1.87					42.9
	Luce diretta, celle connesse	0.77	1.55					55.5
	Luce diretta, celle indipendenti	0.77	1.70					55.9
3	Luce diffusa, celle connesse	0.82	1.30	1.95				48.6
	Luce diffusa, celle indipendenti	0.82	1.44	2.26				49.3
	Luce diretta, celle connesse	0.61	1.15	1.82				63.2
	Luce diretta, celle indipendenti	0.62	1.26	2.10				63.8
4	Luce diffusa, celle connesse	0.72	1.10	1.53	2.14			52.5
	Luce diffusa, celle indipendenti	0.72	1.21	1.77	2.55			53.3
	Luce diretta, celle connesse	0.51	0.94	1.39	2.02			67.9
	Luce diretta, celle indipendenti	0.52	1.03	1.61	2.41			68.8
5	Luce diffusa, celle connesse	0.66	0.97	1.30	1.70	2.29		55.1
	Luce diffusa, celle indipendenti	0.66	1.07	1.50	2.03	2.79		56.0
	Luce diretta, celle connesse	0.44	0.81	1.16	1.58	2.18		71.1
	Luce diretta, celle indipendenti	0.45	0.88	1.34	1.88	2.66		72.0
6	Luce diffusa, celle connesse	0.61	0.89	1.16	1.46	1.84	2.41	57.0
	Luce diffusa, celle indipendenti	0.61	0.96	1.33	1.74	2.26	3.00	58.0
	Luce diretta, celle connesse	0.38	0.71	1.01	1.33	1.72	2.31	73.4
	Luce diretta, celle indipendenti	0.40	0.78	1.17	1.60	2.12	2.87	74.4
∞	Luce diffusa (celle connesse, indipendenti, a due terminali)							68.2
	Luce diretta (celle connesse, indipendenti, a due terminali)							86.8

Tabella 1.3: la tabella riporta i limiti di efficienza e i *gap* ottimali per diversi sistemi di celle tandem. [8], [9]

3.1.3 Stacked cells

Si esamina ora il caso di celle impilate (Fig. 3.1 b)), la cui caratteristica è una maggiore interazione tra i dispositivi (che non lavorano più indipendentemente l'uno dall'altro).

In Fig. 3.2 è illustrata la configurazione più semplice per le *stacked cells*. Ciascuna cella nella pila emette radiazione da entrambe le sue facce, che viene convertita dai dispositivi adiacenti. Questo "riciclo" di radiazione introduce termini aggiuntivi nell'espressione dell'efficienza di ogni dispositivo, mettendo in relazione tra loro celle contigue.

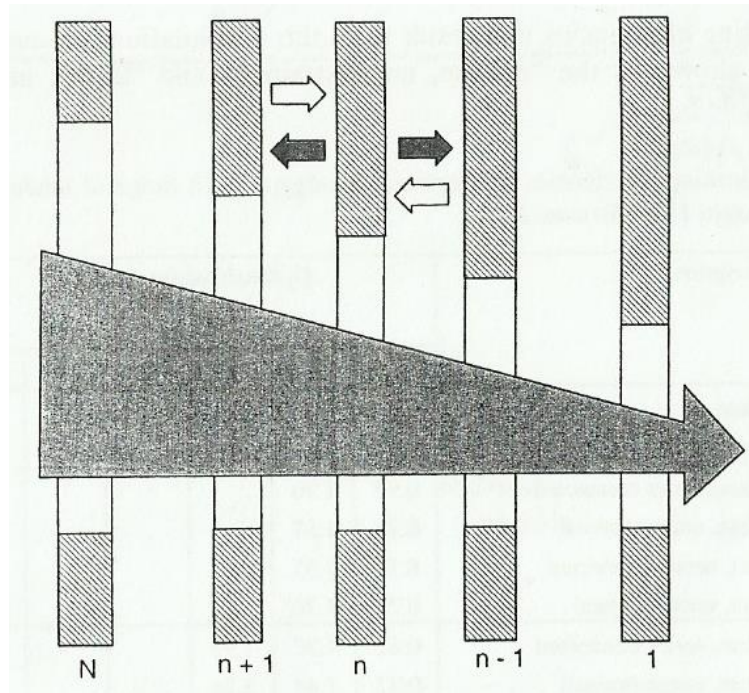


Figura 3.2: la figura rappresenta il meccanismo di funzionamento delle *stacked cells*. La radiazione emessa dal retro della cella n è convertita dalla cella $(n-1)$, mentre quella emessa dal lato frontale è convertita dalla cella $(n+1)$. [2]

E' possibile applicare il principio dello *splitting* dello spettro anche alla configurazione *stacked*: per farlo è necessario inserire tra le varie celle solari dei filtri che selezionino solo determinate lunghezze d'onda (Fig. 3.3). Nella pratica il guadagno in termini di efficienza risulta così modesto da rendere questa tecnica inutilizzata, poiché la complessità del sistema supera l'incremento nel rendimento; tuttavia lo studio analitico di quest'ultima configurazione risulta piuttosto semplice.

Man mano che il numero delle celle impilate aumenta, la differenza di rendimento tra il sistema con e senza i filtri tende a zero, ciò significa che il limite di efficienza è lo stesso.

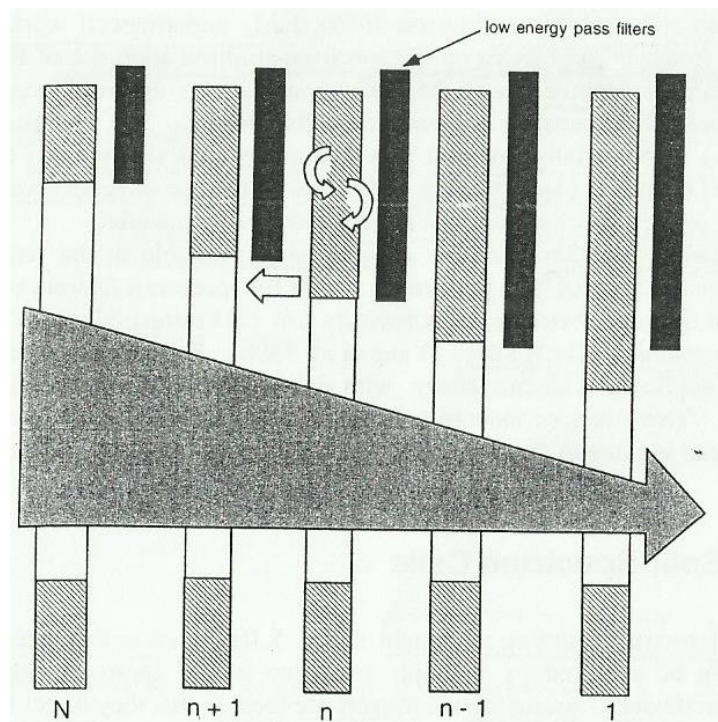


Figura 3.3: l'immagine mostra la configurazione per le *stacked cells* che si avvale dell'utilizzo di filtri tra i dispositivi. [2]

Una terza configurazione per le *stacked cells* consiste nel collegare celle adiacenti tramite materiale semiconduttore, con indice di rifrazione n : questo comporta una relazione ancora più stretta tra i dispositivi, la cui interazione è amplificata, rispetto ai casi precedenti, di un fattore n^2 [10]. Quest'ultimo è in effetti il caso di maggior interesse, e sarà discusso più in dettaglio nei paragrafi seguenti. Nonostante sarebbe possibile inserire i filtri anche all'interno del semiconduttore, nella pratica questa operazione non è svolta.

La maggiore interazione tra dispositivi, come si può notare dalla Tab. 3.1, corrisponde a un limite di efficienza più basso. Tale svantaggio è però ammortizzato nei sistemi composti da molti dispositivi; inoltre in queste condizioni è possibile beneficiare di una maggiore tolleranza riguardo eventuali problemi derivanti dal *mismatch* reticolare dei vari reticoli cristallini delle celle solari.

3.2 Caratteristica I-V

3.2.1 Dispositivi a due terminali

La realizzazione di collegamenti singoli per ciascuna cella solare si traduce nella creazione di sistemi ingombranti e con una complessità direttamente proporzionale al numero di dispositivi collegati. Ciò significa che il guadagno di rendimento ottenuto dal frazionamento dello spettro solare sarebbe superato dagli svantaggi. Per questo motivo si è preferito sviluppare *tandem cells* a due terminali. Si considerino celle solari costituite da cristalli composti da elementi del III e V gruppo: i dispositivi vengono assemblati sullo stesso sub-strato e collegati tra loro tramite giunzioni tunnel tra coppie di celle. Per il buon funzionamento di questa tecnica è essenziale che i valori di corrente emessa da ciascun dispositivo siano compatibili: questa condizione si realizza controllando sia i *gap* energetici che gli spessori delle celle nel dispositivo. Un esempio di celle tandem a due terminali è mostrato in Fig. 3.4.

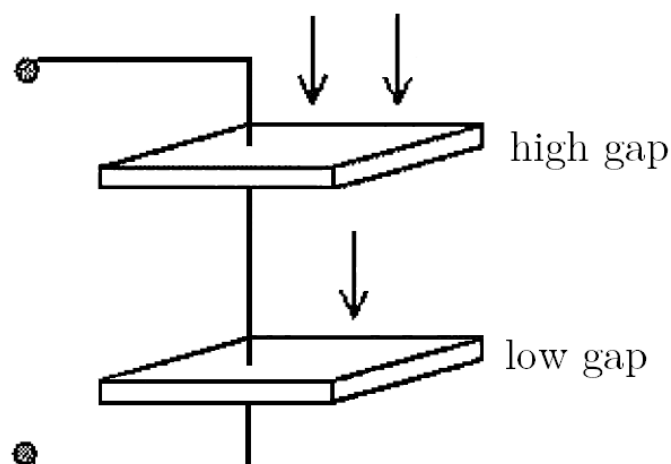


Figura 3.4: l'immagine mostra un dispositivo a due terminali. [11]

Come si può notare dalla Tab. 3.1, i vincoli reciproci imposti dal lavoro in serie determinano sì un decremento del rendimento, che però si riduce rapidamente con l'aumentare dei dispositivi assemblati.

La conseguenza più dannosa della stretta interazione tra celle, per quanto riguarda le applicazioni terrestri, è costituita invece da un aumento della sensibilità del sistema rispetto alla composizione dello spettro solare. Infatti, se l'*output* di una cella è inferiore del 5% (o più) rispetto a quello della successiva, la conseguenza è un decremento (anche grave) del rendimento totale di tutto il sistema.

Aumentando sempre più il numero di dispositivi impilati, ognuno di questi si troverà a convertire una sempre minore frazione di radiazione, diventando di conseguenza estremamente sensibile ad ogni sua più piccola variazione.

Questo problema costituisce una limitazione pratica al numero di celle solari che effettivamente possono lavorare in serie.

3.2.2 Sistema a infinite celle solari

Nonostante sia praticamente impossibile (e addirittura dannoso) collegare tra loro un infinito numero di celle, lo studio di un sistema composto da infiniti dispositivi assemblati è utile al fine di determinare il limite superiore dell'efficienza ottenibile per la tecnologia delle *tandem cells*. Ancora più in generale, questa analisi può portare alla comprensione dei vincoli generali della conversione fotovoltaica.

Si supponga dunque di avere un numero infinito di celle solari impilate, ciascuna delle quali converte una frazione di spettro solare di energia infinitesima dE . La caratteristica I-V risulta essere: [2]

$$I = \frac{2\pi qA}{h^3 c^2} \left[\frac{f_s E^2}{e^{E/kT_s} - 1} + \frac{(f_c - f_s)E^2}{e^{E/kT_c} - 1} - \frac{f_c E^2}{e^{E - qV/kT_c} - 1} \right] dE \quad (3.2.1)$$

Il voltaggio ottimale esterno da applicare al sistema può essere determinato moltiplicando l'equazione (3.2.1) per V , derivando l'espressione della potenza ottenuta e successivamente massimizzandola:

$$\frac{f_s}{e^{E/kT_s} - 1} + \frac{(f_c - f_s)}{e^{E/kT_c} - 1} - \frac{f_c [(1 + qV_m/kT_c)(e^{E - qV_m/kT_c} - 1)]}{(e^{E - qV_m/kT_c} - 1)^2} = 0 \quad (3.2.2)$$

Risolvendo l'equazione (3.2.2) per ogni dispositivo della pila (ricordando che $E = h\nu$) saranno determinati i voltaggi ottimali per ciascun dispositivo. Da qui, è possibile determinare il V_m migliore per tutto il sistema. Ponendo $f_s = f_c$ si ottiene:

$$V_m = \frac{E(1 - T_c/T_s)}{q} - \frac{kT}{q} \ln \left\{ \frac{1 + (qV_m/kT) - e^{qV_m - E/kT}}{1 + [(qV_m/kT) - 1]e^{qV_m - E/kT}} \right\} \quad (3.2.3)$$

Il primo termine a secondo membro rappresenta la tensione a circuito aperto Φ_{oc} , il secondo termine rappresenta una correzione al primo che garantisce che l'efficienza di conversione non superi i limiti imposti dal teorema di Carnot.

L'espressione per l'efficienza della pila è data da:

$$\eta = \frac{15q/f_s}{\pi^4 k^4 T_s^4} \int_0^\infty \left[\frac{f_s V_m E^2}{e^{E/kT_s} - 1} + \frac{(f_c - f_s) V_m E^2}{e^{E/kT_c} - 1} - \frac{f_c V_m E^2}{e^{E - qV_m/kT_c} - 1} \right] dE \quad (3.2.4)$$

3.2.3 Soluzione approssimata

In questo paragrafo ci si occupa della stima della massima efficienza raggiungibile per i dispositivi la cui caratteristica è espressa dall'equazione (3.2.1). Una strategia usata per calcolare la massima potenza in uscita di una cella solare consiste nel lavorare con tensioni che siano a loro volta date da una funzione di Φ_{oc} . Questa tecnica permette di tenere automaticamente conto dei cambiamenti di temperatura e irradiazione che possono interessare il dispositivo.

Avendo a che fare con celle tandem, ciascuna delle quali caratterizzata dal proprio *energy gap*, si supponga che la strategia esposta sia efficace anche in caso di *gap* energetici variabili.

Per un dispositivo in cui $f_C = f_S$, il valore Φ_{oc} di ciascuna cella sarà una frazione fissata $(1 - T_C/T_S)$ di $h\nu/q$, per cui la strategia illustrata permetterà di determinare una tensione V_m ottimale per ogni dispositivo nella forma $Fh\nu/q$, con F costante.

Con queste premesse, la funzione di Bose-Einstein che descrive l'emissione di fotoni di ogni cella è data da:

$$f_{BE} = \frac{1}{e^{h\nu(1-F)/kT_C} - 1} = \frac{1}{e^{h\nu/kT_e} - 1} \quad (3.2.5)$$

con temperatura $T_e = T_C/(1 - F)$.

In questo modo

$$\frac{Fh\nu}{q} = \left(1 - \frac{T_C}{T_e}\right) \frac{h\nu}{q} \quad (3.2.6)$$

e l'efficienza della cella, riprendendo l'equazione (3.2.4), può essere espressa come:

$$\eta = \left(1 - \frac{T_e^4}{T_s^4}\right) \left(1 - \frac{T_C}{T_e}\right) \quad (3.2.7)$$

La cui soluzione è $T_e = 2544$ K, $\eta = 85.4\%$. Questo risultato corrisponde ad applicare a ciascuna cella solare una tensione pari al 92.9% di Φ_{oc} .

Il risultato ottenuto con questa trattazione risulta compatibile con l'86.8% riportato in Tab. 3.1, valore ottenuto con un calcolo più accurato.

Per una cella solare sottoposta a radiazione diffusa, la tecnica sopra esposta non è tra le più indicate, poiché applicandola si presupporrebbe che i dispositivi con bassi *energy gap* emettano più radiazione di quella che assorbono. In quest'ultima situazione, la strada migliore è escludere tali celle dal calcolo dell'efficienza.

3.3 Termodinamica

3.3.1 Limite generale di conversione fotovoltaica

Come si è calcolato nel paragrafo precedente, nel caso in cui $f_S = f_C$ (cioè la frazione di radiazione emessa dal Sole e intercettata dal cella è uguale alla frazione emessa dalla cella e intercettata dal Sole), ogni cella del sistema opera ad una tensione pari a $(1 - T_C/T_S) \cdot h\nu/q$.

La luce emessa da ciascun dispositivo bilancia perfettamente il quantitativo assorbito dal Sole: ciò corrisponde a una produzione di entropia nulla. In altre parole, la radiazione solare assorbita è convertita in elettricità con un'efficienza (data da Carnot) del 95.0%: questo significa

che il caso di un sistema di infinite celle tandem approssima molto bene un sistema termodinamico ideale.

Nella pratica però l'efficienza di conversione tende a zero nel limite di circuito aperto: per ottenere una buona potenza in uscita è necessario far operare la cella solare con una tensione inferiore a quella determinata dall'equazione (3.2.3).

Questo abbassamento di tensione causa una differenza tra le effettive temperatura di emissione e assorbimento, con una conseguente produzione di entropia.

La soluzione consiste nell'applicare a ciascun dispositivo una tensione specifica legata al *range* energetico di sua competenza che costituisca un buon compromesso tra potenza ed entropia prodotte.

Queste considerazioni rendono chiaro quanto fondamentale sia il ruolo ricoperto dalle *tandem cells* nella comprensione dei limiti generali del processo di conversione fotovoltaica. I valori riportati in Tab. 1.3 corrispondono quindi al limite superiore di efficienza più generale possibile per quanto riguarda la conversione di radiazione diffusa (68.2%) e diretta (86.8%).

Capitolo 4

Conclusioni

In Fig. 4.1 è riportata una *efficiency chart* aggiornata, che mostra, in funzione del tempo, i valori di rendimento ottenuti per celle solari basate su diverse tecnologie.

L'andamento dell'efficienza dei dispositivi studiati in questo elaborato (celle di terza generazione) è rappresentato dalle linee di colore viola. Come si può osservare dal grafico, il rendimento delle celle a giunzione multipla è il maggiore raggiunto finora: è stata registrata infatti un'efficienza massima del 44.7% per dispositivi composti da quattro celle indipendenti sottoposte a radiazione diretta.

Tuttavia, un confronto con i valori riportati nella Tabella 3.1 evidenzia come questo risultato (seppur ottimo) sia ancora abbastanza lontano dai valori limite di efficienza teoricamente ottenibili. In particolare, nelle condizioni sopra esposte, l'efficienza massima raggiungibile è stata stimata intorno al 70%. I valori teorici evidenziano quindi l'esistenza di un grosso margine di miglioramento, realizzando il quale sarà probabilmente possibile anche abbattere i costi di produzione di questi dispositivi. Attualmente le celle di terza generazione non sono impiegate per usi terrestri a causa del loro elevato costo, sono già però ampiamente sfruttate per applicazioni spaziali, anche grazie all'alta concentrazione solare che può essere ottenuta in quelle particolari condizioni.

Osservando la Fig. 4.1 si può anche notare che, nonostante lo studio della tecnologia a multigiunzione risalga agli anni '80, il progresso nell'aumento dell'efficienza non sembra fermarsi, a ulteriore conferma del fatto che questa tecnologia può ancora essere perfezionata.

Attualmente, per le applicazioni terrestri si preferiscono celle meno costose (al Silicio, o basate sulla tecnologia dei film sottili), il cui rendimento (seppur più basso) è comunque buono, tale da permettere di realizzare un guadagno economico.

Le celle al Silicio sono le più diffuse e hanno, ad oggi, un rendimento massimo del 27.6% (rappresentato nel grafico dalle linee blu); per le altre l'efficienza arriva fino al 23.3% (linee verdi).

In tempi più recenti sono state sviluppate nuove tecnologie, i cui progressi sono rappresentati nel grafico dalle linee arancioni. I problemi principali di questo settore emergente del fotovoltaico sono legati alla stabilità. I test su queste celle solari stanno dando buoni risultati, in particolare i dispositivi più promettenti sono quelli costituiti da cristalli appartenenti al gruppo delle *perovskiti*, il cui rendimento ha raggiunto il 20.1% in soli circa due anni.

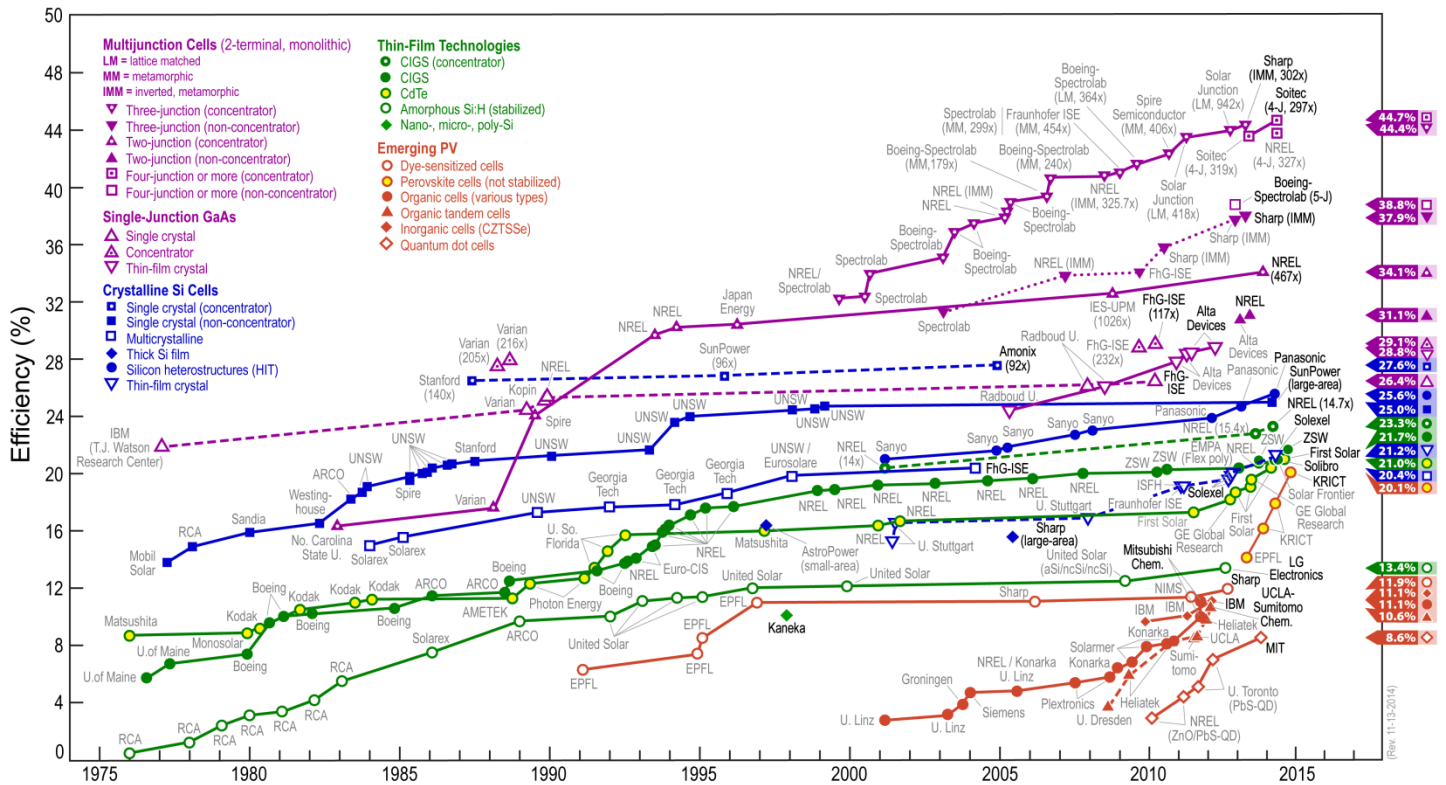


Figura 4.1: la figura mostra i progressi nel rendimento di varie tecnologie fotovoltaiche in funzione del tempo. [12]

Bibliografia

- [1] Bube R.H., Photovoltaic Materials, Imperial College Press, 1998
- [2] Green M.A., Third Generation Photovoltaics Advanced Solar Energy Conversion, Springer, 2003
- [3] Siegel R., Howell J.R., Thermal Radiation Heat Transfer, Hemisphere Publishing Corporation, 1992
- [4] Cooke D., Gleckman P., Krebs H., O'Gallagher J., Sage D., Winston R., Sunlight Brighter than the sun, Nature, 1990
- [5] Shockley W., Queisser H.J., Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, J App Phys, 1961
- [6] Parrott J.E., Transport theory of semiconductor energy conversion, J App Phys, 1982
- [7] Jackson E.D., Trans. Conf. on Use of Solar Energy, Tuscon, Arizona, 1955
- [8] Brown A.S, Green M.A., Limiting efficiency for current-constrained two-terminal tandem cell stacks, articolo presentato alla 29° IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002
- [9] Marti A., Araujo G.L., Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems, 1996
- [10] Tobias I., Luque A., Ideal efficiency of monolithic, series-connected, multijunction solar cells, 2002
- [11] www.fusion4freedom.us
- [12] www.nrel.gov

Ringraziamenti

Non ho un carattere facile, chi mi è stato vicino (specie negli ultimi tre anni) se n'è sicuramente accorto, quindi ho parecchi *grazie* da distribuire.

Vorrei ringraziare prima di tutto la professoressa Daniela Cavalcoli per la disponibilità, la pazienza e il tempo che mi ha dedicato negli ultimi mesi affinché io raggiungessi il mio obiettivo.

Il grazie più commosso e riconoscente va alla mia famiglia, senza la quale non sarei mai arrivata qui. Grazie per essermi vicini sempre; per avermi incoraggiata, consolata, sopportata. Grazie per avermi insegnato a non arrendermi mai, a "provarci", a sbatterci la testa. Grazie per avermi insegnato ad essere forte, a lavorare duramente, a non scegliere per forza la strada più facile.

Le strade facili, in effetti, non le seguo quasi mai, ma questo solo perché so di avere voi al mio fianco.

Devo ringraziare i miei Amici. Con la A maiuscola. Capita che si stabiliscano legami talmente profondi da meravigliarmi, ogni singola volta. Capita di conoscere persone con cui la comunicazione è così profonda da spaventarmi, ogni singola volta. Non conta il "quanto": da quanto tempo ci conosciamo, quante avventure abbiamo vissuto insieme, quanto spesso ci vediamo; siete qualità pura. Odio la banalità di un elenco della spesa e quindi non farò la lista dei vostri nomi: so che sapete.

Una menzione d'onore va a mio fratello Davide. Ti meriti uno spazio tuo, staccato dalla voce "famiglia" perché, in un modo che non so nemmeno spiegare, sei addirittura di più. Grazie.