

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

**Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica**

**EVOLUZIONE DELLE CELLE SOLARI AL
SILICIO**

**Relatore:
Prof. Daniela Cavalcoli**

**Presentata da:
Giacomo Legnani**

**Sessione II
Anno Accademico 2013/2014**

ABSTRACT

Negli ultimi anni si è assistito nel panorama mondiale ad un notevole ed importante cambiamento nell'asset della produzione dell'energia elettrica. L'aumentare del costo nell'estrazione dei combustili fossili ed il conseguente impatto ambientale che questi hanno nell'atmosfera ha influito notevolmente sullo sviluppo e sulla diffusione della tecnologia fotovoltaica. L'evoluzione di questa tecnologia ha permesso di raggiungere la "grid parity", ossia l'uguaglianza tra il costo di 1 kWh prodotto dal fotovoltaico con 1 kWh prodotto da fonti fossili, per molte aree del pianeta. Tale tecnologia non è recente, già negli anni '60 si svilupparono i primi studi a riguardo, ma negli ultimi anni ha subito notevoli migliorie che l'hanno portata ad essere competitiva nel settore dell'energia elettrica. Il presente lavoro di tesi riporta una rassegna delle celle solari a base di silicio, a partire dal silicio monocristallino, al silicio poli e multi cristallino, fino ad arrivare a celle a film sottile o celle costituite da materiali multi-fase contenenti strutture quantiche e nanocristalli di Si. Negli ultimi anni tutti gli studi si stanno concentrando su un nuovo tipo di fotovoltaico, quello di terza generazione, il cui scopo è quello di ottenere dispositivi che, ad un prezzo molto contenuto dovuto ad un utilizzo di materiali economici come i Si-NCs (nano cristalli di silicio), possano garantire elevate efficienze in modo tale che la tecnologia fotovoltaica sia in grado di affermarsi definitivamente nel settore dell'energia.

INDICE

<i>Introduzione</i>	4
CAPITOLO I – LA TECNOLOGIA FOTOVOLTAICA	8
<i>I.1 Funzionamento cella solare</i>	9
<i>I.2 Caratterizzazione di una cella solare</i>	12
<i>I.3 Celle solari – Tecnologie e materiali</i>	14
<i>Bibliografia</i>	20
CAPITOLO II – SILICIO CRISTALLINO, AMORFO E FILM SOTTILI	21
<i>II.2 Drogaggio e tempo di vita</i>	23
<i>II.3 Sviluppo celle solari monocristalline</i>	24
<i>II.4 Aumentare l'efficienza delle celle al silicio</i>	33
<i>II.5 Nuove strutture</i>	36
<i>II.6 Celle solari a film sottile multi cristallino al silicio</i>	38
<i>II.7 Silicio amorfo</i>	49
<i>Bibliografia</i>	61
CAPITOLO III – FOTOVOLTAICO DI TERZA GENERAZIONE	62
<i>III.1 Necessità di una nuova generazione di celle solari</i>	62
<i>III.2 Vantaggi nell'usare nano cristalli di silicio</i>	70
<i>III.3 Applicazioni dei Si-NCs nelle celle solari di terza generazione</i>	73
<i>III.4 Sfide e soluzioni</i>	89
<i>Bibliografia</i>	99
CAPITOLO IV – CONCLUSIONI	101
<i>Bibliografia</i>	105

INTRODUZIONE

Negli ultimi sette anni, la produzione di celle solari è aumentata progressivamente (con un aumento medio annuale del 40%): crescita dovuta non solo ai materiali impiegati nella produzione e ai progressi tecnologici conseguiti, ma anche ai programmi di sostegno del mercato in aumento in numerosi paesi del mondo.

L'aumento dei prezzi dell'energia ricavata da fonti fossili a partire dagli anni 2008/2009 ha messo in luce la necessità di diversificare i rifornimenti di energia e ha sottolineato nel frattempo i benefici dell'energia ricavata da fonti rinnovabili.

A supporto di questo il 2013 è stato un anno storico per la tecnologia solare fotovoltaica. Con l'aggiunta di almeno 38.4 GW di nuove installazioni fotovoltaiche nel mondo, si è raggiunta la quota record di 138.9 GW di energia prodotta da dispositivi fotovoltaici sparsi nel mondo. Nel 2013 si è registrata per la prima volta la perdita della leadership del mercato europeo in favore di quello asiatico in termini di nuove installazioni. Il mercato asiatico ha superato quello europeo, rappresentando circa il 56% del mercato del fotovoltaico nel mondo nel 2013. Questo perché vari mercati europei che avevano sperimentato importanti crescite negli anni precedenti hanno subito un declino soprattutto a causa di conseguenze politiche che hanno ridotto gli incentivi per le installazioni fotovoltaiche, nonostante ciò il fotovoltaico rappresenta per l'Europa il 6% della propria produzione elettrica ed è in continua crescita. Ciò fa chiaramente capire come il mercato fotovoltaico sia pesantemente dipendente da fattori politici a causa del costo ancora elevato per l'installazione.

Il grande sviluppo del mercato fotovoltaico è stato ottenuto principalmente mediante un aumento nella produzione di dispositivi a base di silicio cristallino e all'inizio della produzione di dispositivi solari meno costosi ma comunque con efficienza discreta che hanno permesso di avvicinarsi alla "grid parity" con altre fonti di energia. Questo è stato in passato il punto debole della tecnologia solare.

Nonostante siano commercialmente disponibili dispositivi fotovoltaici a film sottile (meno costosi ma anche meno efficienti) e siano allo studio i

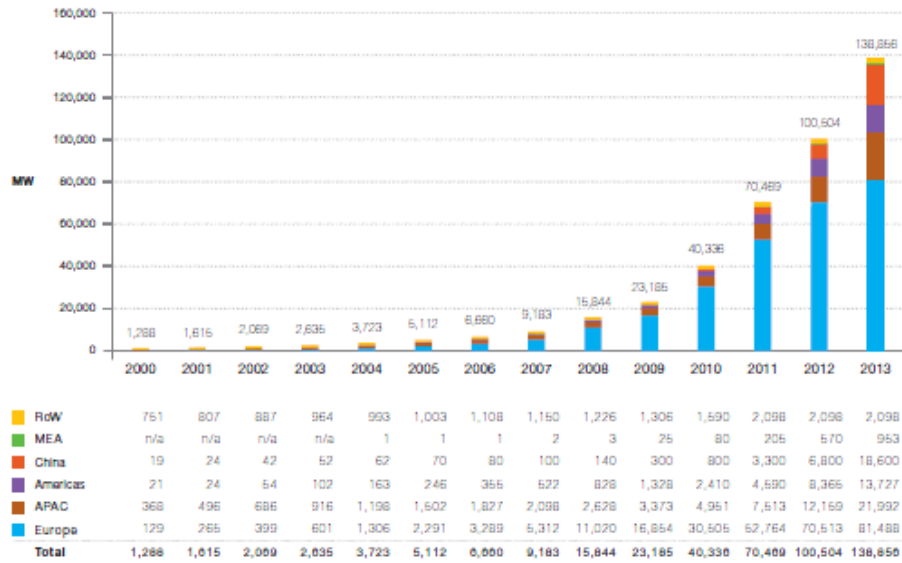
primi dispositivi di terza generazione, la maggior parte dei moduli che vengono oggi installati appartiene alla tecnologia del Silicio monocristallino e policristallino.

Le alte temperature coinvolte nei processi di produzione, la necessità di lavorare in condizioni di alto vuoto e la complessità delle operazioni necessarie per tagliare e assemblare i wafer, rendono però tale tecnologia intrinsecamente complicata e costosa. Si stanno quindi diffondendo negli ultimi anni dispositivi fotovoltaici basati su una tecnologia diversa, quale quella dei film sottili che permette una produzione di moduli fotovoltaici a costi 3-4 volte inferiori rispetto alla tecnologia corrente del silicio. Questo ha fatto in modo che si raggiungesse finalmente il cosiddetto “grid parity”¹ (figura i.3)

Detto ciò lo sviluppo del mercato fotovoltaico dal 2009 ad oggi è stato eccezionale: alla fine del 2009 la capacità cumulativa totale installata nel mondo era di appena 23 GW. Nel 2012 si è raggiunta la quota dei 100 GW e nel 2013 si è arrivati a quota 138.9 GW, che è una capacità che permette di produrre almeno 160 TWh di elettricità ogni anno. L'Europa rimane il mercato leader per quanto riguarda la capacità complessiva installata pari a 81.5 GW ma il mercato asiatico è quello in maggiore espansione, come si può vedere dalle figure i.1 e i.2².

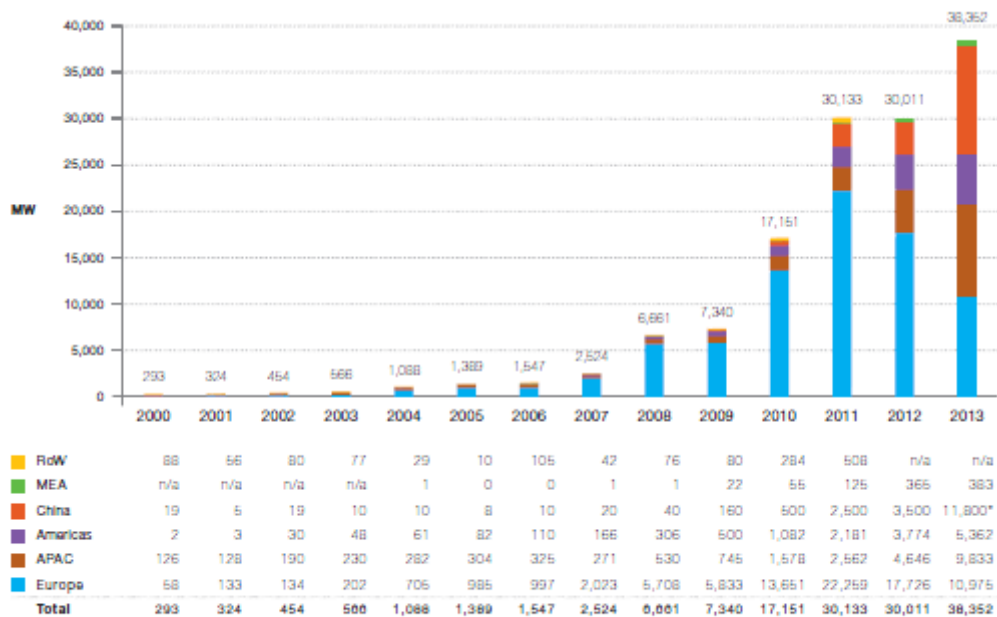
¹ <http://www.sunergysol.com/article/2013-anno-della-gridparity-per-il-fotovoltaico-in-italia>

² EPIA Global Market Outlook for photovoltaics 2014-2018



RoW: Rest of the World. MEA: Middle East and Africa. APAC: Asia Pacific.
 Methodology used for RoW data collection has changed in 2012.

Figura i.1: Evoluzione della capacità cumulativa globale del fotovoltaico nel periodo 2000-2013. (EPIA – Global Market Outlook for photovoltaics 2014-2018)



RoW: Rest of the World. MEA: Middle East and Africa. APAC: Asia Pacific.
 Methodology used for RoW data collection has changed in 2012.
 *This number could be increased to 12,920 MW.

Figura i.2: Evoluzione dell'espansione annuale globale del fotovoltaico nel periodo 2000-2013. (EPIA – Global Market Outlook for photovoltaics 2014-2018)

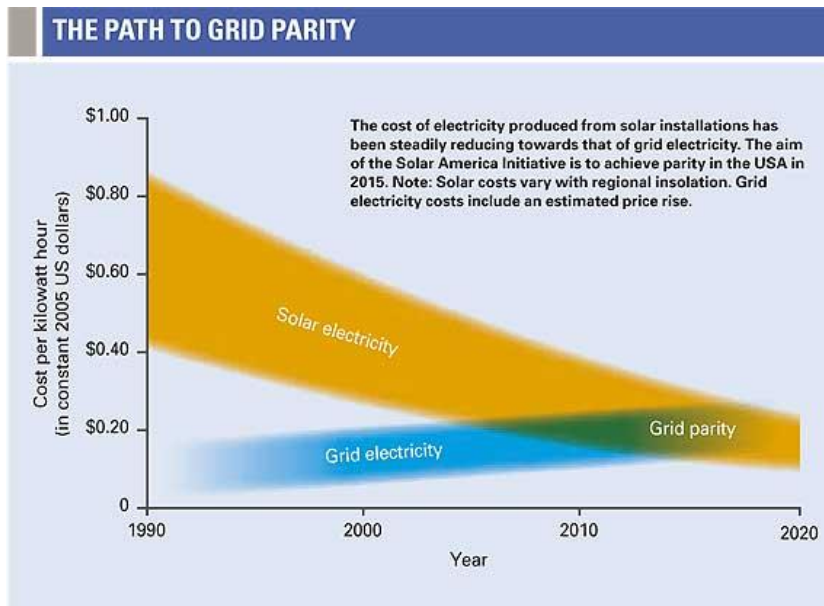


Figura i.3: Grafico che mostra il raggiungimento del grid parity da parte della tecnologia fotovoltaica nel 2013. Questo è dovuto ad una riduzione del costo del fotovoltaico ed ad un simultaneo accrescimento dei costi delle altre fonti di energia tradizionali.

Il presente lavoro di tesi contiene un'analisi dell'evoluzione delle celle solari al silicio fino ad arrivare a trattare il fotovoltaico di terza generazione. Quindi si parlerà di silicio monocristallino, multi cristallino, policristallino, silicio amorfo, film sottili di silicio e altri materiali.

Capitolo I

LA TECNOLOGIA FOTOVOLTAICA

Un materiale (o dispositivo) è detto fotovoltaico se assorbendo una radiazione luminosa è in grado di convertire l'energia della luce, data dai fotoni incidenti, in energia elettrica in forma di corrente e voltaggio. (Effetto fotovoltaico) [1]

L'oggetto fisico in cui tale fenomeno avviene è la cella solare, che altro non è che un dispositivo semiconduttore costituito principalmente da una giunzione $p-n^3$: un diodo con la caratteristica essenziale di avere una superficie molto estesa (figura 1.1).

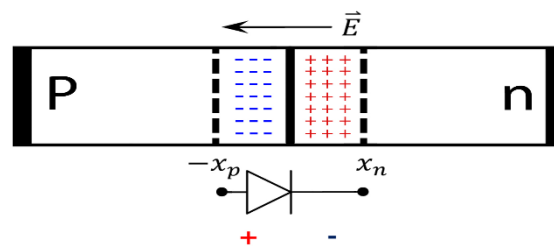


Figura 1.1: schema di una giunzione p-n.

Questa giunzione può essere costituita da due materiali identici, ma drogati in modo diverso, uno p e l'altro n , e si parla di omogiunzioni. Oppure da due materiali diversi ma caratterizzati anch'essi da differenti tipi di portatori e in questo caso si parla di eterogiunzioni.

In entrambi i casi il diodo si comporta come una cella solare quando la luce incidente su di esso genera l'effetto fotovoltaico.

³ Se si mettono in contatto due semiconduttori uno drogato p e uno drogato n tra le due zone si viene a creare una giunzione $p-n$. La presenza di lacune nella zona p e la presenza di elettroni liberi nella zona n determina un'interazione fra gli atomi in prossimità della giunzione.

Alcuni elettroni nella zona n si diffondono attraverso la giunzione e si ricombinano con le lacune nella zona p ; analogamente avviene per le lacune che si muovono nella direzione opposta.

Ciò crea una regione che, a causa della ricombinazione elettrone-lacuna, è priva di portatori liberi. Inoltre, nella vicinanza della giunzione, gli atomi che hanno acquisito per ricombinazione un elettrone diventano ioni negativi, mentre quelli che hanno acquisito una lacuna (cioè hanno perso un elettrone) diventano ioni positivi. Tale regione è detta regione di svuotamento. La carica che a causa della diffusione si accumula in prossimità della giunzione genera un campo elettrico; questo si oppone a un'ulteriore diffusione di portatori maggioritari e favorisce invece un flusso di portatori minoritari in verso opposto.

I.1 FUNZIONAMENTO CELLA SOLARE

L'effetto fotovoltaico, osservato per la prima volta da Alexandre Edmond Becquerel nel 1839, costituisce una delle prove indirette della natura corpuscolare delle onde elettromagnetiche.

La teoria fisica che spiega l'effetto fotoelettrico, di cui l'effetto fotovoltaico rappresenta una sottocategoria, fu pubblicata nel 1905 da Albert Einstein che per questo ricevette il premio Nobel.

Il concetto base del processo fotovoltaico è il seguente. Quando una radiazione luminosa con un'energia fotonica maggiore del gap di banda è assorbita da un materiale semiconduttore può, in certe condizioni, cedere energia agli elettroni più esterni degli atomi del materiale e, se questa è sufficiente, l'elettrone risulta libero di allontanarsi dall'atomo di origine.

L'assenza di elettrone viene chiamata in questo caso lacuna.

L'energia minima necessaria all'elettrone per allontanarsi dall'atomo (per passare quindi dalla banda di valenza che corrisponde allo stato legato più esterno alla banda di conduzione ove non è più legato) deve essere superiore alla banda di energia proibita del materiale.

Quindi l'effetto fotovoltaico non è altro che la generazione di una coppia elettrone-lacuna da parte di un fotone incidente.

La caratteristica cruciale necessaria per l'effetto fotovoltaico è la presenza di un qualche tipo di campo elettrico interno. Quando, infatti, la fotogenerazione avviene nella regione di giunzione dove esiste un elevato campo elettrico \vec{E} la coppia elettrone - lacuna può essere separata e i portatori di carica possono essere trasportati dal campo elettrico \vec{E} stesso verso i contatti esterni.

Se si chiude il dispositivo su un carico esterno è possibile osservare un passaggio di corrente e quindi erogazione di potenza.

Tale corrente non sarà una corrente "ohmica", poiché il dispositivo in esame non è un dispositivo "lineare".

Supponendo di essere in condizioni ideali (ovvero considerando la resistenza dei materiali costituenti trascurabile, i contatti esterni

ohmici e di resistenza trascurabile, ma soprattutto considerando che non devono verificarsi fenomeni di ricombinazione delle coppie fotogenerate), è possibile ricavare l'equazione che lega la corrente che può circolare all'interno di una giunzione p-n con il potenziale V ad essa applicata.

$$J(V) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right)$$

$J_0 =$ corrente di saturazione inversa del diodo

È possibile modificare tale equazione inserendo un termine che indica il numero di coppie elettrone-lacuna che possono essere generate per unità di tempo e per unità di superficie, ovvero inserendo G_{est} .

$$J(V) = -qG_{est}(L_n + L_p) + J_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right)$$

$L_n =$ lunghezza di diffusione dei portatori minoritari nel materiale di tipo n

$L_p =$ lunghezza di diffusione dei portatori minoritari nel materiale di tipo p

Entrambi i parametri sono caratteristici di ogni semiconduttore, quindi non dipendono dalla luce incidente.

La regione di carica spaziale costituente la giunzione sarà contenuta in uno spazio $W = x_n - x_p$.

In generale $W \neq L_n + L_p$ e ciò rende necessario andare a modificare nuovamente l'equazione determinata precedentemente.

$$J(V) = -qG_{est}(L_n + L_p + W) + J_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right)$$

Osservando l'equazione ottenuta risulta evidente che questa è costituita da una parte di tipo lineare (dipendente da G_{est}) e da una

parte di tipo esponenziale (che tiene conto del legame tra la tensione e la corrente nella giunzione p-n).

Se si fa un grafico si ottiene (figura 1.2):

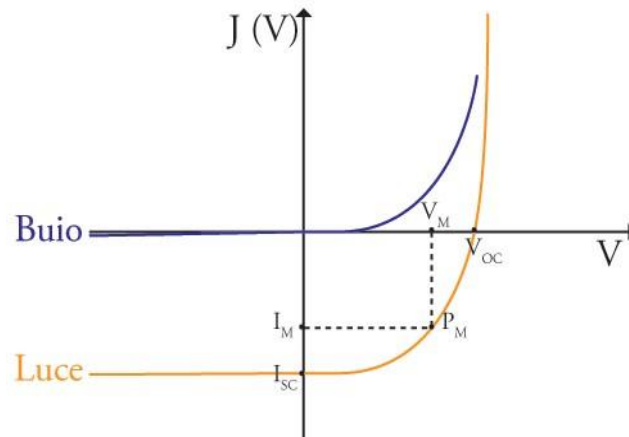
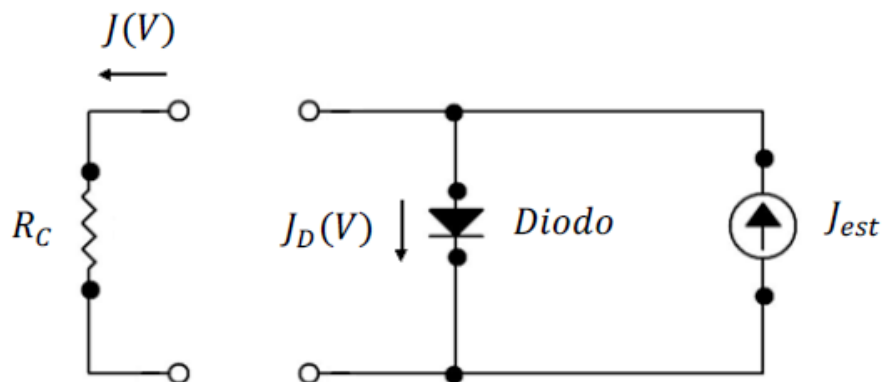


Figura 1.2: grafico che mostra l'andamento della corrente $J(V)$ in funzione della tensione (V) in condizione di buio e di luce.

Da un punto di vista strettamente circuitale possiamo descrivere la cella mediante un circuito equivalente dal quale è possibile vedere che la corrente fotogenerata polarizza direttamente la giunzione (figura 1.3).



$$J_D(V) = \text{corrente del diodo}$$

$$J_{est} = qG_{est}(L_p + L_n + W) = \text{corrente di generazione della luce}$$

$$J(V) = \text{corrente totale che circola su un carico esterno } R_c$$

Figura 1.3: circuito che mostra come la corrente fotogenerata polarizza direttamente la giunzione.

È possibile distinguere tre differenti casi:

1. Nel caso in cui non viene sottoposto alcun carico al dispositivo, ovvero $R_c = \infty$, ai suoi capi si accumula carica che polarizza direttamente la giunzione e, ponendo $J(V)=0$, è possibile ricavare la differenza di potenziale V_{oc} (open circuit) che indica il voltaggio a circuito aperto.

$$V = \frac{KT}{q} \ln[1 + (L_n + L_p + W)] = \frac{KT}{q} \ln \frac{J_{s.c}}{J_0}$$

2. Nel caso in cui invece al dispositivo venga sottoposto un carico a resistenza nulla, ovvero $R_c = 0$, ponendo $V=0$ nell'equazione di $J(V)$ è possibile ottenere $J_{s.c}$ (corrente di corto circuito) che è dato dalla somma della corrente fotogenerata e dalla corrente di saturazione inversa del diodo.

$$J(V = 0) = -qG_{est}(L_p + L_n + W) - J_0 = J_{s.c}$$

3. Tra i due casi sopra citati ne esiste poi uno intermedio per un determinato valore della resistenza di carico per il quale la cella è in grado di erogare massima potenza in funzione del carico applicato.

Esisterà cioè un valore $V = V_{max}$ ed un valore $J = J_{max}$ per cui:

$$P = P_{max} = V_{max} * J_{max}$$

Sperimentalmente tale valore si ricava costruendo tutti i rettangoli dati dai prodotti $V*J$ e prendendo quello con area maggiore.

I.2 CARATTERIZZAZIONE DI UNA CELLA SOLARE

I parametri fondamentali che vengono utilizzati per la caratterizzazione di una cella solare risultano essere:

1. Il fattore di riempimento o fill factor:

$$ff = \frac{V_M J_M}{V_0 J_{SC}} = \frac{P_M}{V_{OC} J_{SC}}$$

Tale fattore risulta sempre essere $ff < 1$.

2. L'efficienza della cella solare:

$$\eta = \frac{P_M}{P_{inc}} = ff * \frac{V_{OC} J_{SC}}{P_{inc}}$$

Tale fattore non è altro che il rapporto tra la potenza massima erogata in uscita dal dispositivo e la potenza luminosa incidente

Poiché le condizioni di illuminazione variano a seconda della posizione geografica, del momento del giorno in cui ci si trova e delle stagioni, per scopi di standardizzazione, l'efficienza di conversione delle celle solari prodotte dai vari produttori e nei vari laboratori di ricerca di solito viene misurata per celle illuminate con uno spettro simulato di radiazione solare in funzione della massa d'aria⁴ (A.M.). [2]

La radiazione solare, per giungere al suolo terrestre, deve attraversare una massa d'aria atmosferica che è minima quando il sole è allo Zenit e che aumenta via via che il sole si abbassa sull'orizzonte.

Lo spettro AM0 riproduce le condizioni di illuminazione appena fuori l'atmosfera terrestre, dove lo zero significa "atmosfera zero".

Lo spettro AM1.5 simula lo spettro solare sulla superficie della Terra ad una latitudine media per un coefficiente di massa d'aria di $\frac{1}{\cos \vartheta} = 1.5$ ($\vartheta = 48.2^\circ$). La potenza della luce incidente è di 1367 Wm^{-2} e 963 Wm^{-2} per lo spettro AM0 e AM1.5 rispettivamente (costante solare) (figura 1.4).

⁴ La massa d'aria è il rapporto tra il cammino che la radiazione solare compie effettivamente nell'atmosfera e il minimo valore che questo può assumere.

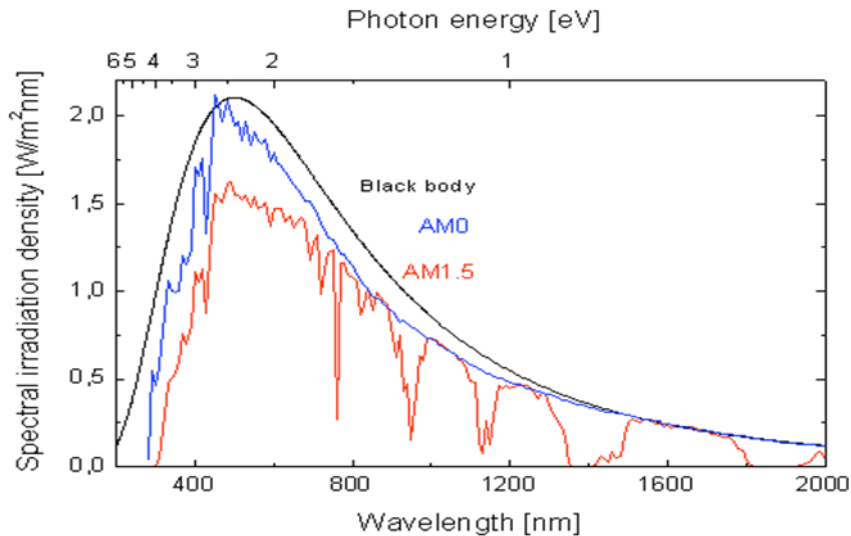


Figura 1.4: grafico che mostra lo spettro luminoso di un corpo nero e lo confronta con gli spettri ad AM0 e AM1.5. Gli spettri vengono mostrati in funzione dell'energia di fotone e della lunghezza d'onda.

I.3 CELLE SOLARI – TECNOLOGIE E MATERIALI

Le tecnologie attuali sulle quali è basato il mercato del fotovoltaico possono essere differenziate in due grandi famiglie.

1. Dispositivi cristallini

Tali dispositivi rientrano nella categoria delle celle solari dette di prima generazione, le quali sono accomunate dal fatto che vengono costruite usando Silicio monocristallino e policristallino. [1]

▪ Silicio monocristallino (c-Si)

Questo è il tipo di cella che viene più comunemente utilizzato, essendo a tutt'oggi la migliore per efficienza e da più tempo sul mercato.

Tali dispositivi vengono realizzati utilizzando c-Si ottenuto mediante il metodo Czochralski. In un crogiolo di quarzo o di grafite contenente silicio fuso, viene immerso un "seme" di silicio cristallino in lenta rotazione. Il seme cristallino viene poi lentamente estratto verticalmente. Controllando la velocità di estrazione, si regola il diametro del lingotto del monocristallo, che viene poi tirato fino alla lunghezza di circa un metro.

Poiché la miscibilità delle impurezze nel Silicio diminuisce passando dalla fase liquida a quella solida, il lingotto monocristallino è

generalmente più puro del silicio policristallino di partenza, mentre una maggiore concentrazione di impurezze si trova in coda.

Il lingotto viene quindi rettificato in forma cilindrica e tagliato a fette mediante una sega circolare a lama diamantata. Per fabbricare la cella, la fetta viene trattata con decapaggio chimico al fine di eliminare eventuali asperità superficiali e poi sottoposta al processo di formazione della giunzione p-n (tramite opportuno drogaggio).

Sulla parte da esporre alla luce (la parte n), si realizza poi una griglia metallica, in configurazione geometrica tale da realizzare il miglior compromesso tra elevata trasparenza alla luce incidente, elevata distribuzione spaziale per convogliare gli elettroni liberi e basso valore di resistenza. Il contatto sul lato *p*, non essendo esposto alla luce, non risente di queste limitazioni, e viene pertanto esteso a tutta la superficie della cella. La griglia dei contatti viene ottenuta per serigrafia o, nelle applicazioni ad elevato rendimento, quali quelle per uso spaziale, per evaporazione sotto vuoto.

L'efficienza raggiunta da queste celle è di circa il 23% (sotto STC⁵).

- Silicio policristallino (poly-Si)

Uno degli scopi dell'industria fotovoltaica è quello di ridurre i costi aumentando la produzione e mantenendo alte prestazioni dei dispositivi. La produzione di moduli fotovoltaici a base di poly-Si permette di ridurre i costi rispetto alla produzione di dispositivi c-Si, mantenendo un'alta efficienza (>15%).

Si realizzano riciclando componenti elettronici scartati, ossia il cosiddetto “*scraps* di Silicio” il quale viene rifuso per ottenere una composizione cristallina compatta. Questi scarti di silicio vengono fusi all'interno di un crogiolo in modo da creare un composto omogeneo che poi viene raffreddato in modo tale da generare una cristallizzazione che si sviluppa in verticale. Si ottiene così un cilindro di circa 150-200 kg che poi viene tagliato in lingotti a forma di parallelepipedo (di circa 10x10 cm² / 15x15 cm²). Con un altro taglio, questa volta orizzontale,

⁵ STC= Standard Test Condition

si ricavano delle fette di spessore simile ai wafer del monocristallo (di 250-300 μm di spessore).

Anche in questo caso i wafer vengono puliti con un attacco in soda e poi drogati con fosforo per la realizzazione delle giunzioni *p-n*.

Si applica un sottile strato antiriflesso e si realizzano per serigrafia o elettrodeposizione i contatti elettrici anteriori (griglia metallica) e posteriori (superficie continua metallica).

La sua tecnica di produzione è il **Wacker Ingot Casting Process (WICP)**. Questo metodo è più economico del metodo Czochralsky, ma ha degli svantaggi: i wafers prodotti contengono stress interni, impurezze e *grain boundaries* che possono limitare la conducibilità del materiale.

2. Dispositivi a film sottile

La strategia migliore per abbassare i costi dell'energia elettrica mediante i moduli fotovoltaici è utilizzare celle solari a film sottile. Tali celle consistono in strati sottili di materiali semiconduttori.

La produzione di tali dispositivi non richiede né substrati molto costosi, né grandi quantità di materiale, né l'utilizzo di alte temperature, permettendo così di diminuire il costo per unità di area mantenendo un'efficienza di conversione fotovoltaica soddisfacente. [2]

Nella figura 1.5 osserviamo la dipendenza dell'efficienza di conversione dall'*energy gap* dei semiconduttori utilizzati per la fabbricazione delle celle solari. Un'analisi dettagliata mostra che l'*energy gap* ottimale è compresa tra 1,3 e 1,5 eV.

Tale famiglia di dispositivi è costituita da celle solari a base di a-Si (Si amorfo), di CdTe, di CIGS (Copper Indium Gallium Selenide) e di GaAs.

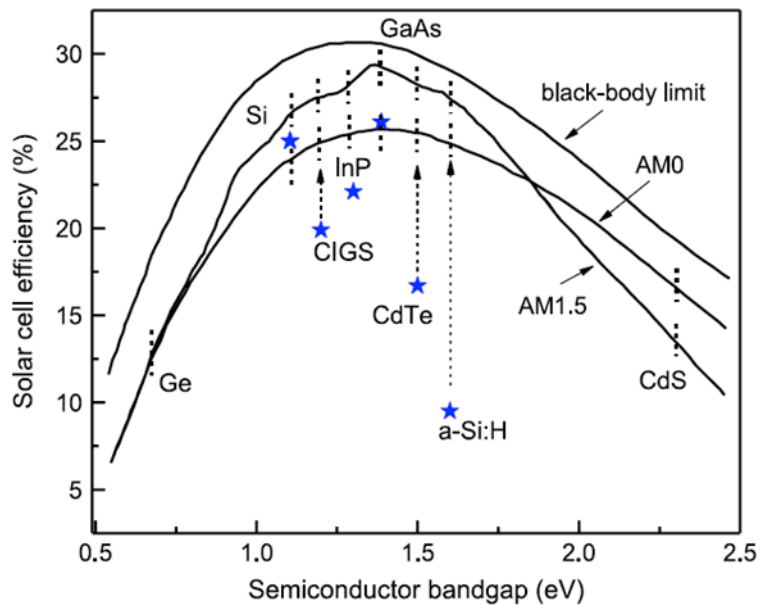


Figura 1.5: Efficienza di conversione come funzione della energy gap dei semiconduttori. Gli asterischi mostrano le energy gap dei semiconduttori che garantiscono le migliori efficienze sotto un'illuminazione AM1.5

- Silicio amorfo (a-Si)

L'a-Si è uno dei primi materiali utilizzati per sviluppare la tecnologia dei moduli fotovoltaici a film sottili. Tale tecnologia si differenzia da quella del silicio cristallino perché nell'a-Si gli atomi sono disposti in modo casuale l'uno rispetto all'altro (amorfo). Quest'assenza di ordine nella struttura atomica influenza le proprietà ottiche del materiale determinando una *energy gap* maggiore (1.7 eV) rispetto a quella del silicio cristallino (1.1 eV).

L'*energy gap* più ampia permette alle celle a base di a-Si di assorbire una porzione maggiore dello spettro solare. [1]

Il coefficiente di assorbimento dell'a-Si (gap diretta) è circa due ordini di grandezza più grande rispetto a quello del c-Si (gap indiretta) il che rende necessario uno spessore di qualche micron per un assorbimento efficace. Questo fa sì che un minore spessore della cella implichi un costo inferiore rispetto alla produzione di celle a Si cristallino ed inoltre un altro vantaggio in termini economici è dovuto alla minore temperatura di deposizione. [1]

- Tellururo di Cadmio (CdTe)

Il CdTe ha una energy gap diretta di 1.45 eV, vicina quindi al valore ottimale per ottenere l'efficienza massima (vedi fig 1.1). È caratterizzato da un coefficiente di assorbimento elevato ($> 10^5 \text{cm}^{-1}$) che permette l'assorbimento di circa il 99% dei fotoni incidenti con energie maggiori rispetto all'energy gap mediante uno strato di CdTe di alcuni μm di spessore. Con celle a base di CdTe (con un'area di $\approx 1 \text{cm}^2$) è stato possibile raggiungere un'efficienza del 16.5%. [1][3]

- Diseleniuro di Indio Rame Gallio (CIGS)

Si tratta di un semiconduttore composto, contenente elementi del I, III e VI gruppo della tavola periodica. È un materiale caratterizzato da una band gap di ≈ 1 eV. L'efficienza massima raggiunta da dispositivi di questi tipi è intorno al 20% (il più alto valore raggiunto per celle solari a film sottile). Poiché sia l'Indio che il Gallio sono risorse limitate questo rappresenta uno svantaggio nell'utilizzo del CIGS in applicazioni terrestri su vasta scala, diversi gruppi di ricerca stanno cercando elementi che possano sostituire In e Ga nel composto. [3]

- Arseniuro di gallio (GaAs)

Le celle solari basate su GaAs sono usate principalmente in applicazioni di tipo spaziale, poiché queste raggiungono un'efficienza molto elevata ($>30\%$) ma hanno un elevato costo di fabbricazione. [3] Per quanto riguarda applicazioni terrestri tali dispositivi vengono utilizzati in impianti a concentrazione che, per mezzo di specchi o lenti (fig 1.6), concentrano la luce solare aumentandone l'intensità di un fattore 50-1000. Questa tecnologia permette di diminuire i costi di produzione, diminuendo l'area dei dispositivi dello stesso fattore di cui è concentrata la luce. [3]



Figura 1.6: torre solare “Solar 2” in Barstow, California.

Al 2010 il mercato del fotovoltaico è così composto (figura 1.7):

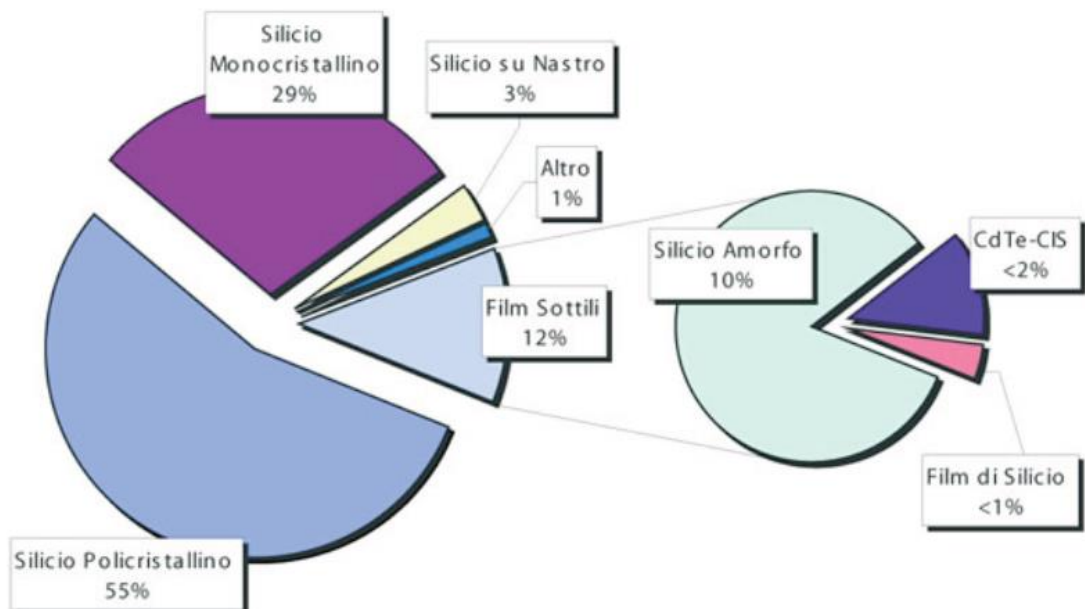


Figura 1.7: Distribuzione percentuale del mercato delle differenti tecnologie fotovoltaiche

Bibliografia:

[1] *Richard H.Bube – Photovoltaic Materials – Imperial College Press*

[2] *Tom Markvart – Photovoltaic Solar Energy Conversion – School of Engineering Sciences*

[3] *David Ginley, Martin A.Green, Reubens Collins – Solar Energy Conversion Toward 1 Terawatt –Mrs Bulletin, April 2008*

CAPITOLO II

SILICIO CRISTALLINO, AMORFO e FILM SOTTILI

Il silicio ha dominato per più di cinquanta anni la maggior parte delle applicazioni basate sui materiali semiconduttori. È il secondo materiale più abbondante sulla crosta terrestre, inoltre è stabile e non tossico. La sua tecnologia è altamente sviluppata e la sua forma cristallina ha inoltre una banda di energia quasi ideale per la conversione di energia solare. Non è dunque sorprendente osservare che il silicio è stato il materiale dominante nelle applicazioni di celle solari per tutto questo periodo. Nel 1981 la omogiunzione *p-n* al silicio era l'unica cella solare largamente disponibile commercialmente.

Il silicio “policristallino” è storicamente il nome generico per tutti i tipi di silicio non monocristallini. Negli ultimi anni è stato portato avanti uno sforzo per distinguere i differenti tipi di materiali sulla base della grandezza individuale del grano del singolo cristallo nel materiale e di riservare lo specifico nome di policristallino solamente ad un materiale con una caratteristica ben precisa. Detto ciò si può fare un elenco delle varie “famiglie” di silicio:

- 1- Monocristallo, solo un cristallo (>10 cm) che caratterizza l'intero materiale;
- 2- Multicristallino (mc-Si) caratterizzato da un numero di differenti cristalli nel materiale ma con la grandezza dei grani cristallini relativamente grande dell'ordine di 1 mm fino a 10 cm;
- 3- Policristallino caratterizzato dalla presenza di numerosi “semi” nel materiale con le dimensioni dei grani cristallini dell'ordine di 1 μ m fino a 1mm (CdTe);

- 4- Microcristallino ($\mu\text{-Si}$) caratterizzato dalla presenza di regioni a singolo cristallo visibili attraverso i grani tramite modelli a diffrazioni di raggi x, la grandezza del grano è $<1\mu\text{m}$;
- 5- Silicio amorfo (a-Si) caratterizzato dalla impossibilità di identificare regioni a cristallo singolo tramite diffrazione a raggi x in quanto non è presente alcun ordine interno delle molecole;

Il costo delle celle solari al silicio monocristallino è di gran lunga superiore rispetto a quelle costruite tramite film sottile di silicio multicristallino a discapito però di una minore efficienza di quest'ultime. Le celle solari a silicio monocristallino richiedono un'elevata qualità dei materiali, la superficie deve subire trattamenti di passivazione per ridurre gli effetti della ricombinazione delle cariche e le proprietà del bulk devono essere molto elevate a causa di lunghe distanze di penetrazione ottica associate alla banda indiretta del silicio. Celle solari monocristalline di elevata qualità hanno dimostrato efficienze superiori al 28% sotto una luce solare concentrata, mentre le celle solari standard al silicio monocristallino hanno un'efficienza dell'ordine del 15-17%. [1]

La maggior parte delle celle solari utilizzate in semplici dimostrazioni o applicazioni sono attualmente di silicio multicristallino e sono visivamente distinguibili per le diverse intensità di riflessione dovute ai vari grani presenti nel materiale. Le celle solari al silicio multicristallino sono state prodotte con efficienze all'incirca del 17% e sono prodotte in maniera più economica in quanto si possono usare materiali iniziali di minore qualità e i metodi di costruzione sono anch'essi meno elaborati. È stato stimato che le efficienze di celle solari a monocristallo opportunamente costruite possono raggiungere il 35%, mentre quelle monocristalline si fermano al 19%. (Hubbard, 1989)

I monocristalli di silicio sono frequentemente costruiti seguendo le direttive di uno dei due maggiori metodi di costruzione:

- 1- La tecnica Czochralski dove un "seme" viene immerso, con orientazione nota, all'interno di silicio fuso, la temperatura viene

abbassata lentamente e il “seme” con il conseguente cristallo in formazione viene tirato fuori dalla bagno di silicio fuso;

2- La tecnica float-zone dove una stretta regione fusa è passata lentamente lungo un lingotto di silicio nel vuoto o in un gas inerte. La tecnica Czochralski domina il mercato delle celle solari a monocristallo.

Nella figura 2.1 viene rappresentata la crescita in termini di efficienza delle celle solari a monocristallo.

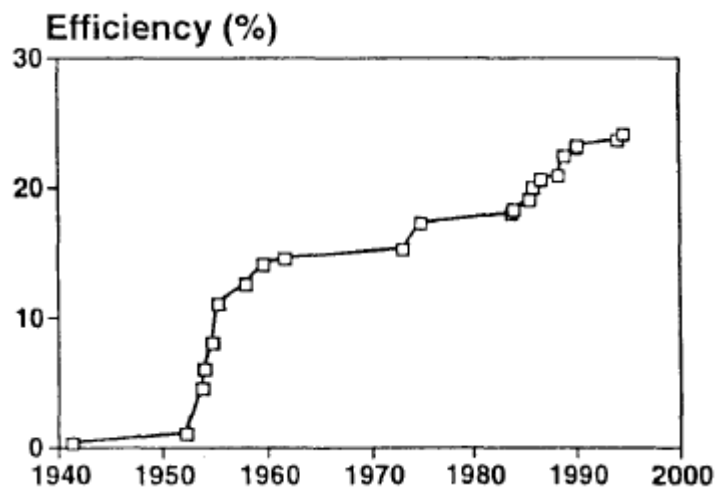


Figura 2.1: L'aumento in efficienza delle celle solari a silicio monocristallino ottenuto in laboratorio. (*Advanced Principles & Practice, Univ. Of new South Wales, Sydney, 1995*)

II.2 DROGAGGIO E TEMPO DI VITA

I materiali che vengono usati maggiormente come droganti per il silicio monocristallino sono il fosforo ed il boro che svolgono rispettivamente le funzioni di donatore e di accettore. Siccome la densità dei droganti è aumentata negli strati delle celle solari adibiti all'assorbimento attivo, si verificano due effetti che degradano le proprietà elettroniche del silicio.

Il tempo di vita delle cariche libere subisce una diminuzione sia a causa dell'incremento della ricombinazione di tipo Shockley-Read che dalla comparsa di una ricombinazione di tipo Auger per densità di impurità superiori a $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

La mobilità delle cariche e quindi il coefficiente di diffusione subiscono un calo a causa di un incremento delle impurità di carica di *scattering*

osservabili per densità di impurezze superiore a 10^{16}cm^{-3} . Sono state svolte accurate misurazioni sulla mobilità delle cariche minoritarie (lacune) nel silicio drogato al fosforo, con un drogaggio dell'ordine di 10^{19}cm^{-3} , facendo misurazioni indipendenti sulla lunghezza di diffusione e sul tempo di vita della cariche minoritarie per ottenere i valori della mobilità delle suddette cariche. Dal momento che lo strato assorbente nelle celle solari subisce generalmente un drogaggio inferiore a 10^{16}cm^{-3} , l'effetto della mobilità è generalmente trascurabile.

Le impurità nel silicio possono anche diminuire il tempo di vita delle cariche attraverso la ricombinazione.

L'introduzione di drogaggi all'interno del silicio avviene generalmente attraverso il processo di diffusione, il quale può essere fatto in diversi modi e che spesso porta ad un'elevata concentrazione del drogante vicino la superficie [1].

II.3 SVILUPPO DELLE CELLE SOLARI MONOCRISTALLINE

II.3.1 Tipica cella a silicio monocristallino

La forma della prima cella moderna al silicio è mostrata in figura 2.2(a), mentre la forma classica di una cella negli anni '60 è mostrata in figura 2.2(b). Le tipiche celle al silicio monocristallino sono formate da un "fetta" di cristallo che va da circa 200 a 500 μm di spessore. Tuttavia sono presenti anche celle con uno spessore più piccolo di circa 50-70 μm con un'efficienza del 12.5%. Su un cristallo di silicio di tipo *p* per cui il boro è un comune accettore di impurità viene prodotto uno strato di tipo *n* di circa 0.1-0.5 μm di spessore grazie alla diffusione di donatori di fosforo, tipicamente da PH_3 . Il diagramma della banda di energia per una cella tipica monocristallina al silicio $n^+ \text{-p-p}^+$ è visibile in figura 2.3. [1]

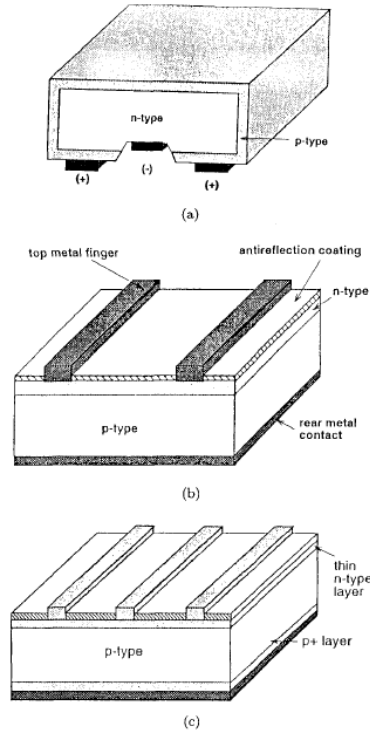


Figura 2.2: (a) Forma della prima moderna cella al silicio (Chapin 1954); (b) forma standard per una cella al silicio (Mandelkorn 1962; Smith 1963); (c) giunzione superficiale “cella violet” (Lindmayer e Allison 1973).

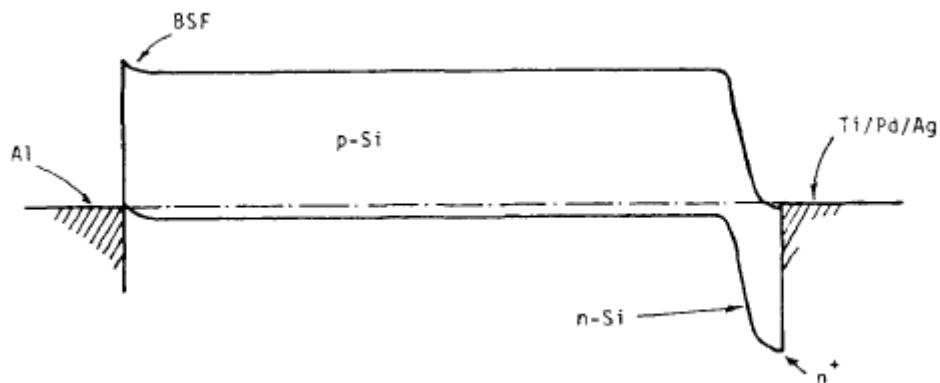


Figura 2.3: diagramma della banda di energia per una tipica cella solare al Silicio p^+n-n^+ con spessore maggiorato dello strato di tipo n che include un back surface field (BSF) dato dalla di diffusione di Al. (H.Bube, *Fundamentals of solar Cells*, 1983)

Lo strato di tipo n è generalmente abbastanza fortemente drogato per diminuire il contributo delle lacune alla corrente di saturazione inversa J_0 quando la diffusione è il principale meccanismo di trasporto nella giunzione. Questo metodo di drogaggio elevato dello strato di materiale di tipo n è stato il responsabile, per un lungo periodo, della incapacità

di costruire celle solari con efficienze che andassero a migliorare in maniera significativa. Come mostrato, infatti, nella figura 2.1 per un lungo tempo le efficienze delle celle solari si sono mantenute costanti senza subire miglioramenti. Queste celle “primitive” avevano quasi tutte la stessa corrente di corto circuito (ca 40mA/cm²) - la quale è molto simile alle attuali celle - ma una tensione di circuito aperto notevolmente minore di quelle attuali (0.59 V rispetto ai 0.71 V).

Un elevato drogaggio dello strato di tipo n porta effettivamente ad un incremento della corrente di saturazione inversa, ad una diminuzione della tensione di circuito aperto, una diminuzione del fill factor e una diminuzione nell'efficienza.

Generalmente è auspicabile avere un drogaggio relativamente basso nella spessa regione di tipo p in modo da produrre lunghezze di diffusione più lunghe per le cariche minoritarie (elettroni). Si sceglie, dunque, come regione più spessa quella di tipo p rispetto a quella di tipo n a causa della maggiore lunghezza di diffusione delle cariche minoritarie (elettroni) nel tipo p rispetto a quella delle cariche minoritarie (lacune) nel tipo n .

Il contatto sul retro del silicio drogato p è prodotto dalla deposizione sottovuoto di alluminio seguito da un trattamento di riscaldamento che produce un regione p^+ -Si a causa della diffusione dell'alluminio nel silicio. Producendo uno strato di tipo p^+ nel retro la resistività del contatto viene ridotta e un “*back surface field*” (BSF)(fig2.3) può essere prodotto per portare le cariche lontane dalla superficie del retro e così si riducono gli effetti della ricombinazione di superficie.

Il contatto della superficie frontale con il lato di tipo n ha la forma di una griglia con le linee di griglia spaziate di circa 0.03 – 0.30 cm. Questa struttura copre circa il 5/10% dell'area totale. La griglia è formata di strati multipli di metallo, come per esempio Ti/Pd/Ag, per i collegamenti e inibire indesiderate reazioni elettrochimiche. Infine deve essere presente un rivestimento anti-riflessioni in quanto la riflettività del silicio nello spettro di interesse varia dal 33 al 54%. A tal riguardo

si usa una grande varietà di materiali che includono SiO_2 , Si_3N_4 , e Ta_2O_3 . [1]-[2]-[3]

II.3.2 La cella BPC (*back point contact*)

Un grande passo avanti in termini di efficienza è stato fatto ponendo un'accurata attenzione al controllo del materiale ed al disegno della cella con passivazione tramite ossido di entrambe le superfici della cella. La struttura della cella è visibile in figura (2.4).

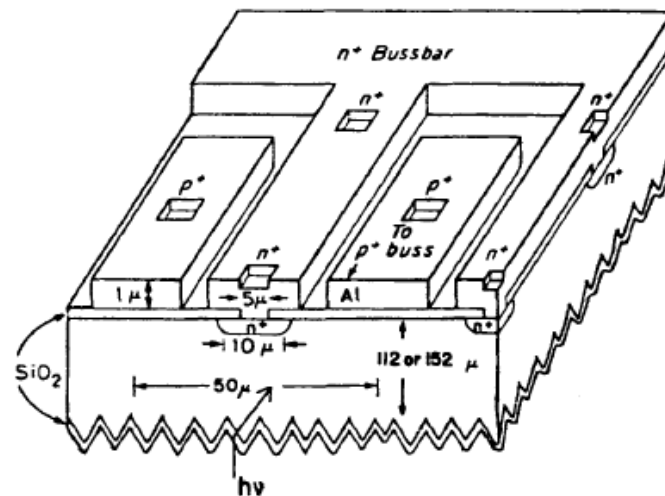


Figura 2.4: sezione trasversale di una regione di contatto back-point in una cella solare al Si vicino ad una bussbar di Al. (R.A.Sinton, *IEEE Electron Device Lett.* EDL 7, 567 (1986))

Le celle sono formate su una zona piatta di substrati di silicio ad alta resistività dando alla cella solare una struttura di tipo *p-i-n*. L'intrappolamento della luce nella superficie anteriore è ottenuto testurizzando in maniera piramidale la superficie, e la presenza di una superficie posteriore a specchio causa la riflessione della maggior parte dei fotoni non assorbiti secondo un'angolazione che viene convertita in riflessione totale interna. Questo intrappolamento della luce è essenziale a causa della necessità di mantenere la cella il più sottile possibile per minimizzare la ricombinazione e massimizzare la raccolta di cariche fotogenerate. La protezione dalla luce o dalla ricombinazione associata con i contatti della superficie anteriore è evitata dall'utilizzo alternato di piccoli punti di contatto di tipo *p* ed *n* solo nella superficie

posteriore. La piccola dimensione dei contatti permette una diminuzione considerevole della ricombinazione, ma la resistenza di contatto deve essere minimizzata. Particolare attenzione va posta per minimizzare la velocità di ricombinazione della superficie lungo tutta la superficie della cella, e per mantenere il tempo di vita delle cariche del bulk al livello più alto possibile dal momento che le cariche foto-eccitate vicino alla superficie superiore della cella devono diffondere nei contatti posti sul retro.

Queste sono state le prime celle a superare il 22% di efficienza in condizioni di normale illuminazione terrestre. La cella più efficiente aveva uno spessore di 120 μm , un'area di 0.15 cm^2 con una lunghezza di *metal-finger* di 3 mm ed un'efficienza del 28% a 15 W/cm^2 sotto una illuminazione a AM1.5. La figura 2.5 mostra come l'efficienza varia con la concentrazione di illuminazione e la figura 2.6 mostra la deconvoluzione calcolata della corrente di ricombinazione al massimo punto di potenza della cella di fig. 2.5.

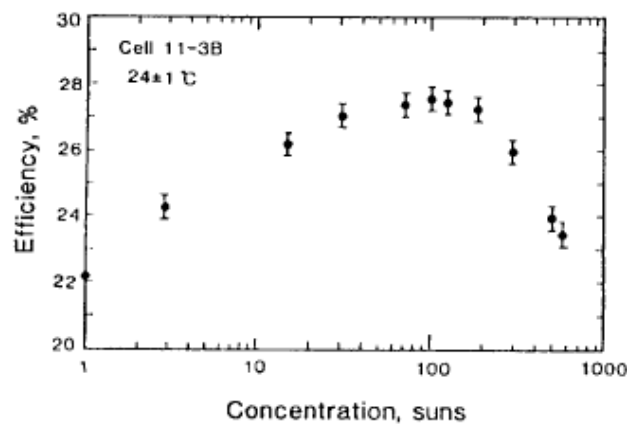


Figura 2.5: Efficienza misurata a 24°C confrontato con una concentrazione di proporzione per un'area di contatto di 100 μm di spessore (R.A.Sinton, 1986)

Su questa gamma di concentrazione, la tensione di uscita misurata di circuito aperto aumenta da 650 mV ad 1 sole fino ad 840 mV a 600 soli. L'importanza della ricombinazione nella regione periferica, che domina a basse concentrazioni, diminuisce con l'aumentare della concentrazione, come succede con la ricombinazione della superficie e le imperfezioni del bulk nelle regioni illuminate della cella. La

ricombinazione nelle regioni di emettitore delle celle diventa maggiormente importante con l'aumentare della concentrazione e passa attraverso un massimo con l'aumentare di essa. Ai livelli più alti della concentrazione domina la ricombinazione Auger del bulk.

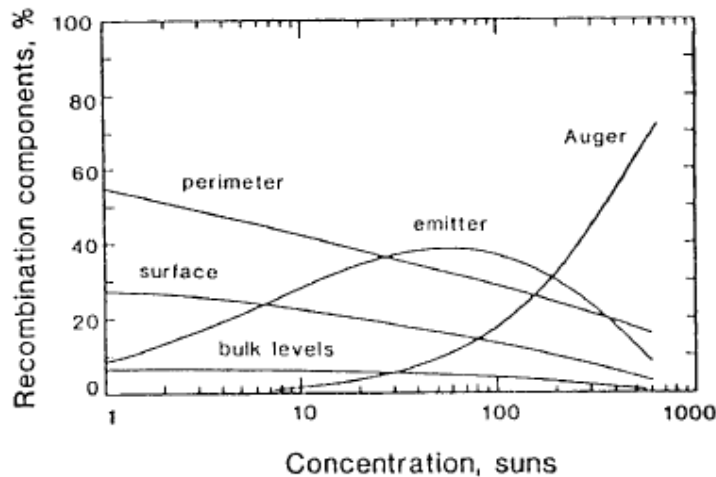


Figura 2.6: deconvoluzione calcolata per la ricombinazione di corrente al punto di massima potenza della cella di fig. 2.5 nelle sue componenti come funzione del valore di concentrazione. (R.A.Sinton, 1986)

Usando una cella solare di questo tipo con un disegno ottimizzato per lo scopo, si è potuto investigare in maniera più dettagliata il processo di ricombinazione Auger nel *range* delle densità di non equilibrio delle cariche, ossia da 10^{16} fino a $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Il coefficiente è stato valutato essere $1.66 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$, un valore circa quattro volte maggiore rispetto a quello che era stato comunemente assunto. Questi risultati hanno suggerito che i tempi di vita del materiale drogato di migliore qualità possono già avvicinarsi al limite della ricombinazione fondamentale di Auger e che esiste un meccanismo comune di ricombinazione sia per i materiali fortemente drogati sia in condizione di forte iniezione.

Le prime celle erano dotate di aree di contatto posteriori instabili a causa della degradazione ottica dell'interfaccia di silicio/ossido simile all'instabilità ottica delle celle al silicio amorfo a causa dei difetti della fotogenerazione. Nel caso della cella BPC, la diffusione della superficie esposta con fosforo e la deposizione di un materiale che assorbe le

radiazioni ultraviolette, come il TiO_2 , sulla superficie superiore fa che questi problemi di instabilità scompaiano. [1]-[2]

II.3.3 La cella PERL (*passivated emitter, rear locally-diffused*)

Un'efficienza superiore al 23% sotto normali condizioni di illuminazione terrestre è stata ottenuta in una cella che combina le migliori caratteristiche delle celle PESC e BPC, come mostrato in figura 2.7. Una *texture* di piramidi inverse ricoperta da un rivestimento anti-riflessione lungo la superficie superiore aumenta la frazione di luce incidente effettivamente usata per la generazione di cariche nella cella. La luce debolmente assorbita che passa attraverso la cella è riflessa dallo strato di ossido posteriore ricoperto da uno strato di alluminio. Queste due caratteristiche ottiche della cella incrementano la lunghezza del percorso della luce debolmente assorbita nella cella dando uno spessore di assorbimento efficace di circa 30 volte rispetto allo spessore fisico della cella. L'efficienza di una cella di questo tipo è di circa il 24%. La ricombinazione della superficie posteriore nelle aree di non contatto non è importante a circuito aperto, ma lo è nel punto di massima tensione in uscita poiché comporta una riduzione del *fill factor*. [1]-[2]

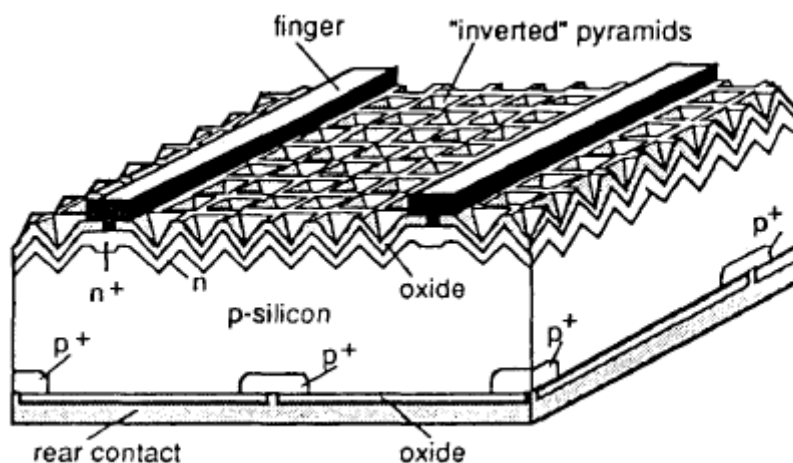


Figura 2.7: schema di un emettitore che ha subito passivazione, rear locally-diffused cell (cella PERL) che ha mostrato un'efficienza del 23% sotto illuminazione terrestre (M.A.Green, *Silicon Solar Cells*, 1995)

II.3.4 Celle solari ad alta efficienza

Gli sviluppi nella produzione di celle solari ad alta efficienza usando silicio preparato con diversi metodi (FZ – float zone (21.1%), CZ – Czochralski (19.3%), e mc – silicio multicristallino (16.2%)) forniscono esempi specifici delle fasi di lavorazione delle moderne celle solari al silicio. Le celle LSBF (*local back surface field*) sono simili alla cella PERL descritta prima. Il lavoro successivo con un emettitore ottimizzato, basato sulla comprensione degli effetti di un elevato drogaggio sopra descritti, aumentano l'efficienza del silicio CZ al 21.3% e del silicio FZ al 22.3%. La figura 2.8 riassume il processo di lavorazione in condizioni di camera bianca con BSF drogato al boro su silicio FZ.

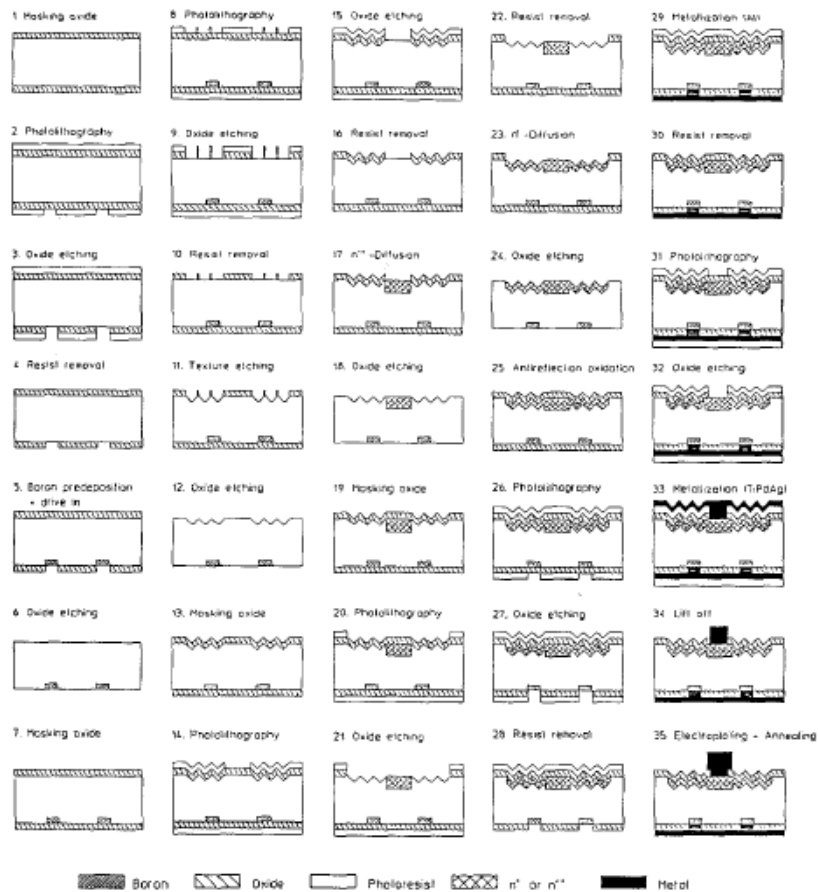


Figura 2.8: illustrazione dello schema di processo per un cella solare al silicio ad alta efficienza con un boron back surface field (J.Knobloch, 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, p.271 (1993))

Dal punto 1 al 6 vi è una locale diffusione di boro. Dal punto 7 al 12 vi sono delle *textures* di superficie. Dal punto 13 al 24 vi è una diffusione di n^{++} con fosforo da $POCl_3$, seguito da una diffusione di n^+ con fosforo. Il punto 25 mostra una passivazione delle superfici anteriori e posteriori, lo strato di passivazione anteriore funge anche come rivestimento di anti-riflessione. Dal punto 26 al 30 si “apre” l’ossido nel lato posteriore in corrispondenza dei punti con boro locale BSF, in seguito l’alluminio evapora su tutto il lato posteriore. Dal punto 30 al 35 si aprono le “finestre” nel lato anteriore per la griglia metallica, il Ti, Pd e Ag evaporano, lasciando il metallo in eccesso in acetone e una placca di argento sul lato anteriore. In seguito si portano le celle ad una temperatura di circa 400-450 °C per 20/30 minuti per formare gas costituito dal 5% di idrogeno in azoto. Le caratteristiche di corrente-tensione tipiche di ogni tipo di celle di elevata qualità sono evidenziate nel grafico di figura 2.9. Si è visto che l’efficienza specifica delle celle al silicio multicristallino dipende dai difetti della struttura del silicio. Dunque si ha efficienza massima per strutture con piccoli difetti, le quali si comportano in maniera simile alle celle monocristalline.

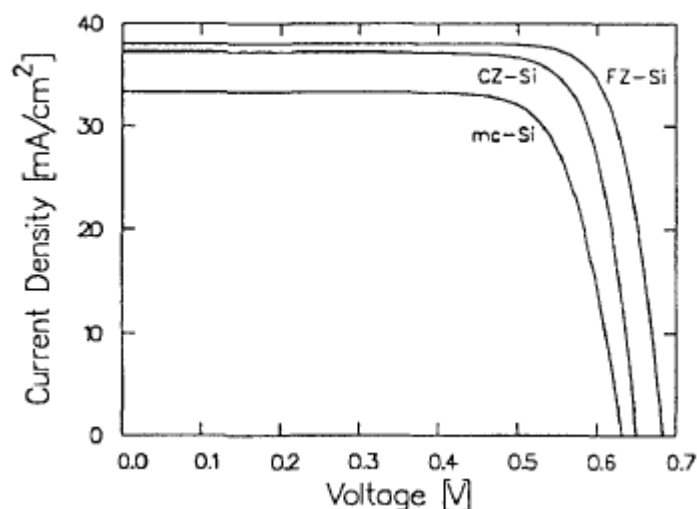


Figura 2.9: grafico corrente-tensione caratteristico per le migliori celle solari composte da FZ, CZ e silicio multicristallino che seguono lo schema di preparazione della figura 2.8. (J.Knobloch, 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, p.271 (1993))

Un metodo semplificato per la lavorazione di celle al silicio ad alta efficienza, che coinvolge un processo di diffusione di un emettitore con un profilo di drogaggio quasi ideale e una passivazione ad ossido, in un unico trattamento in fornace è stato descritto da Basore nel 1994. Limitando la lavorazione ad un singolo trattamento ad alta temperatura si preserva il tempo di vita del bulk. Si raggiungono efficienze del 19% per celle FZ e efficienze di oltre il 18% per celle CZ. Recenti sviluppi in tutte le aree a tecnologia CZ hanno permesso di raggiungere il traguardo di \$1.5/Wp nella costruzione delle celle. [1]

Esiste un metodo di lavorazione chiamato “*rapid thermal processing*” RTP che usa sorgenti di luce incoerente ad ampio spettro per la costruzione di celle solari al silicio costituite da un’ampia area n^+pp^+ . Celle di tale tipo raggiungono un’efficienza del 15% su una superficie del wafer di silicio di 10 cm². Due corti impulsi (50s) RTP sono usati per la formazione dell’emettitore, la formazione della BSF e per l’ossidazione della superficie. Il lavoro iniziale si basa anche sull’uso di una determinata selezione dello spettro della luce nella RTP. [1]

II.4 AUMENTARE L’EFFICIENZA DELLE CELLE AL SILICIO

Sono state riassunte da M.Green alcune considerazioni generali che hanno come scopo di incrementare l’efficienza delle celle solari al silicio. [2]

II.4.1 Aumentare la corrente

Un aumento della corrente nella cella solare può essere ottenuto utilizzando una maggiore porzione dello spettro solare come assorbimento efficace. Un modo per ottenere questo è costruire una cella in cui sono presenti dei materiali con *band gap* crescente. Un rimpicciolimento effettivo del *gap* può in linea di principio essere ottenuto grazie all’utilizzo di un selezionato drogaggio, determinate leghe e all’uso di campi elettrici. Di questi approcci concepibili solo

l'uso di leghe sembra essere davvero promettente. La lega con il germanio è l'approccio più probabile ed è dunque oggetto di ricerche. Un meccanismo per incrementare l'efficienza quantistica è l'utilizzo della moltiplicazione delle cariche per portatori caldi (generazione Auger) nel *range* di lunghezze d'onda del visibile. Leghe di $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ con $x=0.6-0.7$ sono state suggerite come possibili materiali per le celle solari nelle quali la moltiplicazione delle cariche per generazione Auger è in grado di portare ad un incremento della corrente come verificato sperimentalmente. Per una cella terrestre la massima efficienza teorica prevista che include questo processo è del 44.2%.

Un altro metodo per incrementare la corrente della cella solare consiste nel fare uso di un assorbimento a *step* multipli attraverso i livelli di difetto presenti nella banda di energia proibita del silicio. Il rischio che si corre nel fare ciò è che un incremento nella densità dei difetti corrisponde ad un incremento nella perdita per ricombinazione. Si è tuttavia arrivati ad osservare che i livelli di impurità giacciono più vicini al bordo della banda che nel mezzo e questo può migliorare all'inizio la corrente di uscita senza una grossa perdita nella tensione della cella.

Questi vari metodi nell'incremento della corrente in una cella di silicio attraverso l'uso effettivo delle sotto-bande di assorbimento enfatizza la necessità di un'accurata conoscenza dell'assorbimento intrinseco del silicio lungo tutto il *range* dello spettro solare. Keevers e Green (1995) hanno svolto accurate misurazioni della fotocorrente nei sotto-gap in celle al silicio PERL ad alta efficienza per determinare che il coefficiente di assorbimento varia tra 1.19 e 1.45 μm . Queste misurazioni sono state accordate con i precedenti dati per lunghezze di onda della luce minori dell'assorbimento fondamentale, i dati sono stati riportati da Green. Un grafico della dipendenza spettrale del coefficiente di assorbimento corrispondente a questi dati lo si può vedere in figura 2.10. Il coefficiente di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda

copre 14 ordini di grandezza, dalla struttura fine da luogo a punti di inflessione a 1.18 μm , 1.25 μm e 1.34 μm [1].

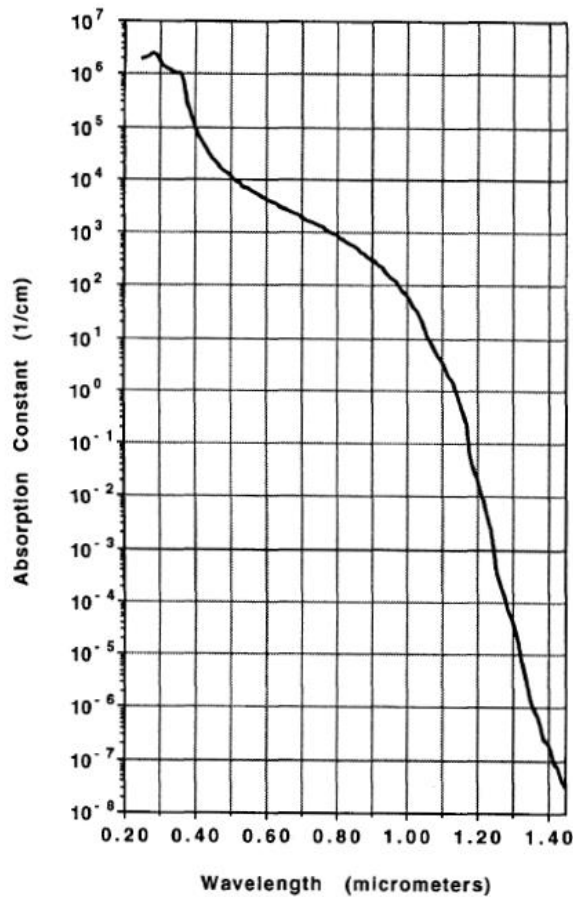


Figura 2.10: coefficiente intrinseco di assorbimento ottico per il silicio determinato da misure della foto-corrente usando una cella solare con struttura PERL (Green 1995)

II.4.2 Aumentare la tensione

La grandezza della tensione a circuito aperto nelle celle ad alta efficienza PERL è limitata dalla ricombinazione lungo la superficie superiore della cella. Miglioramenti nel disegno e nella lavorazione dovrebbero permettere alla tensione di raggiungere i limiti determinati dalla ricombinazione di Auger nel bulk della cella.

Si prevede che i valori di tensione più alti si ottengano in un materiale lievemente drogato con la tensione massima a circuito aperto che viene data da:

$$V_{OC} = \left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{kT}{q}\right) \ln\left[\frac{J_L}{qn_i^3(C_n + C_p)W}\right]$$

dove J_L è la densità di corrente fotogenerata a V_{OC} , n_i è la concentrazione intrinseca del portatore, W è lo spessore della cella, e C_n e C_p sono rispettivamente i coefficienti di ricombinazione Auger degli elettroni e delle lacune (Green 1987). Usando valori di corrente di $n_i=1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ e $C_n= C_p= 1.66 \times 10^{-30} \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1}$ a 300K, da un massimo di V_{OC} di 748mV per una cella di spessore 280 μm . [1]

II.5 NUOVE STRUTTURE

Negli ultimi anni sono state proposte numerose differenti nuove strutture per incrementare l'efficienza e l'utilità delle celle solari monocristalline.

II.5.1 Celle a multi giunzione verticale (VMJ *Vertical Multijunction Cells*)

Questo termine è stato usato per descrivere due differenti tipi di celle:

- a- VMJ impilata, un bordo illuminato della pila delle celle a giunzione $p - n$ così che aumentano le tensioni del circuito aperto usato per incrementare la tensione di circuito aperto per la concentrazione dei sistemi;
- b- Una cella VMJ convoluta è caratterizzata da una singola giunzione $p - n$ con un piano a giunzione ritorta disegnato per incrementare la tolleranza della radiazione e per l'uso nei sistemi di concentrazione. [1]-[2]

II.5.2 Celle a giunzione in cascata

La struttura di una cella a cascata consiste in due o più celle ognuna delle quali è composta di un materiale con differente banda di energia in modo tale che la luce che passa attraverso la cella che sta più in alto nella struttura a cascata, composta di un materiale con una banda di assorbimento (*gap*) più larga, può essere assorbita in maniera più efficace nella cella che sta più in basso, la quale è composta di un

materiale con minore banda di assorbimento (*gap*). Il Silicio ha un'appropriata banda di assorbimento per essere usato come una cella collocata nello strato più basso di tale struttura a "cascata". Il problema, tuttavia, è che non ci sono molti materiali con un adeguato reticolo costante e banda di assorbimento che possano permettere una crescita epitassiale della cella che sta sopra al silicio, così che occorre usare uno strato tampone a più alta banda di assorbimento rispetto al silicio per annullare la mancata corrispondenza nel reticolo e permettere la connessione elettrica tra la cella superiore e quella al silicio che sta nello strato inferiore. [1]-[2]

II.5.3 Sfere al silicio

Alcune celle solari sono state fabbricate usando materiali non costosi e poi facendo crescere sfere di silicio monocristalline di un millimetro di diametro fondendo particelle di silicio. Il processo in cui le sfere di piccolo diametro vengono accresciute prevede un passaggio di purificazione attraverso solidificazione direzionale permettendo, dunque, l'uso di materiale di partenza con grandi impurità. Il materiale di partenza viene fuso, in seguito sfere monocristalline sono formate dalla tensione della superficie a partire da piccole gocce di silicio fuso. Le impurità segregate sulla superficie delle sfere vengono rimosse attraverso un processo ripetuto che permette una sufficiente purificazione che ne consente l'uso come cella solare. Le sfere sono comunemente di tipo *p*, e drogate al boro, e la giunzione *p-n* è formata sull'intera superficie esterna attraverso la diffusione di fosforo. Le sfere sono pressate in piccoli orifizi su lamine di alluminio che permettono il contatto con la superficie di tipo *n*: la parte superiore delle sfere viene incisa sul retro in modo tale da rivelare il drogaggio interno di tipo *p* e un contatto viene stabilito tra il materiale interno di tipo *p* con una seconda lamina; le due lamine vengono isolate elettricamente ognuna dall'altra attraverso la deposizione di un polimero. A causa della loro geometria le celle sono particolarmente efficienti nell'assorbire

l'energia diffusa. Un modulo di alimentazione composto da quaranta celle di 100 cm² ha mostrato un'efficienza di 10,3 %.

Studi sul tempo di vita della ricombinazione su queste sfere di silicio sono stati effettuati utilizzando la radio frequenza per esaminare il decadimento dovuto alla foto conducibilità, comparando celle di silicio di origine metallurgica con quelle di origine elettronica. Dopo due cicli di fusione il tempo di vita delle celle di "tipo elettronico" risultano di un ordine di grandezza superiore rispetto a quelle ottenute da materiali di tipo metallurgico. [1]

II.6 CELLE SOLARI A FILM SOTTILE MULTICRISTALLINO AL SILICIO

Le celle a film sottile multicristallino offrono cinque grandi vantaggi:

- 1- Vi è un minor utilizzo di materiale senza per questo avere una perdita di corrente a patto che l'intrappolamento della luce sia adeguato;
- 2- Possono essere utilizzati materiali di qualità più bassa dal momento che possono essere tollerate più piccole lunghezze di diffusione in celle a film sottile;
- 3- Teoricamente celle a film sottile possono produrre tensioni a circuito aperto più grandi così come efficienze superiori rispetto a celle spesse con la stessa lunghezza di diffusione del bulk;
- 4- Le celle a film sottile sono più resistenti alle radiazioni;
- 5- La produzione di tale tipo di celle comporta un grande vantaggio economico.

L'uso di materiali multicristallini nelle celle solari introduce, tuttavia, diversi nuovi dibattiti. Le principali considerazioni riguardano il controllo della nucleazione e la crescita del silicio multicristallino su superfici estranee a basse temperature. È necessario che queste celle siano dotate di un sistema ad alta qualità per l'intrappolamento della luce dal momento che lo spessore del materiale disponibile per

l'assorbimento di un passaggio di luce è ridotto (Redfield 1974). Occorre una più efficace passivazione della superficie dal momento che lo spessore del film diminuisce e il rapporto efficace tra la superficie ed il bulk cresce, inoltre serve anche una passivazione dei bordi di grano per eliminare i loro effetti dannosi.

Werner (1996) riassume le seguenti caratteristiche fisiche richieste per una efficace cella solare a film sottile:

- 1- Lo spessore della cella W deve essere compreso tra $10\ \mu\text{m}$ e $100\ \mu\text{m}$;
- 2- Presenza di un efficace assorbimento della luce con del materiale trasparente in diretto contatto con entrambi i lati dell'assorbitore al silicio;
- 3- La lunghezza di diffusione del bulk (L) deve essere maggiore rispetto allo spessore della cella;
- 4- Devono essere presenti bordi di grano non attivi elettricamente e la taglia dei grani deve essere maggiore rispetto la lunghezza di diffusione;
- 5- La velocità di ricombinazione della superficie posteriore deve essere minore od uguale alla velocità di diffusione $v_d = D/L$, dove D è la costante di diffusione.

Vi sono numerosi metodi per realizzare film sottili di diversi materiali e in particolare ceramici. Questi si suddividono principalmente in tre macro classi: metodi in fase gassosa, liquida o solida. Ogni metodo fa ottenere risultati differenti sia a seconda delle condizioni di temperatura, pressione e materiale di partenza, ma anche e principalmente in funzione del metodo di organizzazione.

Nella tecnologia del film sottile solare i singoli semiconduttori sono semplicemente evaporati e depositati in strati sopra un supporto di vetro o di metallo, ma anche su supporti flessibili come teli che possono essere opportunamente piegati secondo le esigenze applicative. Tra i vari sotto metodi di produzione, occorre effettuare un particolare accenno in riferimento alla tecnologia denominata con il termine di "*sputtering*" (rientrante nella macro classe dei metodi in fase

gassosa). Lo *sputtering* risulta essere un sistema ecologico in cui un bombardamento di ioni estrae atomi da vari materiali depositandoli sul substrato scelto. Questo processo avviene sotto vuoto e richiede un tempo minore rispetto alla semplice evaporazione. Lo *sputtering* è la tecnologia più pulita di ogni altra tecnica di rivestimento e fornisce una differenziata combinazione di vantaggi basata prima di tutto su un metodo di deposizione economicamente efficiente che genera un sottile e uniforme rivestimento, ed in secondo luogo su un processo a bassa temperatura. Altri vantaggi evidenziano un forte legame tra il film semiconduttore ed il substrato perché entrambi sono saldati a livello molecolare, una versatilità operativa perché è un trasferimento a freddo, che può essere usato per depositare materiali su ogni tipo di substrato, come i metalli, la ceramica, il vetro e i materiali plastici, ed infine il processo ha la possibilità di automatizzare il controllo di deposizione. La deposizione per *sputtering* consente di avere film di ottima qualità, composti da ogni tipo di materiale e con particolari accorgimenti consente la creazione di ricoprimenti con proprietà differenti dal materiale di partenza. Attualmente, nella produzione fotovoltaica, i principali materiali impiegati per la realizzazione dei nuovi moduli cosiddetti a film sottile risultano essere:

- Il Silicio amorfo, in cui gli atomi silicei vengono depositi chimicamente in forma amorfa, ovvero strutturalmente disorganizzata, sulla superficie di sostegno. Questa tecnologia impiega quantità molto esigue di silicio (spessori dell'ordine del micron). I moduli in silicio amorfo mostrano in genere una efficienza meno costante delle altre tecnologie rispetto ai valori nominali, pur avendo garanzie in linea con il mercato. Il dato più interessante riguarda l'EROEI, che fornisce valori molto alti (in alcuni casi arrivano anche a 9), il che attesta l'economicità di questa tecnologia.
- Tellururo di cadmio (CdTe).
- Solfuro di cadmio (CdS) microcristallino, che presenta costi di produzione molto bassi in quanto la tecnologia impiegata per la sua

produzione non richiede il raggiungimento delle temperature elevatissime necessarie invece alla fusione e purificazione del silicio. Esso viene applicato ad un supporto metallico per *spray-coating*, cioè viene letteralmente spruzzato come una vernice. Tra gli svantaggi legati alla produzione di questo genere di celle fotovoltaiche vi è la tossicità del cadmio ed il basso rendimento del dispositivo.

- Arseniuro di gallio (GaAs), una lega binaria con proprietà semiconduttive, in grado di assicurare rendimenti elevatissimi, dovuti alla proprietà di avere un gap diretto (a differenza del silicio). Viene impiegata soprattutto per applicazioni militari o scientifiche avanzate (come missioni automatizzate di esplorazione planetaria o fotorivelatori particolarmente sensibili). Tuttavia il costo proibitivo del materiale monocristallino a partire dal quale sono realizzate le celle, lo ha destinato ad un impiego di nicchia.
- Diseleniuro di indio rame (CIS), con opacità variabile dal 100% al 70% ottenuta mediante fori ricavati direttamente nel film.
- Diseleniuro di indio rame gallio (CIGS). [1]-[2]-[4]

Questa tecnologia di celle a film sottile, di cui ne fanno parte anche le celle al silicio amorfo, sono la seconda generazione del fotovoltaico e sono costituite da semiconduttori allo stato solido.

II.6.1 EFFETTI DEI BORDI DI GRANO

In aggiunta ad una incrementata densità di difetti in generale (dislocazioni, difetti di impilamento, piani paralleli) rispetto al silicio monocristallino a causa di un controllo ridotto durante il processo di cristallizzazione, un materiale multi cristallino è composto di grani con differenti orientazioni cristalline. I bordi di grano tra questi grani sono caratterizzati da stati di interfaccia che portano ad una barriera di potenziale tra i grani stessi che ha qualche somiglianza con il tipo di struttura aspettata vicino la superficie.

La figura 2.11 mostra un diagramma semplificato della barriera di potenziale tra i grani in un materiale policristallino di tipo *n*. È probabile che gli stati di bordo di grano siano distribuiti attraverso il *gap* con un'alta densità vicino i bordi di banda e probabilmente un massimo locale è posto a circa un terzo del percorso attraverso il *gap* (Jackson 1983), in maniera simile alla densità degli stati usualmente associato con del silicio amorfo.

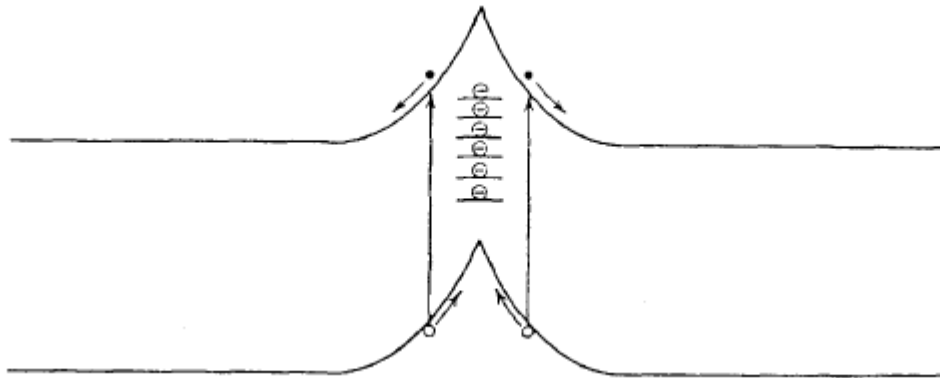


Figura 2.11: diagramma della banda di energia per il grain boundary in un materiale policristallino di tipo *n*. [Richard H.Bube - Photovoltaic Materials - Imperial College Press]

Gli stati d'interfaccia dei bordi di grano che si trovano sotto il livello di Fermi sono caricati negativamente, e l'interfaccia del bordo di grano è circondata su entrambi i lati da regioni semiconduttori di svuotamento con carica positiva. Risulta evidente dalla figura che le particelle minoritarie, in questo caso le lacune, sperimentano un campo locale nel bordo di grano che aumenta la loro probabilità di essere catturati nello stato di interfaccia del bordo di grano, diminuendo in tal modo il tempo di vita della carica. È inoltre evidente che la cariche maggioritarie, in questo caso gli elettroni, sperimentano una barriera di potenziale nel bordo di grano che diminuisce la loro effettiva mobilità ed aumenta la resistività del film per le cariche maggioritarie. L'effetto della fotoeccitazione è generalmente quello di incrementare la densità delle cariche maggioritarie e di diminuire l'altezza delle barriere di potenziale dei bordi di grano, così da incrementare la mobilità delle cariche maggioritarie e la conduttività del film (Bube, 1992).

Un diagramma schematico per una cella solare a film sottile è dato dalla figura 2.12 che illustra la differenza tra i bordi di grano giacenti in maniera orizzontale sul materiale di tipo p o n , e quelli giacenti in maniera verticale che attraversano le regioni di tipo p e n . I bordi di grano situati in orizzontale possono ridurre la corrente di corto circuito a causa di una diminuzione del tempo di vita delle cariche minoritarie dovuto ad un incremento della densità dei siti per ricombinazione, mentre i bordi di grano verticali possono ridurre sia la corrente di corto circuito che la tensione di circuito aperto se intersecano il bordo della giunzione e forniscono percorsi cortocircuitanti efficaci che incrementano la corrente di saturazione inversa. In aggiunta i bordi di grano possono anche incrementare la diffusione delle impurità attraverso una rapida diffusione lungo i bordi di grano e forniscono siti favorevoli per la segregazione delle impurità dovuti a un tipo di effetto di “*gettering*”.

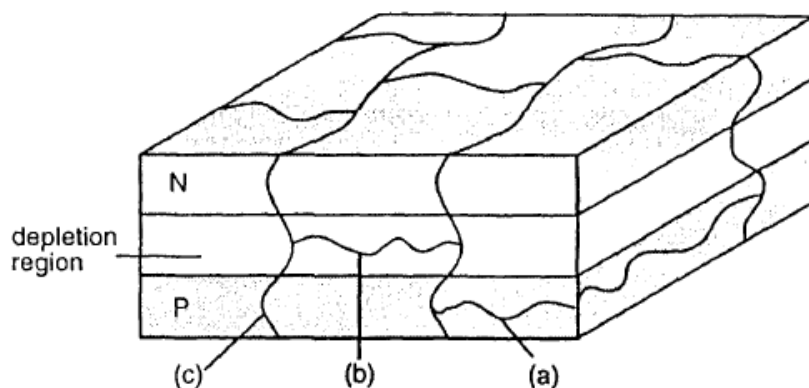


Figura 2.12: celle solare a film sottile di silicio policristallino che presenta grain boundaries: (a) boundary orizzontale nella regione del bulk; (b) boundary orizzontale nella regione di svuotamento; (c) grain boundary verticale. (M.A.Green, Silicon Solar Cells, University of New South Wales, 1995)

Si è osservato che la presenza di ossigeno e carbonio, così come di tanti altri metalli di transizione entro il bordo di piano, alterano in maniera importante le proprietà dei bordi di grano del silicio.

Le formazione di difetti metastabili fotoindotti associati a legami liberi è stata riportata per il silicio policristallino idrogenato (Nickel 1993; Redfield e Bube 1996) con numerose somiglianze rispetto gli effetti osservati nel silicio amorfo. [1]

II.6.2 Wafers multi cristallini a colata

Per costruire celle solari al silicio a film sottile si ricorre ad un processo a colata convenzionale – *casting conventional process* (CC)- che produce lingotti multi cristallini che possono poi essere tagliati in *wafers* (Hubbard e Cook 1989, Watanabe 1990). In un processo conosciuto come “*Heat Exchanger Method* (HEM)”, uno scambiatore di calore è posizionato alla fine del serbatoio di silicio fuso per stabilire un gradiente di temperatura quasi mono dimensionale. Le colate prodotte dal metodo HEM sono di eccellente qualità con la dimensione dei grani di alcuni millimetri o più, e tutti i bordi di grano sono perpendicolari al piano delle fette prodotte dalla colata (Khattak e Schmid, 1980). Un esempio di un processo di produzione per moduli solari di silicio multi cristallino a basso prezzo, con efficienza del 16%, è stato mostrato da Verhoef. Sono stati poi svolti ulteriori miglioramenti nelle colate per ottenere una omogeneità dei lingotti di silicio multi cristallino con la struttura a colonna dei grani. Un metodo a continua colata – *continuous casting method* (CCM)- è stato sviluppato per produrre *wafers* di silicio a basso prezzo. Un’alta efficienza record del 18.6% è stata osservata per celle solari al silicio multi cristallino fabbricate tramite un processo che comporta il *gettering* delle impurità e la passivazione della superficie posteriore di 0.65 ohm-cm mc-Si accresciuta dal metodo HEM (Rohatgi, 1996).

Un processo chiamato colata elettromagnetica – *electro-magnetic casting* (EMC) – è stato sviluppato per produrre un materiale potenzialmente non costoso caratterizzato da una grandezza di grano piccola associato con una corta lunghezza di diffusione, ma contenente meno ossigeno ed altre impurità a causa dell’assenza di contatto tra i bordi del crogiolo e del silicio fuso durante il processo di crescita. [1]

II.6.3 Tecnologia “*Ribbon*”

La tecnologia “*ribbon*” è un metodo di produzione di strisce di silicio multi cristallino adatte per la costruzione di moduli fotovoltaici.

Il nome stesso “*ribbon*” descrive il processo di manifattura, dove fili resistenti alle alte temperature sono messi insieme al silicio fuso per formare un nastro multi cristallino di silicio. Il nastro viene poi tagliato in lunghezze che sono trattate con processi tradizionali per formare le celle solari. Questo tipo di processo è stato sviluppato per la prima volta negli anni '70. Vengono prodotti nastri di 4/5 pollici di larghezza e meno di 1/100 di pollice di spessore. È simile al processo di dendrite sviluppato da Westinghouse negli anni '70 che mostrava una efficienza del 16% alla fine degli anni '80.

La striscia, che si viene a creare con la tecnologia *ribbon*, ha la capacità di usare meno silicio rispetto ai metodi di produzione dei *wafers*. Il silicio rappresenta più del 50% dei costi di produzione delle celle solari di prima generazione, dove la grande parte di silicio viene persa sotto forma di scarto nel processo di taglio. Utilizzando il processo *ribbon* si consente alla manifattura fotovoltaica di raggiungere costi di produzione più bassi in quanto questa tecnologia utilizza circa la metà di quantità di silicio iniziale richiesta dai processi tradizionali. Purtroppo però questa tecnica non ha le capacità di raggiungere le stesse performance elettriche della tecnologia a *wafers*. Tipicamente un *wafers* tagliato arriva a convertire circa il 15-16% della luce incidente in energia elettrica mentre la celle solari prodotte con tecnologia *ribbon* si fermano al 13/14%. In ricerche di laboratorio questa tecnologia ha raggiunto il suo record al 18.3% di efficienza, tuttavia, una cella di tale tipo non è ancora stata possibile produrla a livello commerciale. [5]

II.6.4 Celle a film sottile su substrati di silicio

Un approccio alle celle al silicio a film sottile è quello di usare lo stesso silicio come substrato. Per fare ciò si sono percorse due differenti metodologie: assottigliando un più spesso *wafers* di silicio (Uematsu 1990; Somberg 1990; Hezel e Ziegler 1993) oppure attraverso una deposizione epitassiale di silicio su un substrato di silicio utilizzando tecniche come la “*liquid phase epitaxy*” (LPE) e la “*chemical vapor deposition*” (CVD) (Wagner 1993, Rodot 1987, Ciszek 1993, Zheng

1994, Fujimoto 1993, Oelting 1993, Bergmann 1994, Werner 1994). L'efficienza delle celle prodotte seguendo questo metodo oscilla tra l'11 ed il 17.3% raggiunta per una giunzione *p-n* diffusa formata da deposizione CVD.

Celle solari a film sottili sono state anche fabbricate con efficienze del 9.3% ricristallizzando strati di silicio di 30-50 μm di spessore su strati intermedi di SiO_2 , depositati su substrati di silicio (Hebling, 1996). [1]

II.6.5 Celle a film sottile su substrati stranieri

La fabbricazione di celle solari a film sottili, che siano in grado di abbattere i costi di produzione ed essere efficienti, richiede fondamentali requisiti come evidenziato da Werner:

- 1- Deposizione di silicio su substrati estranei;
- 2- Un efficiente intrappolamento della luce;
- 3- Passivazione dei bordi di grano e delle superfici;
- 4- Tecniche di *gettering*
- 5- Sviluppo di tecniche di costruzione a bassa temperatura adatte per il substrato usato.

I substrati stessi devono avere un basso costo di fabbricazione, devono mostrare una stabilità chimica e meccanica durante la deposizione e la lavorazione del silicio, una sufficiente purezza per evitare la contaminazione di un film attivo di silicio, un coefficiente di espansione termica vicino a quello del silicio e devono essere trasparenti dal punto di vista ottico e isolati elettricamente. I materiali adatti per le lavorazioni ad alta temperatura ($>1000^\circ\text{C}$) includono la grafite, il vetro di quarzo, gran parte delle ceramiche e silicio ossidato.

Il vetro risulta essere un buon candidato per substrato a bassa temperatura ($<600^\circ\text{C}$). Una procedura per la passivazione della superficie a bassa temperatura, adatta per l'uso con silicio su substrati di vetro, è stata riportata da Langguth nel 1995. Questa procedura coinvolge nella crescita un pre-ossido termico attraverso un breve *annealing* ad una temperatura $<680^\circ\text{C}$ per ottenere bassi difetti nella

densità nell'interfaccia di Si/SiO₂; e deposita un ossido nella parte superiore attraverso la reattiva evaporazione di SiO₂ a temperatura ambiente per la fornitura della carica fissa di ossido.

Un substrato di vetro resistente alle alte temperature – che risulta cioè stabile a temperature fino a 1000°C – viene rivestito con un film sottile di silicio amorfo il quale viene poi solidificato attraverso la cristallizzazione durante la deposizione di vapore chimico a pressione atmosferica su un film luce assorbente di qualche micrometro di spessore. Le celle solari a film sottile di silicio si formano in seguito ad una deposizione di vapore chimico ad alta temperatura da SiHCl₃ su substrati di vetro resistente alla temperatura (Brendel 1997). La lunghezza di diffusione misurata in queste celle è di solo 0.6µm, ma modelli teorici indicano che uno spessore del film di soli 0.4 µm può raggiungere efficienze di circa il 10% e che un film di spessore 1.0 µm dovrebbe raggiungere efficienze del 15% per un materiale la cui lunghezza di diffusione sia 5µm.

Vi sono esempi di processi che mostrano un promettente miglioramento nello sviluppo delle celle solari al silicio a film sottile utilizzando la deposizione di sottili strati di silicio solare su di un substrato di ceramica rigido. Questo processo ha dimostrato un'efficienza dell'8.5% su di un'area larga di 78cm² e un'efficienza di circa il 15% su una piccola area di 1cm² e la ricristallizzazione dei film sottili al silicio depositati su strati di ossido su substrati di silicio mono cristallino attraverso una speciale tecnica di fusione della superficie. Si stanno attualmente svolgendo diversi tentativi di depositare silicio su substrati a bassa temperatura, ma occorrono ancora ulteriori ricerche per arrivare ad una adeguata valutazione. Nel tentativo di trovare un leggero e poco costoso substrato per le celle solari al silicio a film sottile policristallino è stata prodotta una cella solare con efficienza del 13.4% a partire da uno strato sottile di silicio policristallino cresciuto direttamente su di un substrato a base di un filamento di tessuto di grafite. [1]-[2]

II.6.6 Celle solari multistrato a film sottile di silicio

Un ulteriore approccio per lo sviluppo di celle solari al silicio ad alta efficienza su materiali di bassa qualità è stato associato a celle a film sottili multistrato composte da silicio multi cristallino. Il processo consiste nella deposizione di uno strato di dielettrico come il silicio ossinitruro/nitruro su un substrato di vetro trasparente, seguito dalla deposizione di cinque/dieci strati di silicio. Gli strati alternati sono drogati attraverso droganti con diverse impurità per formare proprietà di tipo p e n . Un processo come quello di deposizione di vapore chimico (CVD) può essere usato per la deposizione in pila dei multistrati. Alla fine uno strato di ossinitruro/nitruro di silicio è depositato sulla superficie superiore come strato di chiusura. Una tale cella arriva ad avere uno spessore totale tra i 10 e i 20 micrometri. Successivamente, utilizzando la tecnica per la formazione di celle con contatto nascosto, si usa un laser per formare una serie di scanalature di un tipo di polarità connettendo tutti gli strati di tipo n all'interno della pila in parallelo, ed una seconda serie di scanalature che unisce tutti gli strati di tipo p , seguita dalla metallizzazione delle aree scanalate.

La struttura può essere pensata come un grande numero di celle molto sottili tutte connesse in parallelo, con lo spessore di ogni strato scelto per essere più piccolo rispetto alla lunghezza di diffusione del portatore lungo tutto lo strato, assicurando così che la maggior parte dei portatori fotogenerati nella pila vengano raccolti. Teoricamente ci si aspetta che l'efficienza salga da meno dell'8% per una singola giunzione fino ad oltre il 15% per sei o più giunzioni, assumendo che il meccanismo principale di perdita può essere attribuito alla distribuzione uniforme dei difetti nella struttura. Le celle impilate sono inoltre meno sensibili agli effetti dei bordi di grano. [1]-[2]

II.7 SILICIO AMORFO

La più semplice giunzione a semiconduttore usata nelle celle fotovoltaiche per separare i portatori di carica generati dai fotoni della radiazione luminosa incidente è la giunzione $p-n$, un'interfaccia tra una regione di tipo- p e una regione di tipo- n dello stesso conduttore. Pertanto, la proprietà base di semiconduttore di un materiale, cioè la possibilità di variare la sua conduttività attraverso il drogaggio, deve essere subito dimostrata prima che il materiale venga considerato come un candidato adatto per le celle fotovoltaiche. Questo è il caso del silicio amorfo.

Il primo strato di silicio amorfo risale al 1965. Tuttavia, ci sono voluti più di dieci anni prima che Spear e LeComber, due scienziati della Dundee University, dimostrassero che il silicio amorfo possiede proprietà semiconduttrici e mostrando che esso può essere drogato di tipo- n e tipo- p aggiungendo rispettivamente fosforo o diborano. Questa è stata una scoperta di vasta portata perché sino a quel momento si pensava che il silicio amorfo non potesse essere drogato. A quel tempo non era stato immediatamente riconosciuto l'importante ruolo che l'idrogeno aveva nei nuovi film a silicio amorfo drogato. Infatti il silicio amorfo adatto per applicazioni elettroniche, dov'è richiesto drogaggio, è una lega di silicio e idrogeno. Quindi il silicio amorfo per applicazioni elettroniche è chiamato silicio amorfo idrogenato (a-Si:H).

Il riuscito drogaggio del silicio amorfo ha dato il via ad un grande interesse nel materiale e le attività di ricerca in questo campo sono cresciute esponenzialmente in tutto il mondo. Le ragioni per questo interesse sono principalmente due. Per prima, il materiale ha molte interessanti proprietà che hanno aperto a molte opportunità nelle applicazioni con dispositivi a semiconduttore. La seconda è la tecnica di deposizione dello strato di a-Si:H che ha permesso la produzione di film di questo materiale semiconduttore su ampie aree e a bassa temperatura.

A causa dell'alto coefficiente di assorbimento del silicio amorfo idrogenato nel campo del visibile dello spettro solare, 1 micrometro di spessore è sufficiente ad assorbire il 90% dell'energia solare luminosa utilizzabile. Le basse temperature di fabbricazione permettono l'uso di molti tipi di substrati su cui depositare il film di a-Si:H, come lastre di vetro, di metallo o fogli di polimeri. Queste caratteristiche hanno reso il silicio amorfo idrogenato un promettente candidato per celle fotovoltaiche *low-cost* a film sottile. Oggi la tecnologia a celle a-Si:H è una tecnologia matura per cella a film sottile. I moduli al silicio amorfo idrogenato rappresentano circa il 6% della totale produzione di moduli fotovoltaici nel mondo. Recentemente sono stati introdotti moduli sperimentali basati su una combinazione di celle solari a-Si:H e celle al silicio microcristallino idrogenato ($\mu\text{c-Si:H}$). Un carattere distintivo di questo nuovo tipo di cella è che tutti gli strati basati sul silicio vengono depositati a basse temperature ($T < 600^\circ\text{C}$) tramite la tecnica PECVD. [6]

II.7.1 Il silicio amorfo idrogenato

Per comprendere la progettazione ed il funzionamento di una cella solare basata sul a-Si:H, diverso dal silicio cristallino (c-Si), le proprietà di tale materiale sono riassunte e confrontate con quelle del silicio monocristallino.

II.7.2 Struttura atomica

A differenza della cella al silicio mono e policristallino, le celle a silicio amorfo sono costruite con una pellicola sottile (*thin film*) di silicio. Queste pellicole hanno struttura amorfa, cioè una struttura senza un prestabilito ordine del reticolo. La figura 2.13 illustra la differenza nella struttura atomica tra il silicio monocristallino e il silicio amorfo idrogenato. La figura 2.13a mostra schematicamente la struttura del silicio monocristallino. Ogni atomo di silicio è legato con legami covalenti a quattro atomi vicini perché il silicio ha quattro come

numero di valenza. Tutti i legami hanno la stessa lunghezza e gli angoli tra i legami sono uguali. Può essere definita una cella unitaria, dalla quale il reticolo cristallino può essere riprodotto duplicando la cella unitaria e ammassando le celle duplicate una vicina all'altra. Tale disposizione atomica regolare viene descritta come una struttura con disposizione a lungo raggio.

La figura 2.13b illustra che il silicio amorfo idrogenato non mostra un ordine strutturale a lungo raggio come nel caso del silicio monocristallino. Tuttavia qualcosa di simile c'è nella configurazione atomica su scala atomica locale: la maggior parte degli atomi di silicio hanno legami covalenti con quattro atomi vicini. Il silicio amorfo idrogenato ha la stessa disposizione a corto raggio del silicio monocristallino ma manca di disposizione a lungo raggio. I piccoli scostamenti negli angoli e nelle lunghezze dei legami tra atomi vicini nel a-Si:H portano ad una perdita completa della struttura localmente ordinata su una scala maggiore di poche distanze atomiche. La risultante struttura atomica del a-Si:H è detta reticolo casuale continuo. A causa della disposizione a corto raggio nel reticolo casuale continuo del silicio amorfo idrogenato, il concetto comune di semiconduttore di bande energetiche di stato, rappresentate dalla banda di conduzione e dalla banda di valenza, può ancora essere usato.

Le deviazioni più grandi negli angoli e nelle lunghezze dei legami tra atomi vicini nel a-Si:H provocano i cosiddetti legami deboli o sforzati. L'energia dei legami deboli è più alta dell'energia dei legami covalenti ottimali del silicio monocristallino. Quindi i legami deboli si possono facilmente rompere e creare dei difetti o "mancanze" nel reticolo atomico, cioè ci sono dei legami liberi negli atomi di silicio. Si nota che nel reticolo casuale continuo la definizione di un difetto è modificata rispetto alla struttura cristallina. Se in un cristallo ogni atomo che è fuori posto nel reticolo forma un difetto, in un reticolo casuale continuo invece un atomo non può essere fuori posto perché non ha un posto

prestabilito. Siccome l'unica caratteristica strutturale specifica di un atomo in un reticolo casuale continua è la coordinazione con i suoi vicini, un difetto nel silicio amorfo idrogenato è la mancanza di coordinazione. Questo avviene quando un atomo ha troppi o troppi pochi legami. Nel a-Si:H i difetti sono maggiormente rappresentati da atomi di silicio che hanno legami covalenti con solo tre altri atomi di silicio ed hanno un elettrone spaiato, un cosiddetto "legame penzolante", cioè un elettrone libero. Poiché questa configurazione è il difetto dominante nel a-Si:H, i difetti nel silicio amorfo idrogenato sono spesso relativi ai legami penzolanti.

Quando il silicio amorfo viene depositato su un substrato in modo tale che l'idrogeno possa essere incorporato nel reticolo, allora gli atomi di idrogeno si legano con la maggior parte dei legami liberi. Si dice che i legami penzolanti (liberi) vengono resi passivi dall'idrogeno. L'idrogeno che si lega ai legami liberi degli atomi di silicio (passivazione a idrogeno) riducono i legami penzolanti da circa 10^{21}cm^{-3} nel a-Si puro (silicio amorfo che non contiene idrogeno) a $10^{15} - 10^{16}\text{cm}^{-3}$ nel silicio amorfo idrogenato, cioè meno di un legame libero su un milione di atomi di silicio. Dispositivi di qualità al a-Si:H contengono tra l'1 e il 10 di percentuale atomica di idrogeno. Variando la percentuale di idrogeno le proprietà elettriche e ottiche del a-Si:H possono essere manipolate. In sintesi, la disposizione a corto raggio nel reticolo del silicio amorfo idrogenato e la passivazione a idrogeno dei legami penzolanti sono responsabili delle proprietà da semiconduttore del silicio amorfo. [6]

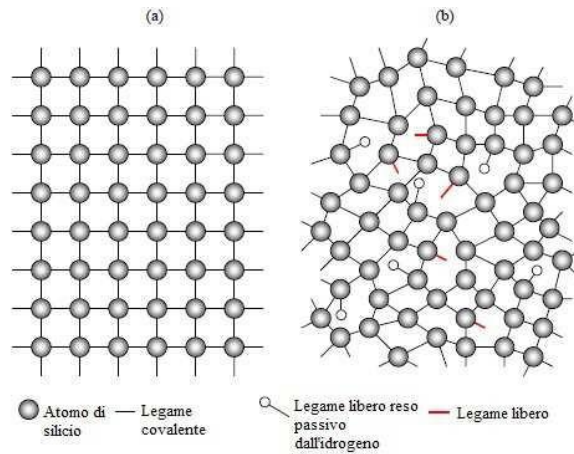


Figura 2.13: Rappresentazione schematica della struttura del silicio monocristallino (a) e del silicio amorfo idrogenato (b). [6]

II.7.3 Stati energetici del silicio amorfo

La differenza nella struttura atomica tra silicio monocristallino e silicio amorfo idrogenato conduce a diverse distribuzioni di densità degli stati energetici consentiti come illustrato in figura 2.14. La figura 2.14a mostra le bande energetiche per il silicio monocristallino: a temperatura ambiente ha un *energy gap* di 1,12 eV. Come mostra la figura 2.14b, nel caso del silicio amorfo idrogenato, c'è una densità di distribuzione continua delle bande e non esiste una ben definita *energy gap* tra la banda di valenza e la banda di conduzione. A causa del disordine nella disposizione a lungo raggio della struttura atomica del a-Si:H, la banda di valenza e la banda di conduzione si diffondono nell'*energy gap* e formano una regione che viene chiamata *band tail* (banda di coda). La banda di coda rappresenta gli stati d'energia degli elettroni che formano legami deboli nel reticolo del silicio amorfo idrogenato. La larghezza della *band tail* è una misura per la quantità di disordine nei materiali di silicio amorfo idrogenato. Maggior disordine nel silicio amorfo idrogenato significa che le bande di coda sono più ampie. In aggiunta, i legami liberi introducono bande d'energia che sono localizzati nella regione centrale tra la banda di valenza e gli stati di banda di conduzione.

Le funzioni d'onda dell'elettrone e della lacuna sono caratteristiche per gli stati energetici, in cui i portatori di carica possono essere considerati come portatori liberi. Questi stati non sono localizzati, cioè non sono noti, e sono definiti *extended states* (stati estesi). Le funzioni d'onda relative agli stati energetici della banda di coda (*tail states*) ed agli stati delle "mancanze" (*defect states*) sono localizzati nella struttura e quindi questi stati vengono definiti stati localizzati (*localised states*). Di conseguenza la mobilità che caratterizza il trasporto di portatori attraverso gli stati localizzati è fortemente ridotto. Questa caratteristica del forte calo di mobilità di portatori negli stati localizzati nel silicio amorfo idrogenato viene usata per definire il suo *energy gap*. Questo *energy gap* è indicato con il termine *mobility gap*, E_{mob} , perché la presenza di una considerevole densità di stati in questo gap entra in conflitto con il classico concetto di *energy gap*. I livelli d'energia che separano gli stati estesi dagli stati localizzati nel silicio amorfo idrogenato sono detti margini di mobilità per la banda di valenza e per la banda di conduzione. La *mobility gap* del a-Si:H è maggiore dell'*energy gap* del silicio monocristallino ed ha un valore tipico di 1,8 eV. Gli stati energetici localizzati relativi alla banda di coda ed ai legami liberi hanno un effetto maggiore sulle proprietà elettroniche del a-Si:H. Gli stati della *band tail* si comportano come centri di intrappolamento e costruiscono una carica spaziale nel dispositivo, invece i legami liberi si comportano come centri di ricombinazione molto efficienti e influenzano in particolare il tempo di vita dei portatori di carica. [6]

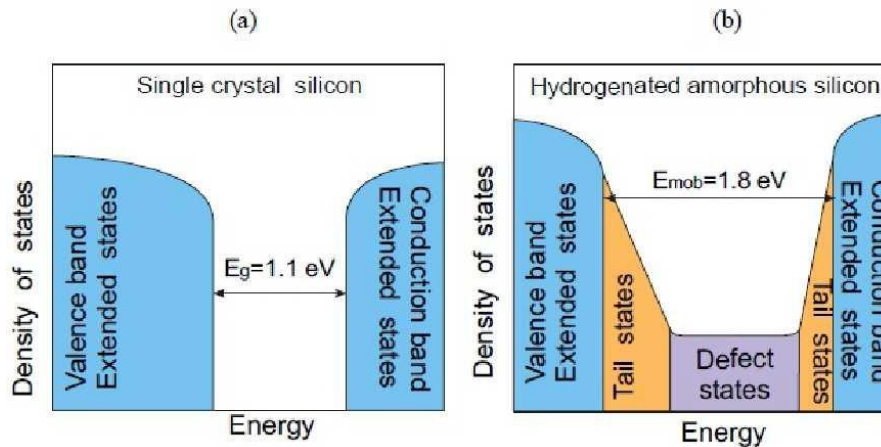


Figura 2.14: Rappresentazione schematica della distribuzione di densità degli stati energetici concessi per elettroni nel silicio monocristallino (a) e a-Si:H (b). [6]

II.7.4 Proprietà ottiche

Le proprietà ottiche del silicio amorfo idrogenato sono caratterizzate dal suo coefficiente d'assorbimento e da un valore dell'*energy gap* ottico. In figura 2.15 viene mostrato il coefficiente d'assorbimento del silicio amorfo idrogenato in funzione dell'energia dei fotoni incidenti. La figura dimostra che il a-Si:H è circa cento volte più efficiente nell'assorbire le radiazioni solari rispetto al silicio cristallino, cioè una pellicola di un micrometro di spessore assorbe tanto quanto una cella di silicio cristallino di 100 micrometri di spessore. La causa di questo alto assorbimento è il disordine nella struttura atomica del a-Si:H, che si comporta come un semiconduttore a *energy gap* diretta. Tutto questo significa che lo strato di $1 \mu\text{m}$ di spessore è sufficiente ad assorbire il 90% dell'energia della luce solare utilizzabile. In pratica lo spessore di una cella fotovoltaica di silicio amorfo idrogenato è inferiore di $0,5 \mu\text{m}$, che è circa 100 volte meno dello spessore di una tipica cella di silicio monocristallino. Tutto questo comporta un importante risparmio sia in materiali che in energia per la fabbricazione di celle fotovoltaiche al silicio amorfo idrogenato.

Un altro vantaggio del silicio amorfo idrogenato è che l'assorbimento ottico può essere leggermente cambiato variando il suo contenuto d'idrogeno, e può essere cambiato di molto legando il a-Si:H con

carbonio o germanio. In partenza, l'assorbimento del a-Si:H è alto perché ha l'*energy gap* diretto. I coefficienti d'assorbimento del carburo di silicio amorfo idrogenato (a-SiC:H) e della lega di germanio e silicio amorfo idrogenato (a-SiGe:H) sono mostrati in figura 2.15.

Questa caratteristica del a-Si:H di legarsi facilmente con altri materiali permette di progettare strutture di celle fotovoltaiche nelle quali le leghe di materiali basati sul silicio amorfo idrogenato, con diverse proprietà d'assorbimento, possono essere usate come strato attivo.

Dal coefficiente d'assorbimento dei materiali basati sul a-Si:H viene determinata il cosiddetto *energy gap* ottico. L'*energy gap* ottico è un utile parametro del materiale che permette di confrontare i materiali basati sul a-Si:H per quanto riguarda le loro proprietà d'assorbimento della luce. In generale, un materiale con *energy gap* ottico più alto assorbe di meno. [6]

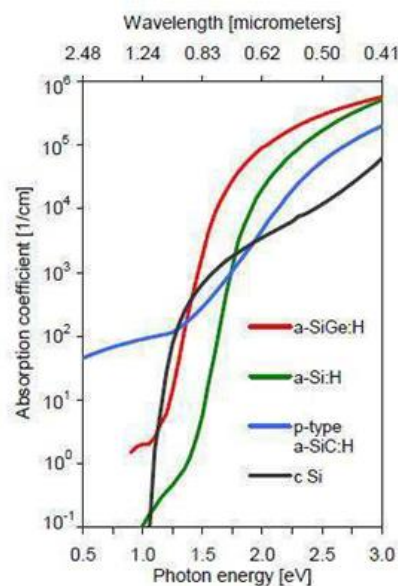


Figura 2.15: Coefficiente d'assorbimento in funzione dell'energia dei fotoni per a-Si:H, a-SiC:H di tipo-p e a-SiGe:H. Per riferimento è mostrato il coefficiente d'assorbimento. [Delft University of Technology]

II.7.5 Proprietà elettriche

Le proprietà elettriche del silicio amorfo idrogenato sono solitamente caratterizzate in termini di conducibilità di buio (quando nessun fotone

sta entrando nel materiale) e fotoconducibilità. Misurare queste due proprietà è un approccio comune per ottenere informazioni sulla qualità del materiale per applicazioni nelle celle fotovoltaiche. Queste due quantità forniscono informazioni sul prodotto mobilità-tempo di vita e sull'influenza delle impurità nel a-Si:H. La mobilità dei portatori di carica negli stati estesi del a-Si:H è di circa due ordini di grandezza minore di quella nel silicio monocristallino. Tipicamente, la mobilità degli elettroni è $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e la mobilità delle lacune è $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nel a-Si:H intrinseco. Questi bassi valori della mobilità degli elettroni e delle lacune portano ad una bassa conducibilità di buio, la quale in dispositivi di qualità al a-Si:H intrinseco è minore di $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Questo materiale è inoltre caratterizzato da una eccellente fotoconducibilità che è maggiore di $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, misurata usando la condizione AM1,5 e con una potenza incidente di $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$. [6]

II.7.6 Drogaggio

Lo scopo del drogare il silicio amorfo idrogenato è di manipolare la conducibilità elettrica aggiungendo una controllata quantità di speciali atomi d'impurità. I principali elementi droganti usati per il a-Si:H sono gli stessi usati per il silicio cristallino: boro per drogaggio di tipo-p e fosforo per il tipo-n. Il drogaggio riduce notevolmente il tempo di vita dei portatori minoritari nelle celle al silicio amorfo. Quindi viene utilizzata una struttura *p-i-n* (positivo, intrinseco, negativo) per la formazione della cella in modo tale che la luce solare è assorbita nella regione-*i* non drogata e genera una coppia elettrone lacuna nello stesso strato. Gli strati drogati hanno due funzioni nelle celle solari basate sul a-Si:H. La prima è che instaurano un campo elettrico interno attraverso lo strato attivo intrinseco di a-Si:H. Il campo elettrico dovrebbe essere abbastanza alto da garantire che i portatori fotogenerati nel strato intrinseco vengano raccolti. La forza del campo elettrico dipende dal livello di drogaggio degli strati drogati di tipo-p e di tipo-n e dallo spessore dello strato intrinseco. La seconda funzione

dei layer drogati è che creano dei contatti elettrici ohmici a bassa perdita tra la parte della cella fotovoltaica al a-Si:H e l'elettrodo esterno.

Nel 1975 Spear e LeComber dimostrarono che era effettivamente possibile drogare il silicio amorfo idrogenato aggiungendo boro e fosforo, ed è stato un importante passo in avanti perché i ricercatori sino a quel momento avevano creduto che tale drogaggio non potesse essere effettuato. Spear e LeComber ritenevano che il reticolo casuale continuo del a-Si:H potesse facilmente incorporare atomi d'impurità, come fosforo e boro, con legami covalenti che corrispondessero alla configurazione di legami con energia minore. Questa proprietà del reticolo disordinato è in contrasto con la struttura cristallina, nella quale, a causa della disposizione a lungo raggio, gli atomi d'impurità (accettori e donatori) sono forzati ad adottare il modo di disporsi nel reticolo cristallino degli atomi ospiti; cioè il fosforo che ha cinque come numero di valenza, nel reticolo cristallino del silicio è obbligato a fare quattro legami con gli atomi vicini. Invece, nel reticolo casuale continuo il numero ottimale di legami covalenti, che indichiamo con Z , per un atomo con N elettroni di valenza è

$$Z = 8 - N \quad \text{per } N \geq 4$$

$$Z = N \quad \text{per } N < 4$$

Per esempio, un atomo di fosforo con cinque elettroni di valenza incorporerebbe se stesso nel reticolo casuale continuo del a-Si:H formando tre legami covalenti con gli atomi vicini, come mostrato in figura 2.16a. Questo atomo di fosforo con tre legami covalenti risulta neutro. Nel silicio amorfo idrogenato la maggior parte di atomi di fosforo sono incorporati seguendo questa legge. Adottano il triplice e ottimale legame covalente che rappresenta lo stato di non drogaggio e così è elettricamente inattivo. L'efficienza di drogaggio nel a-Si:H, che è definita come la frazione di atomi droganti con quadrupli legami covalenti, è piuttosto bassa. In confronto con il silicio monocristallino dove l'efficienza di drogaggio a temperatura ambiente è quasi unitaria,

nel a-Si:H è tra 10^{-2} e 10^{-3} . Questo significa che devono essere introdotte concentrazioni di atomi di fosforo relativamente alte per ottenere un materiale con alta conducibilità. Un atomo di fosforo può anche essere incorporato nel reticolo casuale continuo del a-Si:H come donatore neutro, cioè che fa quattro legami covalenti con atomi vicini come nel caso del silicio monocristallino (figura 2.16c); ma questa configurazione è caratterizzata da energia molto maggiore rispetto alla configurazione ottimale del fosforo che fa tre legami covalenti, e quindi è instabile nel reticolo disordinato del silicio amorfo idrogenato. La maggior parte degli atomi di fosforo che contribuiscono al drogaggio non sono donatori neutri, ma atomi di fosforo caricati positivamente che fanno quattro legami covalenti. La formazione di questi atomi caricati positivamente è accompagnata dalla formazione di legami liberi di silicio carichi negativamente, come illustrato nella figura 2.16b. Questa configurazione è energeticamente più favorevole del donatore neutro. Tutto questo avviene anche negli atomi di boro ed è il principale meccanismo di drogaggio del silicio amorfo idrogenato. Il risultato di questo meccanismo è che il drogaggio del a-Si:H porta inevitabilmente alla creazione di legami liberi. Il silicio amorfo idrogenato drogato ha densità di legami liberi di due o tre ordini di grandezza maggiore in confronto al a-Si:H intrinseco. La lunghezza di diffusione dei portatori di carica nel a-Si:H drogato è molto piccola in paragone al silicio monocristallino. Per questa ragione le celle fotovoltaiche al silicio amorfo idrogenato non possono funzionare con successo come una giunzione *p-n*, e così uno strato intrinseco relativamente privo di difetti deve essere inserito tra gli strati di tipo-*p* e quelli di tipo-*n*. Siccome il processo di effetto fotovoltaico (assorbimento della luce e separazione delle cariche fotogenerate) avviene nello strato intrinseco, questo strato è chiamato strato attivo nelle celle solari al silicio amorfo idrogenato. [6]

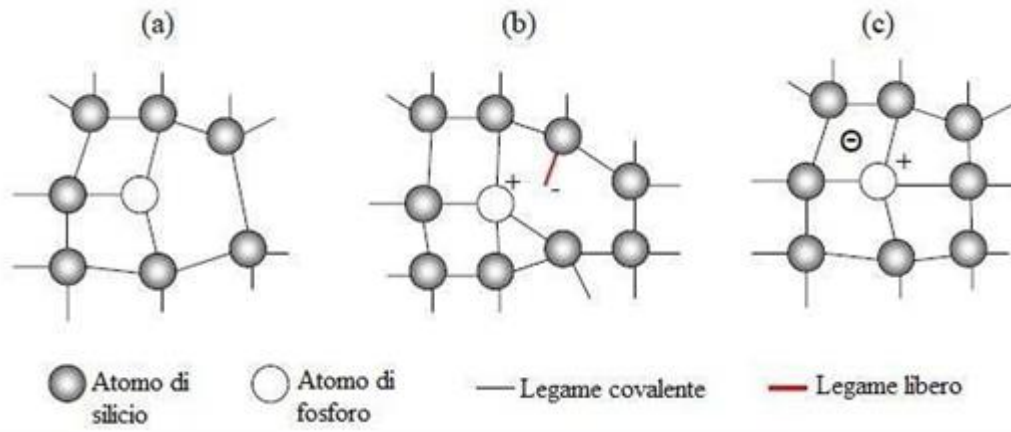


Figura 2.16: Possibili configurazioni dell'atomo di fosforo nel reticolo del α -Si:H. (a) stato di non drogaggio, (b) atomo di fosforo carico positivamente e legame del silicio carico negativamente, (c) donatore neutrale. [6]

Bibliografia:

- [1] *Richard H. Bube – Photovoltaic Materials – Imperial College Press*
- [2] *David Ginley, Martin A. Green, Reubens Collins – Solar Energy Conversion Toward 1 Terawatt – Mrs Bulletin, April 2008*
- [3] *Tom Markvart – Photovoltaic Solar Energy Conversion – School of Engineering Sciences*
- [4] www.enerpoint.it
- [5] *K. Nakayashiki, B. Rounsaville, V. Yelundur, D.S. Kim, A. Rohatgi, R. Clark-Phelps, and J.I. Hanoka, Solid-State Electron. 50, 1406 (2006)*
- [6] http://ocw.tudelft.nl/fileadmin/ocw/courses/SolarCells/res0003/CH7_Thin_film_Si_solar_c

CAPITOLO III

FOTOLVOTAICO DI TERZA GENERAZIONE

III.1.1 La necessità di una nuova generazione di celle solari

Con la consapevole crescita della necessità di cercare nuove fonti di energie rinnovabili, il mercato del fotovoltaico ha subito negli ultimi anni un vero e proprio boom. Con un incremento importante a partire dal 2008 si è attualmente raggiunta una potenza di circa 138.9 GW prodotta in tutto il mondo da dispositivi che sfruttano l'effetto fotovoltaico [1]. Circa il 90% della produzione fotovoltaica è dominata attualmente dalla prima generazione di celle solari che si basano su di un bulk monocristallino e multi cristallino di silicio. Il resto è costituito principalmente da celle solari della cosiddetta seconda generazione basata sui film sottili che hanno lo scopo di ridurre i costi di produzione. Ciò che è rilevante è che entrambe le generazioni di celle solari non sono all'altezza di raggiungere un'alta efficienza e un basso costo di produzione in maniera simultanea. Vi è dunque, allo stesso tempo, la necessità di migliorare l'efficienza e diminuire i costi di produzione. Questo è l'obiettivo della ricerca sulle celle solari di terza generazione. [2]

Il termine "fotovoltaico di terza generazione" venne originalmente coniato per descrivere una definitiva cella solare a tecnologia di film sottile con caratteristiche specifiche che includono alta efficienza e l'uso di materiali abbondanti, non tossici e durevoli. Nell'uso generale, tuttavia il termine è stato usato per qualsiasi avanzata tecnologia fotovoltaica che va dalle celle organiche alle celle a concentrazione a multi giunzione. [3]

Il fotovoltaico è stato dominato per anni da dispositivi a giunzione allo stato solido, di solito fatti di silicio cristallino o amorfo, ma attualmente approfittando dell'esperienza e della disponibilità di materiali provenienti dall'industria dei semiconduttori, c'è una crescente

consapevolezza dei possibili vantaggi che possono dare i dispositivi basati sui semiconduttori organici e sull'inorganico nanoscopico. Questi dispositivi sono formati per esempio da ossidi inorganici nano cristallini, liquidi ionici, conduttori organici o dispositivi di polimeri conduttori, i quali offrono le prospettive di costi di fabbricazione molto bassi senza costosi processi ad alta tensione, ad alta temperatura e ad alta intensità energetica, di compatibilità con substrati flessibili, e di una varietà di rappresentazioni e forme che facilitano l'ingresso nel mercato sia per dispositivi domestici che in applicazioni architettoniche e decorative. Allora è ora possibile allontanarsi completamente dalle classiche celle allo stato solido, che saranno rimpiazzate da dispositivi basati su un nuovo tipo di giunzione, dove la luce viene assorbita da un sensibilizzante, che è ancorato alla superficie di un semiconduttore a largo *energy gap* spesso in forma di nanostruttura. La presenza di una giunzione nanoscopica avente un'interfaccia con area molto vasta dota questi sistemi di affascinanti proprietà optoelettroniche. Al contrario di quello che ci si aspetta, questi dispositivi basati su nuovi tipi di giunzione di semiconduttori nanoscopici hanno mostrato efficienze di conversione sorprendentemente alte, che competono con quelle di dispositivi convenzionali.

Da un punto di vista economico, l'elettricità ottenuta dalle celle solari di prima e seconda generazione risulta ancora più cara rispetto alle altre fonti di energia. Il mercato delle celle solari è così sussidiato dalle amministrazioni locali di molti paesi. Tuttavia le celle solari di terza generazione possono raggiungere una *grid parity*. [4-5-6] (figura 3.1). La figura 3.2 mostra, invece, le proiezioni di efficienza e di costo per la tecnologia fotovoltaica di terza generazione. Il traguardo di costo delle celle di terza generazione deve essere almeno comparabile con la seconda generazione di celle, che ammonta a circa 100 US\$/m². Questo implica che le celle solari di terza generazione debbano dipendere su film sottili o su nanostrutture, dal momento che questi

costi non possono essere raggiunti con celle solari al silicio monocristallino. Tuttavia, il principale obiettivo delle celle solari di terza generazione è quello di risultare più efficienti sia della prima che della seconda generazione e, in dettaglio, di superare il limite di efficienza di Shockley e Queisser. Pertanto il costo complessivo per la produzione di energia nelle celle solari di terza generazione deve essere più basso di 0.2 US\$/W, che corrisponde allo stesso livello di prezzo che si ottiene con fonti di energia convenzionali. [2]

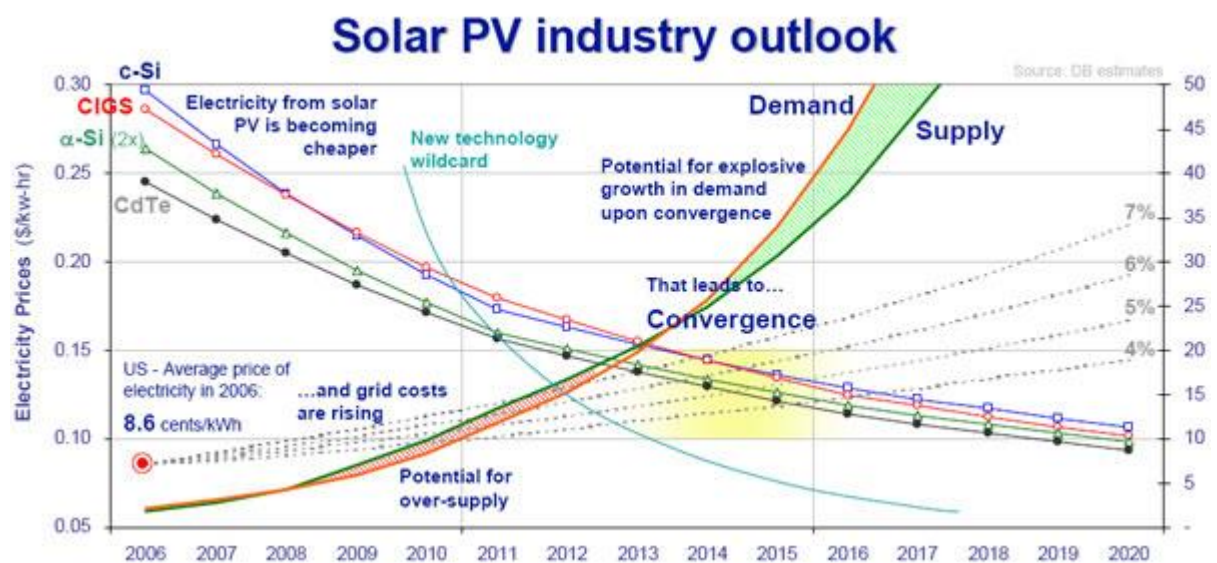


Figura 3.1: mostra la grid parity per il fotovoltaico [http://fotovoltaico-impianti.blogspot.it/2012/11/grid-parity-per-le-imprese-nel.html]

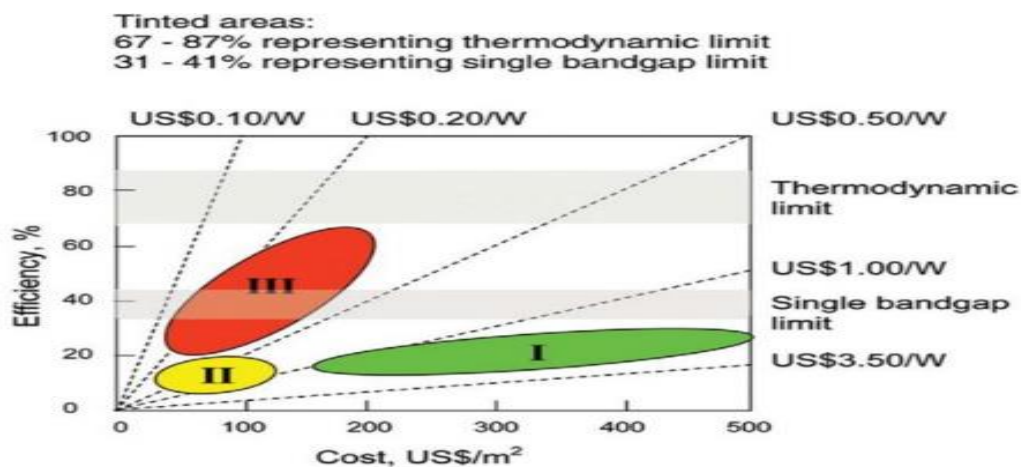


Figura 3.2: mostra le proiezioni dei costi e delle efficienze per le tecnologie fotovoltaiche di prima, seconda e terza generazione. [Conibeer, G.: "Third-generation photovoltaics"]

III.1.2 Limitazioni nelle prime generazioni

Prima di discutere su come raggiungere più alte efficienze proiettate per la terza generazione occorre considerare con completezza i fattori che limitano l'efficienza di conversione delle convenzionali celle solari. Si prende come esempio una cella solare al silicio a singola giunzione. La sua struttura della banda di energia è mostrata in figura 3.3. Per prima cosa si nota che una larga parte dello spettro solare rimane inutilizzato. I fotoni di energia minore rispetto al *band gap* del silicio sono trasmessi senza che creino alcuna coppia elettrone-lacuna. I fotoni che hanno invece un'energia superiore al *band gap* del silicio generano coppie elettrone-lacuna che vanno a perdere l'eccesso di energia a causa del raffreddamento della banda di valenza superiore (E_v) e della banda inferiore di conduzione (E_c) e rilasciano l'energia sotto forma di fononi. Vi è dunque una trasformazione incompleta dell'energia solare in elettricità con qualche perdita di energia, che è conosciuta come perdita di termalizzazione o di calore. In una cella solare ci sono altri meccanismi che causano una sola parziale conversione dell'energia solare in energia elettrica. Questi includono perdite nelle giunzioni, nei contatti e nella ricombinazione. Lo si vede in dettaglio in tabella 3.1.

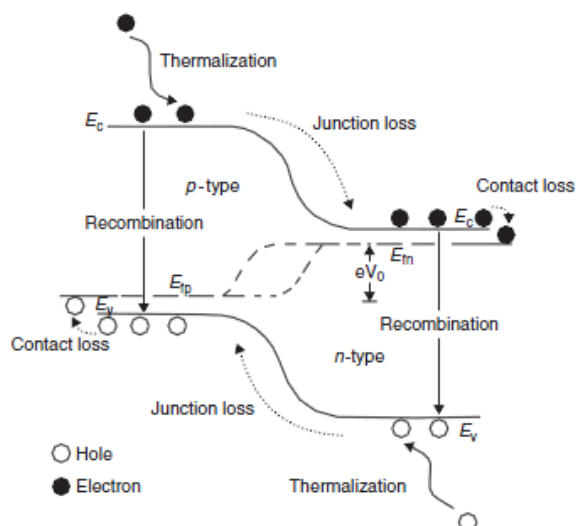


Figura 3.3: differenti processi di perdita in una cella solare a singola giunzione. [Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

Efficiency and loss	Per cent (%)
Photon-electron energy conversion efficiency	32.9
Unabsorbed energy loss	18.7
Heat loss	46.8
Other losses	1.6

Tabella 3.1: efficienza e varie perdite di energia solare in cella solare a singola giunzione (1.1eV energia *bandgap*) sotto AM1.5G spettro solare a 300K. [Matthew C. Beard and Randy J. Ellingson, "Multiple exciton generation in semi-conductor nanocrystals: Toward efficient solar energy conversion," *Laser & Photonics Review* 2, 377–399 (2008)]

Il principale obiettivo del fotovoltaico di terza generazione è di ridurre le prime due perdite: primo perché rappresentano la maggior parte delle perdite e secondo perché le altre perdite possono essere arbitrariamente ridotte migliorando la qualità del materiale. [2]

III.1.3 Opzioni per terza generazione

Ci sono molte strade, basate su differenti meccanismi fisici, per realizzare celle solari di terza generazione. Molte di queste affrontano l'uso efficiente dei fotoni nello spettro solare che ha energia sia superiore che inferiore rispetto al *bandgap* del bulk del silicio (E_{gSi})

III.1.3.1 Celle solari a tandem

La cella solare a tandem consiste nell'impilare assieme numerose sottocelle con differenti *bandgaps*. [7-8] La prima cella (direttamente illuminata dalla luce del sole) possiede il *bandgap* più largo, la seconda uno più piccolo, la terza ancora minore e così via. Ogni sottocella converte solo una ristretta gamma di energia dei fotoni vicina al proprio *bandgap*. Usando celle a tandem, la perdita di termalizzazione dovuta all'alta energia dei fotoni può essere minimizzata, mentre i fotoni a bassa energia possono essere assorbiti dalle subcelle più profonde.

La cella solare a tandem è l'unica cella solare ad alta efficienza che ha dimostrato sperimentalmente elevata efficienza ed è commercialmente disponibile. È stata mostrata in laboratorio un'efficienza di conversione del 40.7% per una cella a multigiunzione di GaInP/GaInAs/Ge sotto una illuminazione di 240 soli. [7]

Recentemente un'efficienza del 41.1% è stata raggiunta sotto un regime di illuminazione di 454 soli. [9]

III.1.3.2 Celle solari *Hot-carrier*

Gli *hot carriers* sono gli elettroni e le lacune con un'energia molto superiore rispetto a quella di conduzione e di valenza. Questi portatori verranno parzialmente catturati attraverso il processo di ricombinazione alla superficie, ma possono perdere l'energia in eccesso tramite un processo di termalizzazione. Per utilizzare nel processo di fotoconversione l'energia in eccesso, il tempo di vita degli *hot carriers* può essere incrementato in un modo tale che questi vengano raccolti da contatti esterni prima che si raffreddino. In tal modo il fotovoltaggio ottenuto può essere aumentato. Questa idea è nota come cella solare ad *hot carriers* [10]. Si può realizzare sotto due condizioni:

- a- Diminuendo il tasso di raffreddamento del portatore
- b- Attraverso una collezione di portatori mediante selettivi contatti di energia (SEC).

La nanostrutture a semiconduttori offrono una promettente strada per rallentare il tasso di raffreddamento degli *hot carriers* a causa della diminuzione del numero di modi di fononi acustici disponibili. Sono stati ottenuti tassi di raffreddamento rallentati in alcuni dispositivi quantistici. Strutture a tunnel risonante sono state proposte come potenziali candidati per la SEC. [2]

III.1.3.3 Modifica dello spettro solare

Le tecniche per modificare lo spettro solare sono indirizzate alla modifica di una parte dello spettro solare che non può essere convertito efficientemente in energia elettrica dalle celle solari attraverso l'uso di materiali attivi dal punto di vista ottico. Ci sono due strategie. Una è quella di convertire i fotoni ad alta energia in fotoni a bassa energia [11]. Se un fotone ad alta energia genera un fotone a bassa energia il processo viene chiamato *downshifting*. Dal momento che la

penetrazione della luce in profondità è inversamente proporzionale all'energia del fotone, il *downshifting* eccita un maggior numero di elettroni in profondità sotto la superficie e, così, diminuisce la ricombinazione di superficie dei portatori generati dai fotoni ad alta energia.

Se un fotone ad alta energia genera due o più fotoni a bassa energia, il processo è chiamato *downconversion* il quale fa un uso efficiente dell'energia del fotone solare, dal momento che usa tutta l'energia del fotone solare attraverso una generazione di portatori multipli.

Un altro principio per la modifica dello spettro solare si basa sulla conversione dei fotoni, che hanno un'energia minore rispetto al *bandgap* del silicio ($h\nu < E_g^{\text{Si}}$), in fotoni ad alta energia [12].

La modifica dello spettro solare ha un maggiore vantaggio, per esempio, l'efficienza può essere migliorata attraverso un accoppiamento ottico del materiale attivo con la cella solare. In questa strada, i materiali ottici possono essere ottimizzati indipendentemente. Tra i materiali disponibili ci sono soprattutto semiconduttori e nanostrutture a semiconduttore depositate su substrato metallico. Un'efficienza del 38.6% è stata calcolata per una cella solare di $E_g^{\text{Si}} = 1.1\text{eV}$ con uno strato di *downconversion* che emette due fotoni a bassa energia per ogni fotone assorbito con energia maggiore di $2 E_g^{\text{Si}}$. Un'efficienza del 47.6% è stata calcolata per una cella solare dove lo strato di *upconversion* è localizzato dopo quello assorbente di silicio per convertire i fotoni trasmessi del subbandgap. Purtroppo però si parla soltanto di valori simulati in efficienza in quanto non sono ancora stati rese disponibili celle solari di tale tipo [2].

III.1.3.4 Celle solari a banda intermedia

Studi teorici hanno mostrato che si possono ottenere sensibili aumenti dell'efficienza se una terza banda, chiamata banda intermedia, viene inserita in mezzo al *bandgap* del materiale della cella solare. La banda intermedia può essere causata dalle impurità [13] e il corrispondente

dispositivo è chiamato cella solare a banda intermedia. Questo tipo di cella solare può migliorare l'efficienza della conversione assorbendo l'energia dei fotoni di più piccolo *bandgap* facendo così generare una fotocorrente addizionale. Un dispositivo di tale tipo ha un'efficienza teorica di circa il 60%. Un modello di un tale tipo di dispositivo è stato esteso ad una cella a banda multipla. [2]

III.1.3.5 Multiple-exciton generation (MEG)

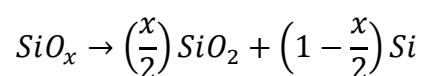
Un approccio per usare in maniera efficiente i fotoni ad alte energia è quello del processo *multiple-exciton generation* (MEG) [6,14]. In questo processo, un fotone con energia molto maggiore rispetto al *bandgap* del materiale produce due o più coppie di elettroni-lacune con un'energia uguale al *bandgap*, invece di creare una singola coppia energetica di elettrone-lacuna. Questo processo dovrebbe portare ad un significativo aumento della fotocorrente. Una struttura che potrebbe essere usata efficacemente per il processo MEG è la cella solare con *quantum dots* (Qds), questa mostra MEG a basse energie di soglia del fotone rispetto a quella dei materiali del bulk. Questo a causa del rilassamento della conservazione del momento cristallino e del ridotto tasso di raffreddamento dei portatori relativi al MEG. Un esperimento di fotoluminescenza (PL) mostra che nano cristalli di PbSe e PbS potrebbero ottenere sette eccitoni da un singolo fotone assorbito. Nel 2007 Beard osservò MEG in nanocristalli di silicio colloidale (Si-NCs) [15]. L'esistenza di fattori di moltiplicazione degli *hot carriers* nei QDs è stata, tuttavia, recentemente studiata sia teoricamente che sperimentalmente. [2]

III.2 Vantaggi nell'usare nano cristalli di silicio

III.2.1 Fabbricazione e vantaggi del Si-NCs

Come si è già accennato ci sono diversi meccanismi fisici capaci di migliorare l'efficienza di una cella solare, che sono alle base dei dispositivi di terza generazione. Tuttavia, da un punto di vista ingegneristico, la selezione del materiale funzionale è una delle questioni chiave per la realizzazione di celle solari di terza generazione. Tra le nanostrutture basate su differenti materiali, le nanostrutture di silicio hanno già trovato molte importanti applicazioni nella fotonica al Si. Recentemente le nanostrutture di silicio sono state considerate come materiale di scelta per le celle solari di terza generazione.

Ci sono molte forme disponibili di nanostrutture al silicio, come il silicio poroso [16], Si/SiO₂ *quantum well*, SiNCs fabbricate con *ball-milling*, nanotubi e nanofili di silicio [17]. Grande attenzione va posta sui SiNCs incorporati in una matrice dielettrica che sono fabbricati attraverso un meccanismo di separazione di fase a partire da dielettrici ricchi di silicio (SRDs Silicon rich dioxides) ottenuti mediante trattamento termico. Viene spesso usata una struttura ordinata, nella quale la crescita dei SiNCs è controllata da due strati adiacenti di dielettrici (DL) di una struttura ordinata. Strati così ricchi di silicio possono essere fabbricati attraverso un impianto ionico [18], deposizione di vapore chimico (CVD) e da evaporazione reattiva. Un processo di *annealing* ad alta temperatura è successivamente usato per indurre una separazione di fase e la cristallizzazione dei Si-NCs. Come esempio si possono considerare Si-NCs incorporati in uno strato di SiO₂. Un film di SiO_x (0 < x < 2) substechiometrico metastabile etichettato anche come silicio ricco di ossido (SRO), è trasformato in un film composito di Si-NCs incorporato in un film dielettrico da un meccanismo di separazione di fase, innescato da un trattamento termico come mostrato nella successiva equazione:



Maggiore eccesso di silicio, maggiori temperature e più lunghi tempi di *annealing* producono un maggior numero di Si-NCs e con maggiore cristallinità. La formazione di Si-NCs incorporati in nitruro di silicio e carburo di silicio segue un processo simile a quello espresso dalla equazione precedente.

I vantaggi dei Si-NCs sono i seguenti:

- 1- Il silicio è un materiale abbondante e non costoso.
- 2- La produzione di Si-NCs è compatibile con la tecnologia standard del silicio.
- 3- Il *bandgap* del Si-NCs può essere cambiato attraverso una dimensione di crescita controllata.
- 4- I Si-NCs sono stabili in presenza di illuminazione solare rispetto alla molecole di colorante organico ed ai polimeri.

III.2.2 Effetto di confinamento quantico in Si-NCs

Gli stati elettronici di limitate strutture a semiconduttore come Si-NCs o QDs possono essere calcolati nell'approssimazione di massa efficace, per esempio, sotto l'assunzione che i Si-NCs conservino le proprietà reticolari del bulk del cristallo di silicio e gli stessi valori delle masse efficaci dei portatori. Le proprietà elettroniche dei Si-NCs possono essere determinate risolvendo l'equazione di Schroedinger per una particella in una scatola. Una soluzione per la transizione fondamentale E_g^{QC} in un infinitamente pozzo quantico porta alla seguente espressione (3.1):

$$E_g^{QC} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2}$$

dove E_g^{bulk} è il bandgap del bulk del materiale, L è lo spessore del pozzo quantico o la lunghezza di confinamento e m^* è la massa effettiva dell'elettrone.

L'equazione 3.1 mostra che la transizione fondamentale avviene ad un livello di energia maggiore rispetto al *bandgap* con la diminuzione della lunghezza di confinamento L. Il confinamento quantico bidimensionale (2D) e tridimensionale (3D) può essere realizzato in fili e punti di silicio.

L'effetto più importante del confinamento quantico è quello che mostra che il *bandgap* della nanostruttura di silicio è ingrandita [19]. Le energie di transizione dei tre tipi di nanostrutture (pozzi, fili e punti) iniziano ad essere maggiori dell' E_g^{Si} quando il loro diametro è più piccolo di due volte il raggio dell'eccitone di Bohr nel bulk, ossia circa 10 nm. I *quantum dots* mostrano il confinamento quantico più efficace. Gli esperimenti hanno confermato la modellizzazione teorica (figura 3.4).

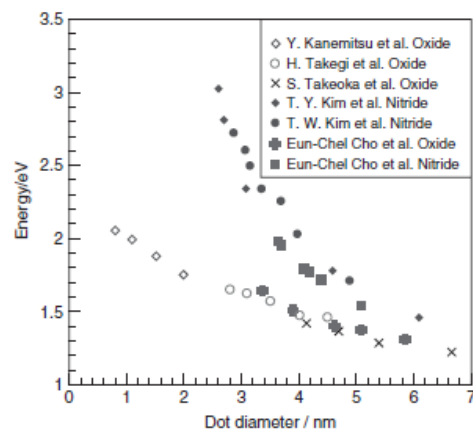


Figura 3.4: gap di energia di Si-NCs tridimensionali confinati e SiN_x a temperatura ambiente. [Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

Lo studio e l'applicazione del confinamento quantico nei Si-NCs è stato notevolmente potenziato dalla scoperta dell'emissione di luce visibile dal silicio poroso. Grazie a ciò in seguito, lo studio dei Si-NCs si è sviluppato lungo due linee di ricerca principali: una con lo scopo di chiarire la natura dell'emissione, e l'altra con lo scopo di raggiungere dispositivi emettitori di luce basati sull'iniezione dei portatori.

La fotoluminescenza (PL) dei Si-NCs possiede due caratteristiche notevoli: un'emissione ad una lunghezza d'onda regolabile agendo sulle dimensioni della nanostruttura ed un'alta efficienza. Queste caratteristiche sono le dirette conseguenze degli effetti di confinamento quantico. La banda di emissione può essere aggiustata cambiando la dimensione del Si-NC. In figura 3.5 è mostrato l'effetto della diminuzione dello spessore dello strato precursore di SiO sulla banda

di PL del corrispondente Si-NCs. L'elevata efficienza di emissione di PL dei Si-NCs ha molte cause:

- 1- Quando le funzioni di onda sono confinate nello spazio si diffondono nello spazio degli impulsi, questo a sua volta provoca una elevata sovrapposizione tra le funzioni d'onda della lacuna e dell'elettrone e, così, un aumento della probabilità di ricombinazione radiativa.
- 2- La localizzazione spaziale delle coppie elettrone-lacuna nei Si-NCs riduce la probabilità di ricombinazione non radiativi.
- 3- La diminuzione dell'indice medio di rifrazione del materiale, un valore medio tra quello dei Si-NCs e la matrice, aumenta l'efficienza di estrazione della luce dal materiale stesso riducendo le riflessioni interne. [2]

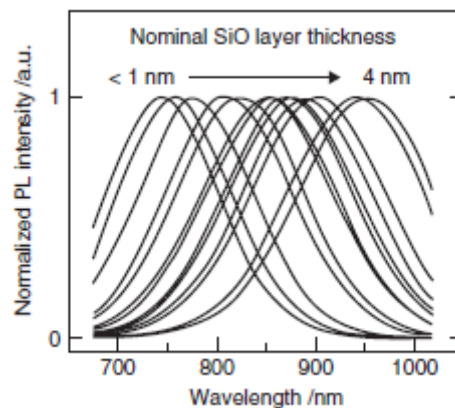


Figura 3.5: spettri di PL di un set di SiO/SiO₂ con dimensioni dei cristalli di circa 2 e 4nm.[Johannes Heitmann, Frank Muller, M. Zacharias, and Ulrich Gosele, "Silicon nanocrystals:Size matters," *Advanced Materials* 17, 795–803 (2005)]

III.3 Applicazioni dei Si-NCs nelle celle solari di terza generazione

III.3.1 Celle solari tandem al silicio

I nano cristalli di silicio sono usati in tutte le celle tandem al silicio [20]. L'idea è quella di influenzare la sintonia del *bandgap* dei Si-NCs. In figura 3.6 sono riportati esempi di celle solari a tandem al silicio. I *bandgaps* ottimali dei Si-NCs per migliorare l'efficienza sono indicati in figura 3.6.

Un nano cristallo di silicio incorporato su di un film sottile SiO_2 è un complesso materiale composito che richiede un buon controllo sulla formazione del Si-NC. Questo è il motivo del perché fino ad oggi non è ancora stato realizzato alcun dispositivo commerciale.

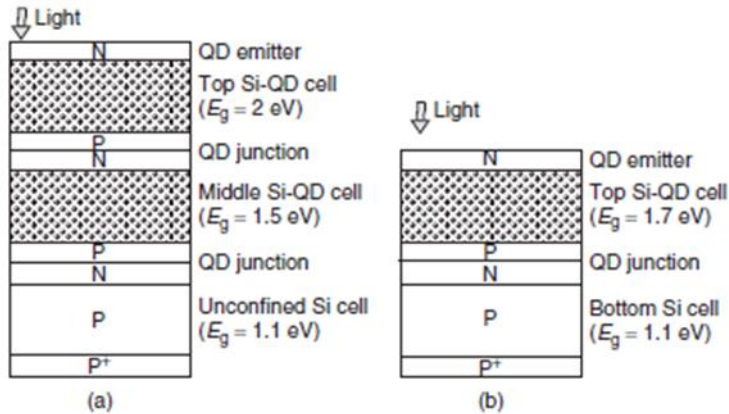


Figura 3.6: schema di celle solari a tandem a tre-celle (a) e due-celle (b) con una cella inferiore al silicio. [Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

Nel 2008 Cho [21] relazionò su le proprietà di PL di un dispositivo drogato al fosforo Si-NC/*p*-Si. I Si-NCs sono preparati a partire da multistrati di SRO/ SiO_2 con 15 periodi di Si-NC con spessore di 3 nm e strati di SiO_2 di 2 nm. Le prestazioni della cella erano: tensione di circuito aperto $V_{OC}=556$ mV, densità di corrente di cortocircuito $I_{SC}=29.8$ mA cm^{-2} , *fill factor* (FF) = 0.63, e una efficienza di conversione (CE) del 10.6%. Nonostante l'efficienza è ben minore rispetto a quella commercialmente disponibile nelle celle solari a singola giunzione, questo lavoro mostra due importanti risultati. Per prima cosa, la tensione di circuito aperto aumenta in maniera proporzionale con il diminuire della dimensione del Si-NC a causa dell'effetto di ampliamento del *bandgap*. Inoltre, come mostrato in figura 3.7, con la diminuzione della taglia del Si-NC aumenta l'efficienza quantica interna (IQE) della cella per corte lunghezze d'onda.

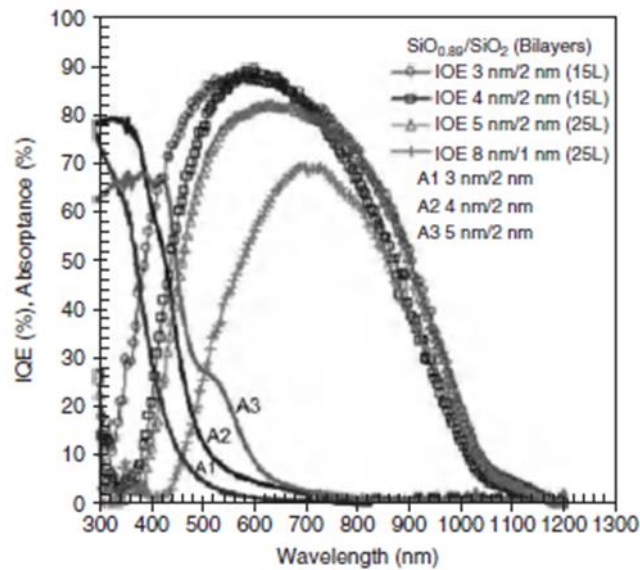


Figura 3.7: IQE e corrispondente assorbimento di celle di (tipo-n) Si-NC/(tipo-p) c-Si [Eun-Chel Cho, Sangwook Park, Xiaojing Hao, Dengyuan Song, Gavin Conibeer, Sang-Cheol Park, and Martin A. Green, "Silicon quantum dot/crystalline silicon solar cells," *Nanotechnology* 19, 245201 (2008)]

Per isolare il ruolo dei Si-NCs da quello del substrato di silicio, Perez-Wurfl fabbricò un dispositivo *p-i-n* a base di Si-NC su di un substrato di quarzo. I Si-NCs sono prodotti da *multitarget sputtering* e drogati da *cosputtering* di P_2O_5 o sono bersagli al B durante la deposizione di strati SRO. La cella si comporta come un diodo con una V_{OC} di 373 mV. La struttura della cella è mostrata in figura 3.8. Lo strato attivo di Si-NC è interposto tra i film di silicio policristallino fortemente drogato che funge come raccoglitore di elettrodi. Sono state studiate quattro celle aventi diverse composizioni negli strati attivi, e sono state etichettate come Q1, Q2, Q3 e Q4. Le celle Q1 e Q2 sono super reticolate (*superlattice*) e formate da 5 periodi di SRO/SiO₂. Lo spessore del SiO₂ è di 1 nm. Lo spessore del SRO è rispettivamente 2 e 3 nm per la cella Q1 e Q2.

La cella Q3 è composta da un singolo strato SRO di 20 nm di spessore. La cella Q4 è composta da un pozzo quantico a 5 periodi di a-Si/SiO₂ (3 nm/1 nm), dove a-Si è il silicio amorfo.

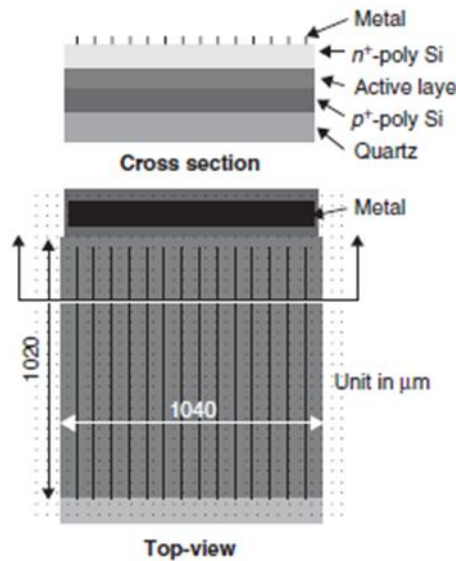


Figura 3.8: schema delle vista dall'alto e della sezione trasversale della struttura dei dispositivi. [Zhizhong Yuan, Christian Schuster, Alessandro Marconi, Aleksei Anopchenko, Georg Pucker, and Lorenzo Pavesi, "Photovoltaic properties of Si nanostructure- based thin films fabricated on quartz," European Materials Research Society (E-MRS) Spring meeting 2010, Strasbourg, France Poster, (2010)]

Tutti gli strati attivi sono sottoposti ad *annealing* a 1050 °C per 60 minuti in un'atmosfera di N₂. Le risposte spettrali di tutte le varie celle sono visibili in figura 3.9. Si può osservare che le celle super reticolate Q1 e Q2 hanno basse foto responsività mentre la risposta spettrale della cella a-Si/SiO₂ è due ordini di grandezza maggiore rispetto a quella delle celle di tipo SRO/SiO₂. Questo dispositivo ha anche la migliore prestazione in termini di PL: I_{SC}=6 μA e V_{OC}=220 mV. Il *fill factor* è solo di 0.30 il che è dovuto alla piccole resistenze in serie e di shunt. In accordo con le simulazioni, meno del 10% della luce incidente può essere assorbita da uno strato attivo a causa del piccolo spessore dello strato. Questa è la principale causa della scarsa efficienza di questi dispositivi. [2]

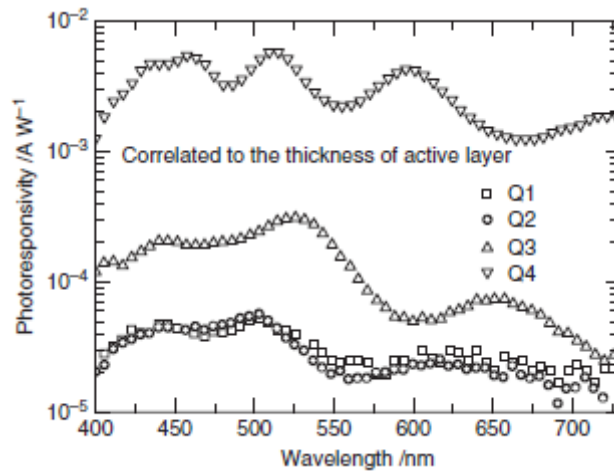


Figura 3.9: foto responsività di Q1, Q2, Q3 e Q4. I segnali sono stati correlati allo spessore degli strati attivi. [Zhizhong Yuan, Christian Schuster, Alessandro Marconi, Aleksei Anopchenko, Georg Pucker, and Lorenzo Pavesi, “Photovoltaic properties of Si nanostructure- based thin films fabricated on quartz,” European Materials Research Society (E-MRS) Spring meeting 2010, Strasbourg, France Poster, (2010)]

III.3.2 Celle solari *hot-carrier*

Una cella solare *hot-carrier*, dove i portatori foto eccitati con alta energia (*hot-carriers*) possono essere raccolti prima che si raffreddino, è stata realizzata con un singolo strato di Si-NCs messo in mezzo a strati di SiO₂ [22]. Questa struttura lavora come un dispositivo a *tunneling* risonante. Infatti, un singolo strato di SI-NC introduce un livello di energia che giace sopra il bordo della banda di conduzione del silicio, la quale dovrebbe fare in modo che avvenga una sorta di filtraggio dell’energia: il *tunneling* risonante degli *hot-carriers* è così permesso. La struttura del *bandgap* di una cella ideale ad *hot-carrier* è mostrata schematicamente in figura 3.10. Gli *hot-carriers* sono raccolti dal SEC ed in seguito dai contatti di metallo esterni.

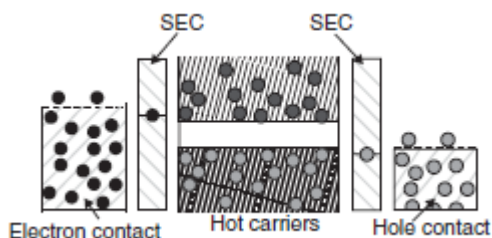


Figura 3.10: schema e diagramma di banda di una cella ideale *hot-carrier*. [Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

Come mostrato nel riquadro di figura 3.11, i Si-NCs sono depositati tra due strati di SiO₂ che giacciono su di un wafer di silicio su di un lato e su di uno strato fortemente drogato di silicio poli cristallino sull'altro lato. La curva caratteristica *I-V* della cella in condizioni di buio mette in evidenza una resistenza differenziale negativa (NDR) attorno a 1.25 V. Questo risultato è incoraggiante sebbene l'NDR è osservato solamente in una direzione. Questo perché il filtraggio dell'energia in un dispositivo a pozzo quantico a *tunneling* risonante è efficace solamente per i portatori con il momento interamente perpendicolare al piano del pozzo. [2]

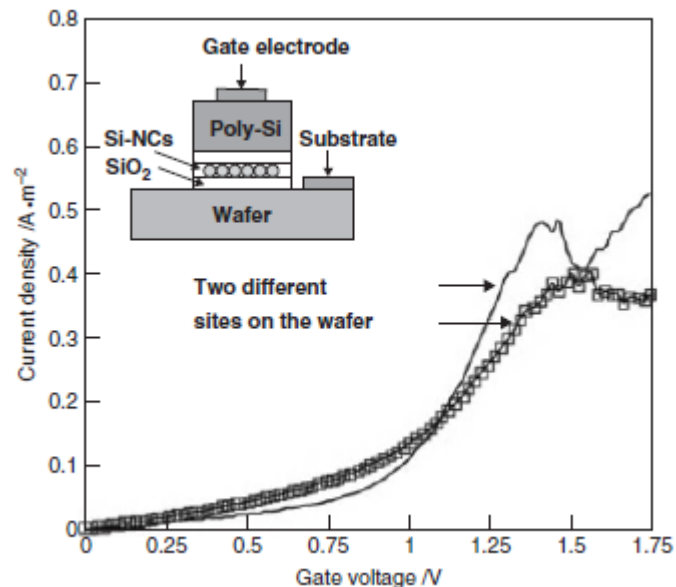


Figura 3.11: comportamento *I-V* a 300K di una doppio strato di barriera Si-NC che mostra un differenziale negativo di resistenza per due differenti dispositivi su di un wafer. L'inserto mostra la struttura di un dispositivo a singolo strato di silicio quantum dots intervallati tra SiO₂. [Gavin Conibeer, M. A. Green, Richard Corkish, Young Cho, Eun-Chel Cho, Chu-Wei Jiang, Thipwan Fangsuwannarak, Edwin Pink, Yidan Huang, Tom Puzzer, Thorsten Trupke, Bryce Richards, Avi Shalav, and Kuo-lung Lin, "Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells," *Thin Solid Films* 511-512, 654–662 (2006)]

III.3.3 Celle solari ad *intermediate-band*

Un *subbandgap* nella foto-risposta di Si-NCs è stato trovato in un dispositivo *metal-oxide-semiconductor* (MOS). Questo costituisce potenzialmente la premessa per realizzare celle solari ad *intermediate-band*. La sezione trasversale di un tale dispositivo è mostrata

schematicamente in figura 3.12. Lo strato attivo è un singolo strato SRO che si è depositato su un substrato di silicio di tipo-*p* a causa di un incremento di plasma CVD (PECVD), utilizzando N_2O e SiH_4 come precursori, e in seguito ad un *annealing* a 1050 °C per un'ora per la crescita di Si-NCs. Durante la deposizione, il tasso tra i precursori gassosi N_2O e SiH_4 era di 10. Questo strato SRO è etichettato, d'ora in poi $\Gamma 10$. Uno strato di *gate* di tipo-*n* di silicio poli cristallino (30 nm) è depositato su uno strato SRO. Il poly-Si è rivestito di uno strato antiriflettente formato da uno strato di Si_3N_4 di 50 nm di spessore e da uno strato di SiO_2 di 120 nm di spessore. Una metallizzazione (a griglia) è stata ottenuta mediante uno strato di Al (1% di silicio) di 500 nm di spessore. Sul lato posteriore del substrato di silicio è inoltre depositato uno strato di Al di 500 nm.

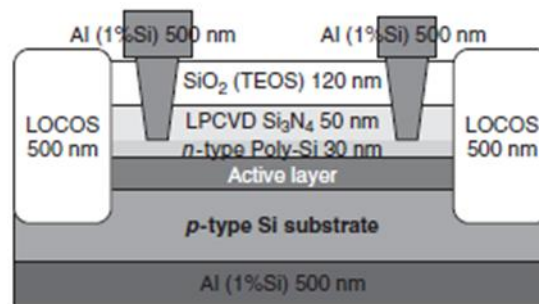


Figura 3.12: figura schematica di una sezione trasversale di un dispositivo MOS. [[Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

La composizione chimica, ottica e le caratteristiche elettriche dello strato $\Gamma 10$ sono elencate in tabella 3.2.

Label	Thickness (nm)	Refractive index at 600 nm	Si content (at.%)	O content (at.%)	N content (at.%)	Dielectric constant
$\Gamma 10$	50 ± 2	1.82 ± 0.01	48	47	5	6.1 ± 0.4

Tabella 3.2: composizione chimica, ottica ed elettrica delle caratteristiche dello strato di $\Gamma 10$. [[Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

Lo spettro PL dello strato $\Gamma 10$ è mostrato in figura 3.13. I picchi della banda PL si trovano a circa 800 nm e il *bandgap* del Si-NC è stimato ad essere a 1.6 eV.

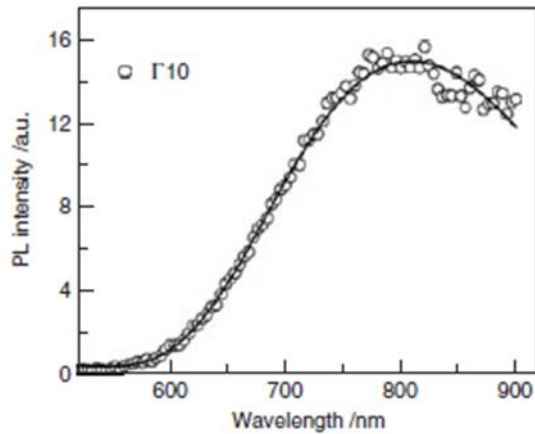


Figura 3.13: spettro di PL degli strati Γ_{10} SRO sottoposti ad annealing a 1050 °C per un'ora. La linea solida è l'approssimazione di Gauss ai dati sperimentali. [Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

Gli strati di superficie di Si-NCs possono assorbire fotoni con energia minore di E_g^{Si} come dimostrato da misurazioni di foto responsività visibili in figura 3.14 [23]. La forma della linea della foto responsività nell'intervallo di 350-1200 nm è molto simile a quello del silicio cristallino. D'altra parte, una debole ma significativa foto corrente è anche misurata sotto il *bandgap* ottico sia del silicio cristallino (1.1 eV) sia dei Si-NCs. Questa foto risposta è attribuita alla presenza di livelli di energia di subbandgap nello strato SRO. Il picco spettrale posto a circa 1550 nm nella curva di foto responsività è attribuito agli stati di subbandgap connessi all'azoto formati presso le matrici di interfaccia di Si-NC/SiO₂.

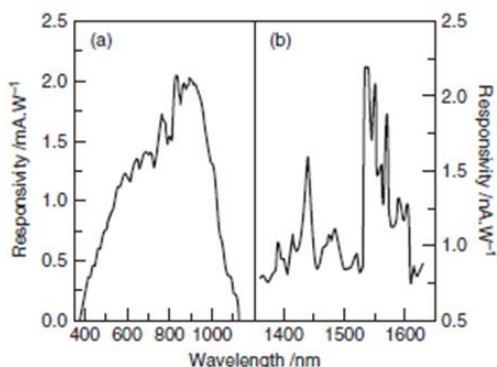


Figura 3.14: risposta spettrale del dispositivo (a) nell'intervallo 350-1200 nm e (b) 1360-1630 nm. Lo strato SRO attivo è Γ_{10} . [S. M. Hossain, A. Anopchenko, S. Prezioso, L. Ferraioli, L. Pavesi, G. Pucker, P. Bellutti, S. Binetti, and M. Acciarri, "Subband gap photoresponse of nanocrystalline silicon in a metal-oxide-semiconductor device," *Journal of Applied Physics* 2008]

È stato scoperto che la corrente sotto illuminazione infrarossa IR (1310 nm) (figura 3.15) aumenta quando la polarizzazione inversa è maggiore di -1.2 V, la curvatura della banda di energia è sufficiente per

permettere agli elettroni di scappare nel fondo della banda di conduzione e così di partecipare nel trasporto. In questo modo la corrente di cella è notevolmente incrementata. Questi risultati indicano che un appropriato disegno di un dispositivo di Si-NC può portare ad un significativo effetto fotovoltaico anche per lunghezze d'onda dove il silicio risulta trasparente. [2]

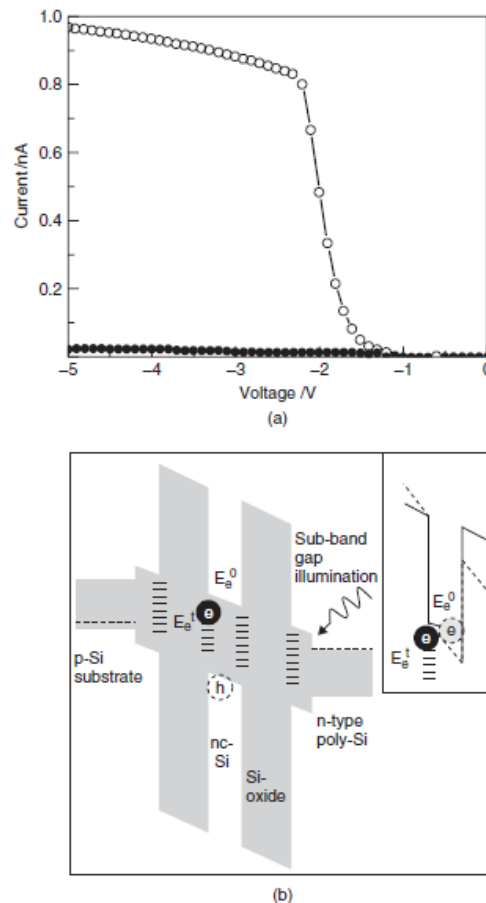


Figura 3.15: (a) curve I-V del $\Gamma 10$ sotto (cerchio) illuminazione infrarossa (1310 nm) e (punto) in condizione di buio quando il dispositivo è polarizzato inversamente. (b) struttura schematica della banda del dispositivo MOS. L'inserto mostra la generazione di elettroni quando la banda è sufficientemente curva. [S. M. Hossain, A. Anopchenko, S. Prezioso, L. Ferraioli, L. Pavesi, G. Pucker, P. Bellutti, S. Binetti, and M. Acciarri, "Subband gap photoresponse of nanocrystalline silicon in a metal-oxide-semiconductor device," *Journal of Applied Physics* 2008]

III.3.4 Generazione di portatori multipli

È stata osservata una generazione di portatori multipli (*multiple-carrier generation MCG*) in una cella MOS con la stessa struttura che si era

trattato nella precedente sezione ma con strati attivi differenti. In questo caso vi è uno strato di SRO con un eccesso di silicio. Si è osservata una dipendenza superlineare della I_{SC} rispetto la potenza della luce incidente. Questo è stato spiegato dalla presenza di stati di interfaccia di *subbandgap* e dal processo di generazione di portatori multipli. Un tale tipo di cella ha il potenziale per poter essere usata come una cella solare ad alta efficienza.

Due strati SRO sono usati come strato attivo di una struttura MOS, lo si vede in figura 3.12. Lo spessore e la composizione chimica di questi due strati, chiamati $\Gamma 3$ e $\Gamma 3N$, sono riportati in tabella 3.3. Entrambi gli strati mostrano un'emissione PL con un picco di lunghezza d'onda maggiore di 900 nm, il che significa che il diametro dei Si-NCs è maggiore di 5 nm. Entrambi gli strati $\Gamma 3$ e $\Gamma 3N$ sono maggiormente conduttivi che quello $\Gamma 10$, come mostrato in figura 3.16. $\Gamma 3N$ è più conduttivo di $\Gamma 3$ a causa del maggior contenuto di silicio ed azoto.

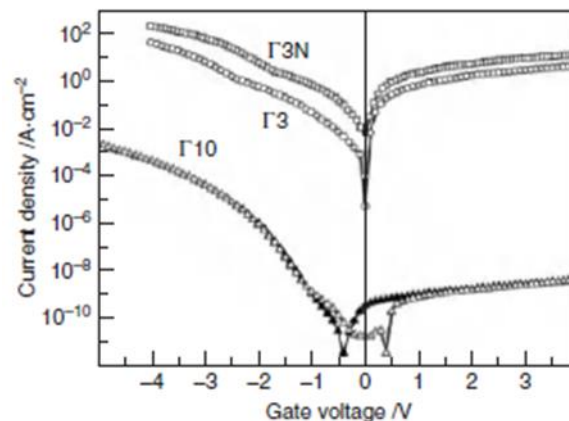


Figura 3.16: valore assoluto della densità di corrente di gate di un dispositivo MOS come funzione di un'applicata tensione di gate. Simboli aperti: scansione della tensione dal positivo al negativo. Simboli chiusi: scansione della tensione dal negativo al positivo. [Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

Label	SRO thickness (nm)	Refractive index at 600 nm	Si content (at.%)	O content (at.%)	N content (at.%)
$\Gamma 3$	42 ± 4	2.49 ± 0.01	52	44	4
$\Gamma 3N$	32 ± 4	2.58 ± 0.01	54	38	8

Tabella 3.3: composizioni chimiche, ottiche ed elettriche caratteristiche degli strati $\Gamma 3$ e $\Gamma 3N$. [Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

Le curve caratteristiche di I-V nel buio e sotto illuminazione (633 nm laser) insieme alla foto corrente, $J_{ph}=J_L-J_D$, del dispositivo MOS con $\Gamma 3N$ come strato attivo sono mostrate in figura 3.17 [24]. Il piano della J_{ph} mostra quattro distinte regioni nelle curve caratteristiche di I-V. In condizione di polarizzazione inversa mostra un tipico comportamento di foto diodo (PD). In regime di polarizzazione diretta, la curva entra nel quarto quadrante mostrando una regione fotovoltaica (PV) con una larga risposta nello spettro. Oltre alla tensione di circuito aperto, è stato trovato che la corrente sotto illuminazione J_L è minore che la corrente in condizione di buio, J_D , il che indica la presenza di una regione fotoconduttrice negativa (-PC). Oltre una polarizzazione diretta di circa 1.7 V, J_L diventa maggiore rispetto J_D e il dispositivo agisce come un fotoconduttore (PC).

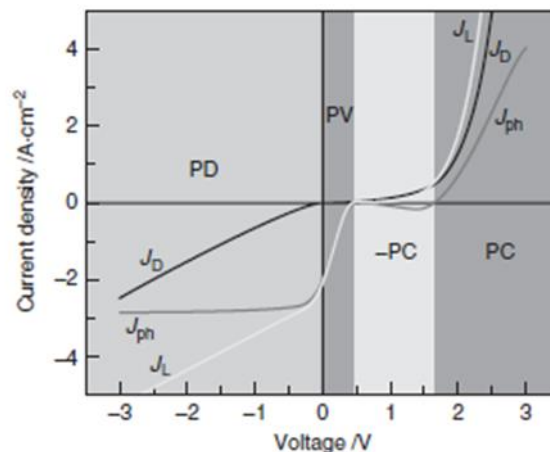


Figura 3.17: densità della corrente di buio, densità della corrente sotto illuminazione (633 nm, 700 mW/cm²), e differenza delle due (densità di fotocorrente) come funzione del voltaggio applicato. [Aleksi Anopchenko, Nicola Daldosso, Daniel Navarro-Urrios Romain Guider, Alessandro Pitanti, Rita Spano, Zhizhong Yuan, and Lorenzo Pavesi, "Photonics application of silicon nanocrystals," *Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications*, Lorenzo Pavesi and Rasit Turan, eds., (WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2010), 445–486.]

La dipendenza superlineare di I_{sc} rispetto la potenza ottica incidente mostrata in figura 3.18 è spiegata da un meccanismo interno di guadagno [25]. L' I_{sc} aumenta a basse potenze ottiche come una funzione di potenza con esponente di scala di circa 2.3. L' I_{sc} si satura ad elevate potenze ottiche.

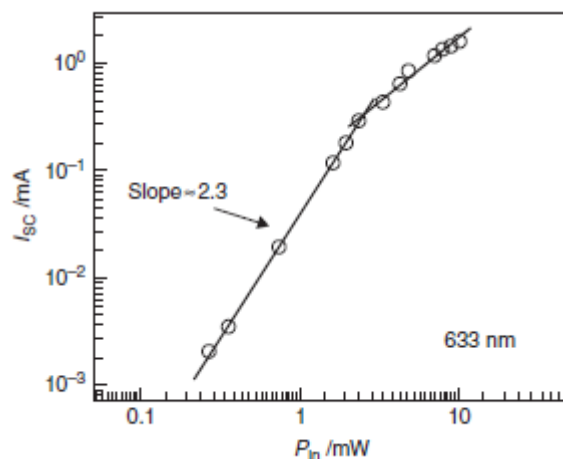


Figura 3.18: I_{sc} come funzione dell'intensità di potenza di un laser con fascio luminoso di 633 nm. [S. Prezioso, S. M. Hossain, A. Anopchenko, L. Pavesi, M. Wang, G. Pucker, and P. Bellutti, "Superlinear photovoltaic effect in Si nanocrystals based metal-insulator-semiconductor devices," *Applied Physics Letters* 94, 062108 (2009).]

Ciò che è peculiare in questa cella è il fatto che la foto corrente I_{ph} dipende dalla lunghezza d'onda del fotone in una maniera apparentemente strana (figura 3.19). Sotto illuminazione IR la corrente I_{ph} cresce solo quando anche i fotoni visibili sono assorbiti. Questo è spiegato da un effetto Auger inverso che si verifica presso gli stati di interfaccia dei *subbandgap*.

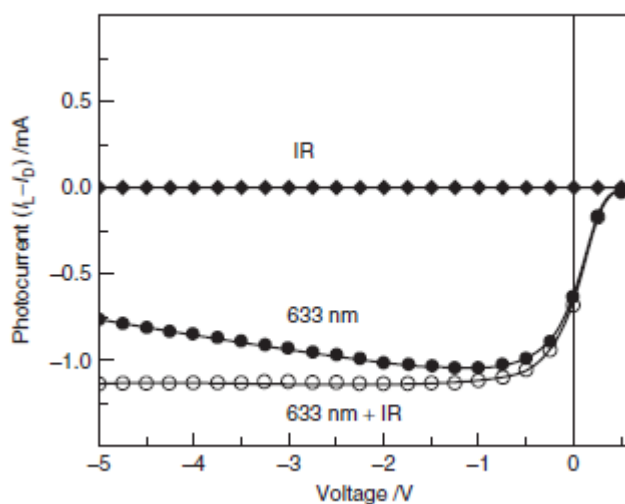


Figura 3.19: I_{ph} vs. tensione applicata con illuminazione di 633 nm, IR, e illuminazione da entrambe le fonti di luce. [Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

È stato sviluppato per spiegare questo fenomeno un semplice modello fenomenologico basato su di un meccanismo di guadagno interno o di moltiplicazione di portatori dovuto all'impatto di eccitazione degli elettroni dagli stati di interfaccia dei *subbandgap* a causa degli elettroni fotogenerati nella

banda di conduzione. Questo è illustrato in figura 3.20. La luce incidente è assorbita da un substrato di silicio che genera coppie di elettroni-lacune, e in seguito gli elettroni fotogenerati sono iniettati nello strato SRO, dove essi hanno un eccesso di energia rispetto allo stato fondamentale del Si-NC. La termalizzazione allo stato fondamentale del Si-NC si verifica attraverso un processo inverso di Auger, attraverso il quale l'eccesso di energia è assorbito da un elettrone intrappolato in uno stato di interfaccia del *subbandgap* che, a sua volta, è eccitato allo stato fondamentale del Si-NC. In questo caso si verifica una moltiplicazione dei fotoelettroni, il che spiega la dipendenza superlineare della I_{sc} rispetto la potenza della luce incidente. Gli stati di interfaccia svuotati sono eventualmente di nuovo riempiti attraverso l'assorbimento di luce IR come mostrato in figura 3.19. L'efficienza di conversione fotovoltaica di questo dispositivo è di circa il 14% sotto condizioni di illuminazione di 1 sole. La V_{oc} e la I_{sc} sono rispettivamente di 600 mV e 1.15 mA. Il *fill factor* è solo di 0.13, il che è soprattutto dovuto alle grandi resistenze parassite. Un'ottimizzazione del dispositivo è necessaria per raggiungere una migliore efficienza.

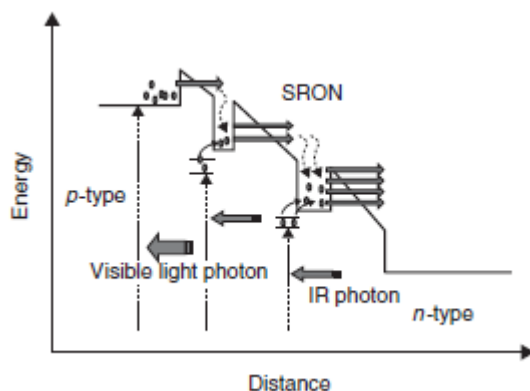


Figura 3.20: schema qualitativo del meccanismo della moltiplicazione interna dei portatori. [S. Prezioso, S. M. Hossain, A. Anopchenko, L. Pavesi, M. Wang, G. Pucker, and P. Bellutti, "Superlinear photovoltaic effect in Si nanocrystals based metal-insulator-semiconductor devices," *Applied Physics Letters* 94, 062108 (2009).]

L'aggiunta di azoto migliora la conduttività dello strato SRO e, così, incide sulle sue proprietà fotovoltaiche. Come si può vedere in figura 3.21 la I_{sc} è altamente incrementata dall'aggiunta di azoto. Si può sostenere anche che l'azoto riduce la taglia dei Si-NCs ed aumenta il

numero degli stati di interfaccia, il che comporta un aumento della moltiplicazione dei portatori. [2]

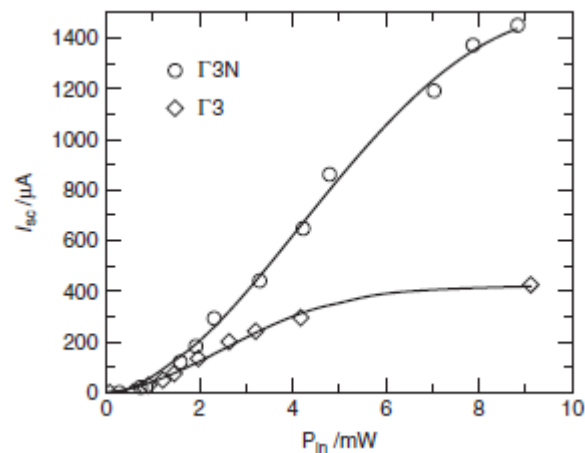


Figura 3.21: Dipendenza di I_{sc} su P_{in} nei film Γ 3N e Γ 3. [Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

III.3.5 Cella downshifter

Una promettente applicazione dei Si-NCs riguarda le celle solari di *downshifter* [11], quando il *downshifting* è associato con effetti specifici di luminescenza di uno strato di *downshifting* che è depositato sulla parte superiore della cella solare. Van Sark [26] mostrò teoricamente che ci si deve aspettare un incremento del 10% nella corrente di cortocircuito usando uno strato di plastica di *quantum dots* incorporati in cima ad una cella solare di silicio amorfo a-Si. È stato anche mostrato che l'efficienza complessiva di celle solari a-Si non può essere migliorata a causa della sua alta risposta spettrale ai fotoni ad alta energia. Questo sottolinea il fatto che il concetto di *downshifter* si applica solo dove la cella solare pura ha una bassa efficienza spettrale. Un leggero (0.4% rispetto ad un teorico 1.2%) miglioramento nella risposta spettrale è stato osservato per una cella solare ricoperto di Si-NC incorporato su di un *spin-on-glass* (SOG). L'efficienza interna quantica (IQE) di una cella *downshifter* con Si-NC è mostrata in figura 3.22. Nano cristalli di silicio incorporati in strati di SOG sono soggetti ad *annealing* a bassa temperatura e mostrano un miglioramento

dell'IQE nell'intervallo di lunghezza d'onda minore di circa 425 nm. Con l'aumentare della temperatura di *annealing*, l'accrescimento diminuisce a causa della diminuzione dell'intensità di PL del ricoprimento di Si-NC. Va notato che è stato usato come precursore dei Si-NCs una polvere preparata attraverso fresatura di una palla di silicio poroso di ampia distribuzione con dimensioni dei Si-NCs. Un altro svantaggio di questa configurazione deriva anche dalla incompleta passivazione della superficie della cella solare al silicio. De La Torre [27] ha riferito di un aumento di fotocorrente ad alte energie di illuminazione della cella solare con strati SRO ed SRN per *downshifting*.

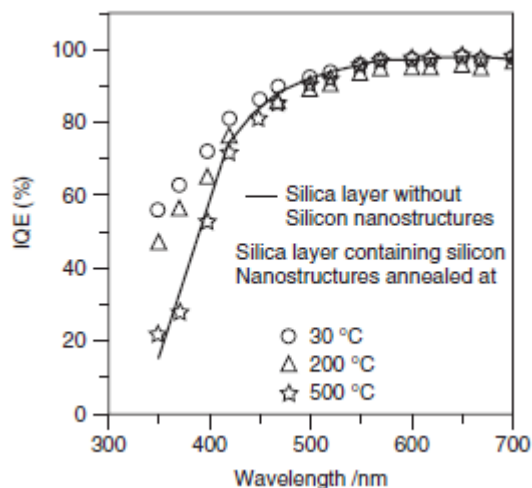


Figura 3.22: IQE misurato di una cella solare con (simboli) e senza Si-NCs incorporati su di uno strato SOG. [C. Strumpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Svrcek, C. del Canizo, and I. Tobias, "Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency-An overview of available materials," *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91, 238–249 (2007).

La struttura trasversale di una cella di *downshifter* è mostrata schematicamente in figura 3.23. La cella dove una giunzione *p-n* di silicio è ricoperta con uno strato SRO è etichettata "PDS". Lo strato SRO ha uno spessore di 800 nm ed è elettricamente isolato dalla giunzione *p-n* da un film di SiO₂. Lo strato SRO viene depositato attraverso la tecnica PECVD e poi temprato a 1100°C per un'ora in un'atmosfera di N₂ per formare i Si-NCs. È inoltre usata una cella di riferimento etichettata "REF", nella quale lo strato di SRO è sostituito da uno strato di SiO₂.

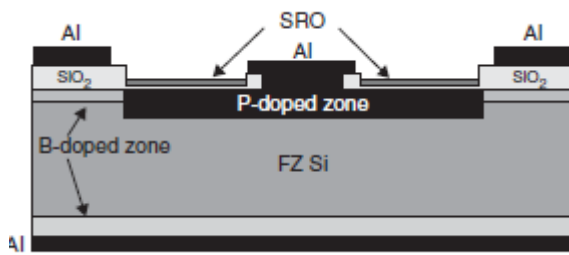


Figura 3.23: Struttura trasversale schematica di una cella solare PL downshifter. [Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

Le caratteristiche dei Si-NCs nello strato SRO sono determinate dal loro spettro di PL a temperatura ambiente, come si può vedere nell'insero di figura 3.24. I picchi della banda di PL a 800 nm sono dovuti ad emissione di luce a partire dai Si-NCs. La banda di PL è all'interno della regione spettrale dove la giunzione *p-n* di silicio può convertire in maniera efficiente la luce in energia elettrica. Il *bandgap* sperimentale dei Si-NCs è di circa 1.6 eV.

La figura 3.24 mostra lo IQE delle celle, il quale viene calcolato tenendo presente l'assorbimento dovuto alle giunzioni *p-n*. Dovrebbe essere notato che lo IQE aumenta fino a circa 500 nm e poi decresce, in giusto accordo con lo spettro di assorbanza della luce dei Si-NCs (68% a 400 nm e 9% a 744 nm, figura 3.25), il quale decresce fortemente in questo intervallo. Lo IQE spettralmente integrato per le celle REF e di *downshifter* risulta rispettivamente del 64% e del 78%, con un miglioramento del 22% nella cella di *downshifter*. [2]

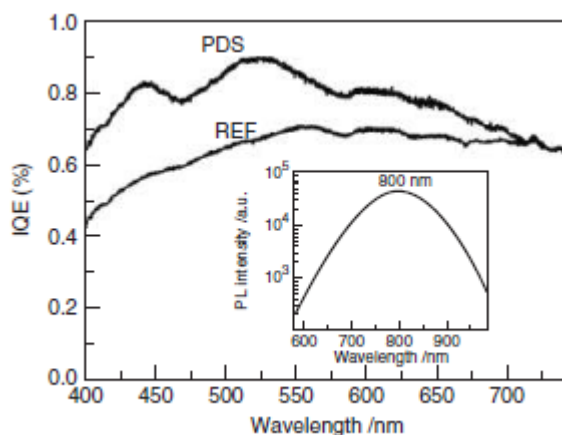


Figura 3.24: Dipendenza dell'IQE sulla lunghezza d'onda. L'insero mostra lo spettro PL del downshifter. [Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications - SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

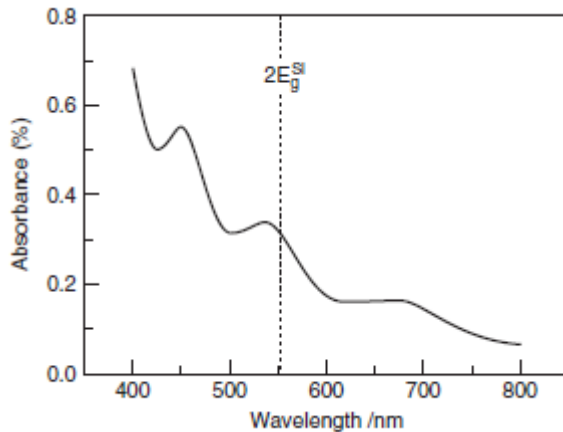


Figura 3.25: Lo spettro di assorbimento simulato di uno strato SRO come PL downconverter. [Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications - SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

III.4 Sfide e soluzioni

In questa sezione saranno trattate le sfide ancora in corso per l'applicazione dei Si-NCs per il fotovoltaico di terza generazione.

III.4.1 Controllo della dimensione

La separazione di fase è il meccanismo associato con la formazione dei Si-NCs nella maggior parte dei metodi di deposizione. Solitamente, uno spesso strato di SRD è depositato su di un appropriato substrato e poi temprato. Questo porta sia ad un'ampia dimensione della distribuzione dei Si-NCs che a delle distanze tra i *dots* non uniformi. La prima si risolve in un ampio spettro di assorbimento, il che risulta inappropriato per le subcelle di tutte le celle a tandem di silicio. La seconda, invece, impedisce un ottimale flusso della corrente e produce una corrente di messa a fuoco che deteriora il tempo di vita dello strato. Un più accurato processo di accrescimento è quello di depositare uno strato extra reticolato di SRD/DL (DL: strato di dielettrico). La dimensione dei Si-NCs è qui definita dallo spessore dello SRD che sta in mezzo agli strati di dielettrico. Questo metodo ha il vantaggio di avere una più stretta dimensione di distribuzione dei Si-NCs e di una controllata distanza tra i *dots*. Ma se il *superlattice* è teso allora la dimensione delle nano strutture non è ben controllata. Infatti, nei pozzi quantici di Si/SiO₂ è misurata rispettivamente una cristallinità di circa

il 5% e di circa il 25% per strati SRO di spessore di 2 nm e 5 nm. Questo è dovuto alla deformazione dell'interfaccia, la quale dipende rispetto la durata dei processi di *annealing* del multistrato e del substrato. La temperatura di *annealing* per la cristallizzazione dei Si-NCs aumenta con il diminuire della dimensione del Si-NC. [2]

III.4.2 Trasporto dei portatori

La conoscenza dell'esatto meccanismo del trasporto elettrico in celle basate sul Si-NC è fondamentale alla corretta progettazione della cella e per l'ottimizzazione delle sue prestazioni. Un'effettiva riduzione della mobilità dei portatori (rispetto a quella del bulk di silicio) è osservata poiché i Si-NCs sono incorporati in una matrice isolante. Il trasporto dei portatori in un materiale così composto è controllato dall'iniezione di portatori e dal *tunneling* tra i nano cristalli. In particolare, siccome la distribuzione geometrica dei Si-NCs è casuale, si può pensare che il movimento dei portatori avvenga attraverso percolazione. Un modo per migliorare l'effettiva mobilità dei portatori e la conduttività del composto di Si-NC:DL è quello di diminuire la distanza di interpunto tra Si-NCs adiacenti.

In figura 3.26 è mostrata una struttura iper reticolata (*superlattice*) di SRD/DL. Con il diminuire dello spessore del dielettrico, T_D , cambia il meccanismo di trasporto da un *tunneling* di un elevato campo elettrico di Fowler-Nordheim (F-N) ad un basso campo elettrico con *tunneling* diretto. Il *tunneling* diretto ha il vantaggio rispetto al *tunneling* di F-N di non danneggiare l'ossido e, così, di aumentare il tempo di vita del dispositivo.

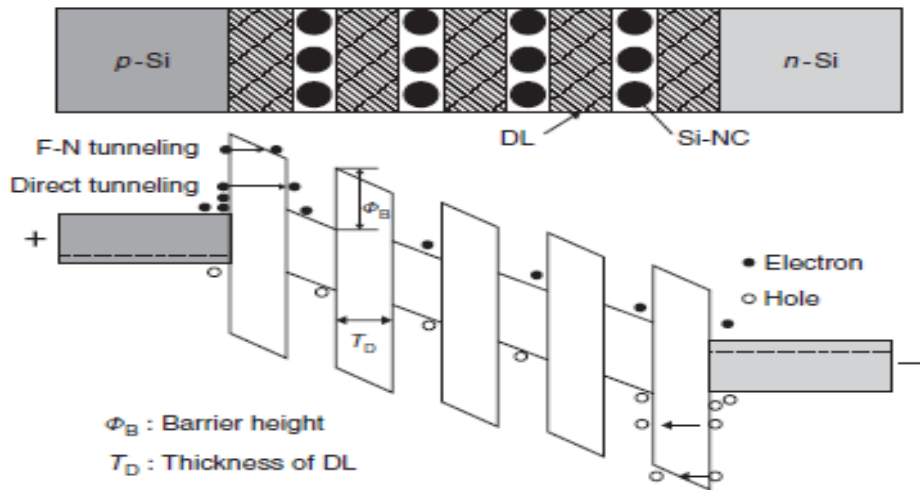


Figura 3.26: Schema della struttura trasversale del (superiore) Si-NC/DL superlattice e (inferiore) il suo diagramma di bandgap sotto polarizzazione diretta. [Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

Sperimentalmente, la corrente di un *superlattice* di SRD/DL può essere migliorata diminuendo lo spessore T_D . Come mostrato in figura 3.27 la corrente aumenta come lo spessore dello strato di SiO_2 decresce da 3 a 2 nm. Inoltre gli effetti di isteresi associati all'intrappolamento dell'elettrone e della lacuna nello strato SRO diventano meno importanti. Questo provoca l'insorgenza di un potenziale di *built-in* che si aggiunge alla polarizzazione esterna. Dal momento che il potenziale di *built-in* ha un segno differente che dipende dalla carica della particella intrappolata, l'isteresi si sviluppa.

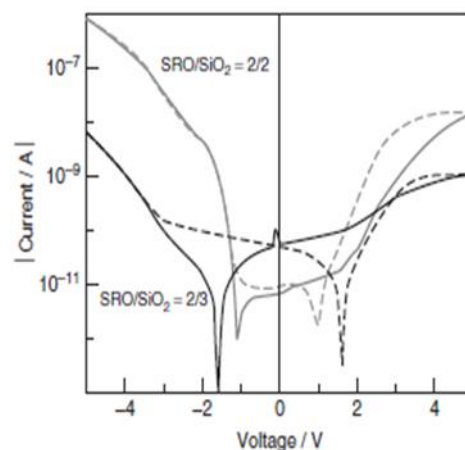


Figura 3.27: Curve I-V di differenti *superlattices* di SRO/ SiO_2 . Essi hanno lo stesso spessore dello strato SRO di 2 nm ma differente spessore dello strato barriera di SiO_2 : uno è di 2 nm e l'altro è di 3 nm. Hanno entrambi 5 periodi di bistrati SRO/ SiO_2 . Un trattamento di calore: il tempramento in fornace a 1150°C per 30 minuti in atmosfera

di azoto. Le linee solide sono le correnti come i dispositivi sono scansionati dalla tensione negativa a quella positiva e le linee tratteggiate sono le correnti quando i dispositivi sono scansionati dalla tensione positiva a quella negativa. [S. Prezioso, A. Anopchenko, Z. Gaburro, L. Pavesi, G. Pucker, L. Vanzetti, and P. Bellutti, "Electrical conduction and electroluminescence in nanocrystalline silicon-based light emitting devices," *Journal of Applied Physics* 104, 063103 (2008)].

Un'altra possibilità per migliorare il trasporto della carica è quella di usare una differente matrice di dielettrico per un dato valore di T_D , per esempio, per ridurre l'effettiva barriera di *tunneling*. La probabilità di *tunneling* è maggiormente dipendente dall'altezza della barriera (ΔE) tra il dielettrico ($E_C^{\text{Dielectric}}$) e il Si-NC ($E_C^{\text{Si-NC}}$), per esempio, $\Delta E = E_C^{\text{Dielectric}} - E_C^{\text{Si-NC}}$. In tal modo, sostituendo l' SiO_2 con il SiC e Si_3N_4 si ottiene una minore altezza delle barriere.

Le matrici di Si_3N_4 hanno un ulteriore vantaggio. È ben noto che la sovrapposizione delle funzioni d'onda può accrescere il *tunneling* tra adiacenti Si-NCs. La funzione d'onda di un elettrone confinato ad un punto sferico penetra nella matrice circostante, decadendo approssimativamente come $\exp(-r/L_d)$, dove r è la distanza dal centro del punto e L_d è la lunghezza di decadimento. L_d può essere definita (in unità di nm):

$$L_d = \frac{0.1952}{\sqrt{m^* \cdot \frac{\Delta E}{m_0}}}$$

dove m^*/m_0 è la massa effettiva dell'elettrone. I calcoli mostrano che Si_3N_4 e il SiC hanno L_d maggiore rispetto al SiO_2 . Pertanto, grandi correnti di *tunneling* sono possibili tra i Si-NCs in una matrice di SiC. Nuove geometrie dei dispositivi possono inoltre migliorare la conduttività, per esempio, cambiando la direzione del flusso di corrente (figura 3.28). Nella geometria dell'elettrodo laterale l'estrazione del portatore avviene parallelamente alle interfacce dei Si/ SiO_2 . È stato mostrato che lo schema di contatto laterale è in grado di fornire correnti di quattro ordini di grandezza maggiori rispetto ai contatti standard verticali dove il trasporto della carica è depresso da spesse barriere isolanti di SiO_2 . In un dispositivo di Si-NC, la corrente

laterale può essere maggiore di quella trasversale purché la distanza di interpunto laterale sia minore che T_D .

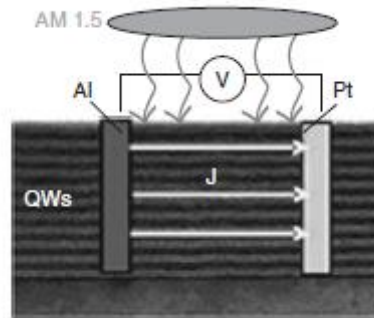


Figura 3.28: Misurazioni e schema di contatto (sezione trasversale) della struttura della cella Al/QW/Pt Schottky. [R. Rolver, B. Berghoff, D. L. Batzner, B. Spangenberg, and H. kurz, "Lateral Si/SiO₂ quantum well solar cells," *Applied Physics Letters* 92, 212108 (2008)]

Un'altra strada per migliorare la conduttività dei Si-NCs può essere quella del drogaggio, sebbene ci sia qualche dibattito riguardo la fattibilità del drogaggio dei Si-NCs. È stato osservato e spiegato un meccanismo di auto purificazione dei nano cristalli, attraverso il quale i nano cristalli espellono le impurità. I droganti sono segregati nel dielettrico invece di essere incorporati nel Si-NC e forniscono portatori liberi. Erwin [28] ha chiarito questo meccanismo, mostrando che l'efficienza del drogaggio è determinata da tre maggiori fattori: la morfologia della superficie, la forma dei nano cristalli e la presenza di un tensioattivo nella soluzione di crescita.

Sono stati riportati, dal 1996, alcuni risultati sperimentali riguardo al drogaggio nei Si-NCs incorporati in una matrice di SiO₂, dove la mobilità o la diffusione dei droganti è molto limitata, usando un *cospattering* al boro. Le misurazioni di Raman, l'assorbimento di luce infrarossa e la spettroscopia di risonanza dello spin elettronico hanno provato l'incorporazione dei droganti nei Si-NCs. Il drogaggio al boro dei Si-NCs risulta in una anomala dipendenza dalla temperatura della PL. Il picco della PL vira sul rosso al diminuire della temperatura, il che è attribuito al contributo degli eccitoni legati allo stato neutro del boro [29]. Il drogaggio al fosforo dei Si-Ncs fa diminuire i difetti della

superficie dei Si-NCs e così migliora l'intensità di PL. Anche il simultaneo drogaggio al boro e al fosforo dei Si-NCs aumenta l'intensità della PL e il picco della PL si sposta su di un'energia più bassa [30].

Recentemente è stata enfatizzata l'importanza del drogaggio per celle solari basate su nanostrutture di silicio riguardo la formazione della giunzione *p-n* e un aumento della conduttività. Il drogaggio al boro e al fosforo, infatti, aumenta la separazione di fase nello strato SRO e con ciò anche la cristallizzazione dei Si-NCs, mentre diminuisce la resistività del SRO, come mostrato in figura 3.29. [2]

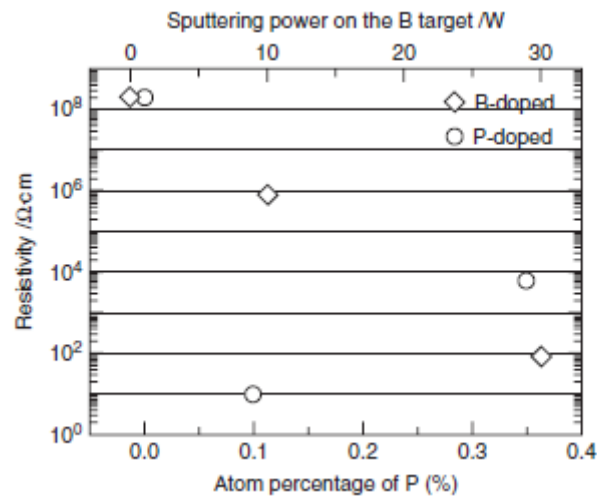


Figura 3.29: Dipendenza della resistività rispetto al livello di drogaggio dei Si-NCs. [Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

III.4.3 Assorbimento

Fondamentalmente ci sono due sfide riguardo all'assorbimento della luce dei Si-Ncs. Una è quella di migliorare il coefficiente di assorbimento dello strato SRD cercando transizioni dirette di *bandgap*. I Si-NCs con diametri più piccoli di 3 nm mostrano un maggior coefficiente d'assorbimento rispetto a quelli con diametri più grandi di 3 nm [31]. Questo è stato attribuito alla struttura amorfa del più piccolo Si-NC. Tuttavia, il problema principale è associato con lo spessore ottico generale che, a causa della limitata densità dei Si-NCs nel film in cui sono incorporati, può essere minore rispetto a quello del silicio. Questo è mostrato in figura 3.30, dove è evidente che solamente

in un insieme di dati il coefficiente di assorbimento è maggiore di quello del bulk di silicio. Un minore coefficiente di assorbimento implica che, per fare in modo che la luce sia assorbita in maniera efficiente, sono necessari spessi strati SRD. Per esempio, se i Si-NCs hanno un *bandgap* medio di 2 eV o un diametro di 2 nm, lo spessore dello strato SRD dovrebbe essere di 4 μm per assorbire il 90% dei fotoni con energia di 2 eV. Questo porterebbe ad un bistrato di SRD/DL con 2000 periodi, il che aumenterebbe definitivamente la complessità e la fabbricazione del costo della cella.

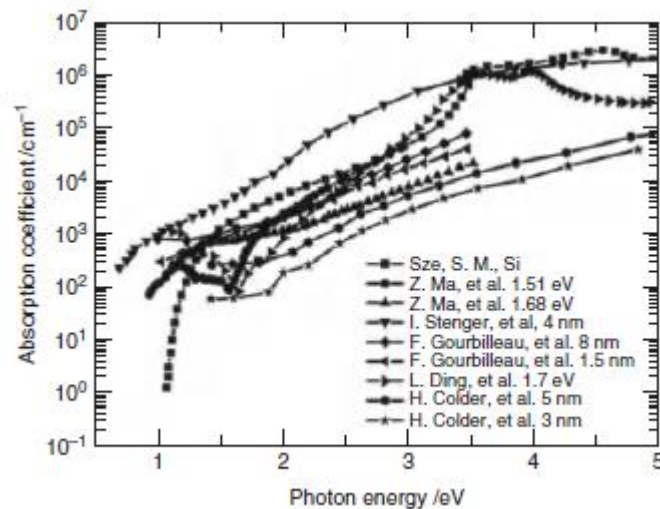


Figura 3.30: Coefficiente di assorbimento dei Si-NCs contenuti in strati di SRO e bulk di silicio. [Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy]

Un modo per incrementare l'assorbimento della luce dei Si-NCs è di usare strutture plasmoniche, che potrebbero offrire almeno tre vie di aumento per l'assorbimento della luce dei film sottili [32]:

- 1- Nanoparticelle metalliche possono essere usate come *sub-lunghezze di onde* di elementi di *scattering* per associare ed intrappolare la luce del sole in un film sottile assorbente a semiconduttore;
- 2- Nanoparticelle metalliche possono essere usate come antenne di *sub-lunghezza d'onda* in cui il vicino campo plasmonico è associato al semiconduttore, incrementando la propria sezione trasversale di assorbimento effettivo;

3- Un corrugato film metallico sul retro della superficie di un sottile strato assorbente fotovoltaico può associare la luce del sole in modalità di polaritoni plasmonici di superficie (SPPs) mantenuti dalla interfaccia metallo/semiconduttore.

Un metodo comunemente usato per formare lo strato plasmonico è quello di depositare un film metallo-particella sulla cima della cella solare. Diversi studi relazionano su vari parametri di deposizione, come la grandezza della metal-particella e il tipo di metallo.

Beck [33] ha trovato che l'assorbimento della luce e l'efficienza quantica esterna di una cella solare può essere incrementata, rispettivamente, di un fattore 5 e 2.3 a lunghezza d'onda di 1100 nm dai plasmoni di superficie localizzati in arrays di nano particelle di Ag depositate sulla superficie della cella solare. I calcoli teorici mostrano anche l'importanza dello *scattering* della luce dovuto a nanostrutture di metallo che permette di ottenere un miglioramento nell'assorbimento della luce. Pala [34] ha stilato un rapporto sperimentale sui miglioramenti di assorbimento della banda larga in una cella solare a film sottile dovuti a nanostrutture metalliche. La struttura trasversale del dispositivo è mostrata nell'inserito superiore di figura 3.31 (a). Un sottile strato di Si è intervallato tra due strati di SiO₂. Un insieme periodico di strisce di Ag è depositato sulla cima del dispositivo. In figura 3.31 (a) si osserva l'aumento medio dello spettro I_{sc} dovuto all'aumentato assorbimento di luce, in cui può essere riconosciuta la presenza di una modalità di accoppiamento magnetica trasversa (TM) e trasversa elettrica (TE) così come si riconosce la risonanza plasmonica di superficie di strisce di Ag. L'inserito inferiore di figura 3.31(a) mostra la dipendenza dell' I_{sc} normalizzata su periodi differenti. Si osserva un aumento massimo del 43%. I risultati della simulazione, si vedano le figure 3.31(b) e 3.31(c), dimostrano chiaramente che questo dispositivo può trarre vantaggio sia dalla polarizzazione del campo dovuta ai plasmoni di superficie di risonanza e dall'effettivo accoppiamento alle modalità di guida d'onda sostenute

dal film sottile di silicio. È stato realizzato recentemente un assorbimento onnidirezionale della luce in un film d'oro nanostrutturato.

Un'altra sfida per l'assorbimento della luce dei Si-NCs è quella di guidare il loro assorbimento in modo tale che assorbano in maniera efficiente solo i fotoni con energia maggiore rispetto al *bandgap* del Si-NC e che siano trasparenti ai fotoni di energia minore. Per aumentare l'assorbimento della luce dello strato SRO, lo spessore dello strato SRO deve essere incrementato. Tuttavia lo strato SRO assorbe ancora fotoni con lunghezza d'onda inferiore a 553 nm (circa $2E_g^{\text{Si}}$), come mostrato in figura 3.25. [2]

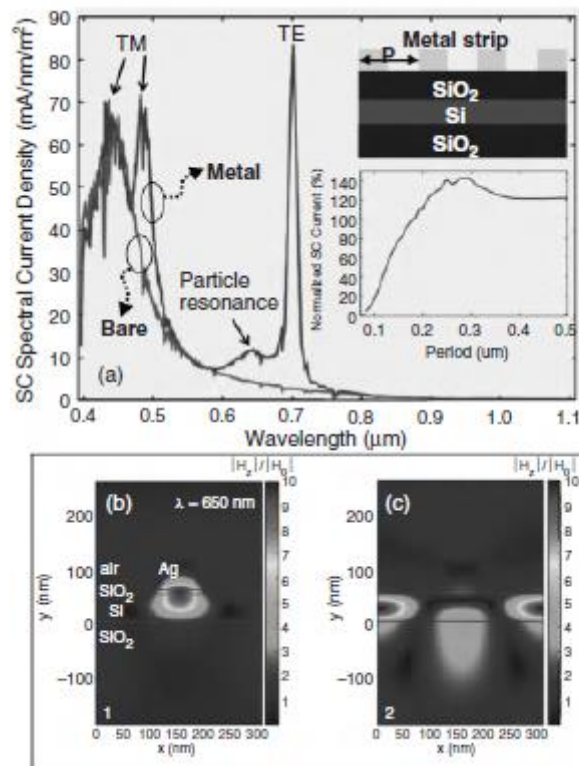


Figura 3.31: (a) Densità spettrale per la struttura a cella aumentata dai plasmoni (inserto superiore, periodo (P) è di 295 nm); inserto inferiore: l'aumento nell'integrata (I_{sc} totale) come funzione di P dell'insieme delle strisce di Ag. I risultati della simulazione mostrano gli effetti di un importante campo vicino nella concentrazione della luce (b), lunghezza d'onda in arrivo di 650 nm) o dell'eccitazione delle modalità di guida d'onda da strisce di Ag ((c) $\lambda=505$ nm). [Ragip A. Pala, Justin White, Edward Barnard, John Liu, and Mark L. Brongersma, "Design of plasmonic thin-film solar cells with broadband absorption enhancements," *Advanced Materials* **21**, 3504–3509 (2009)]

III.4.4 Vincoli tecnologici

La produzione fotovoltaica ha le proprie radici nella sofisticata produzione tecnologica di semiconduttori e la maggior parte della produzione di film sottili per l'uso fotovoltaico trova origine nella fabbricazione di display a cristalli liquidi. La conformità della fabbricazione è una necessità per il successo di ogni nuovo dispositivo fotovoltaico. Ci sono fondamentalmente cinque passi dalla scoperta di un nuovo fenomeno fisico alla produzione di massa di un prodotto: la scoperta del nuovo fenomeno, l'analisi e il test di un dispositivo funzionante basato sul nuovo fenomeno, lo sviluppo di un processo di fabbricazione, la fabbricazione di un impianto pilota ed infine la produzione di massa. Finora, la maggior parte delle celle solari di terza generazione nelle quali i Si-NCs svolgono un ruolo chiave sono ancora nei primi due stadi. Per esempio, la MEG è stata trovata in vari composti di semiconduttori e nei Si-NCs. Ma sono ancora necessari ricerche di base e avanzamenti tecnologici per usare questo fenomeno fotovoltaico in un pratico dispositivo.

Da un punto di vista di fabbricazione, i Si-NCs incorporati in un mezzo dielettrico sono uno dei candidati favoriti. Questo tipo di dispositivo nanostrutturato potrebbe essere fabbricato adottando vapori di sostanze chimiche di deposizione (CVD), che consiste in un'installazione commerciale per un'ampia area di 5.7 m² di celle solari a film sottile di silicio amorfo. Uno dei colli di bottiglia nella fabbricazione di questo tipo di materiale risiede nella relativamente alta temperatura di *annealing* richiesta, la quale si assesta a circa 1100°C per promuovere il processo di separazione di fase dalla matrice.

Bibliografia:

- [1] EPIA Global Market Outlook for photovoltaics 2014-2018
- [2] *Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications* -SERGIO PIZZINI - Department of Materials Science, University of Milano-Bicocca, Milan, Italy
- [3] David Ginley, Martin A.Green, Reubens Collins – *Solar Energy Conversion Toward 1 Terawatt –Mrs Bulletin*, April 2008
- [4] Martin A. Green, “Third generation photovoltaics: ultra-high conversion efficiency at low cost,” *Progress in photovoltaics: research and applications* 9, 123 – 135 (2001)
- [5] Martin A. Green, “Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond,” *Physica E* 14, 65 – 70 (2002)
- [6] Martin A. Green and Mar, *Third Generation photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*, (Springer, Berlin, Germany, 2003)
- [7] Mark W. Wanlass. *Monolithic tandem solar cell*. [5019177]. 1991. US. Patent.
- [8] A De Vos, “Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells,” *Journal of Applied Physics* 53, 839 – 846 (1980).
- [9] Wolfgang Guter, Jan Schone, Simon P. Philipps, Marc Steiner, Gerald Siefer, Alexander Wekkeli, Elke Welser, Eduard Oliva, Andreas W. Bett, and Frank Dim- roth, “Current-matched triple-junction solar cell reaching 41.1% conversion efficiency under concentrated sunlight,” *Applied Physics Letters* 94, 223504 (2009)
- [10] Robert T. Ross and Arthur J. Nozik, “Efficiency of hot-carrier solar energy converters,” *Journal of Applied Physics* 53, 3813 – 3818 (1982).
- [11] T. Trupke, M. A. Green, and P. Würfel, “Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons,” *Journal of Applied Physics* 92, 1668 – 1674 (2002).
- [12] T. Trupke, M. A. Green, and P. Würfel, “Improving solar cell efficiencies by upconversion of sub-band-gap light,” *Journal of Applied Physics* 92, 4117 – 4122 (2002).
- [13] Antonio Luque and Antonio Marti, “A metallic intermediate band high efficiency solar cell,” *Progress in photovoltaics: research and applications* 9, 73 – 86 (2001).
- [14] A. Shabaev, Al.L. Efros, and A. J. Nozik, “Multiexciton generation by a single photon in nanocrystals,” *Nano Letters* 6, 2856 – 2863 (2006).
- [15] Matthew C. Beard, Kelly P. Knutse, Pingrong Yu, Joseph M. Luther, Yi-Fan Lai, Wyatt K. Metzger, Randy J. Ellingson, and Arthur J. Nozik, “Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals,” *Nano Letters* 7, 2506 – 2512 (2007)
- [16] O. Bisi, Stefano Ossicini, and L. Pavesi, “Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics,” *Surface Science Reports* 38, 1 – 126 (2000).
- [17] V. V. Kislyuk and O. P. Dimitriev, “Nanorods and nanotubes for solar cells,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8, 131 – 148 (2008).
- [18] T. Shimizu-Iwayama, N. Kurumado, D. E. Hole, and P. D. Townsend, “Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation,” *Journal of Applied Physics* 83, 6018 – 6022 (1998).
- [19] D. J. Lockwood, G. C. Aers, L. B. Allard, B. Bryskiewicz, S. Charbonneau, D. C. Houghton, J. P. McCaffrey, and A. Wang, “Optical properties of porous silicon,” *Canadian Journal of Physics* 70, 1184 – 1193 (1992).
- [20] Eun-Chel Cho, Young-Hyun Cho, T. Trupke, R. Corkish, G. Conibeer, and M. A. Green. *Silicon nanostructures for all-silicon tandem solar cells*. 235 – 238. 2004. Paris. *Proceedings 19th European Solar Energy and Exhibition Conference*
- [21] Eun-Chel Cho, Sangwook Park, Xiaojing Hao, Dengyuan Song, Gavin Conibeer, Sang-Cheol Park, and Martin A. Green, “Silicon quantum dot/crystalline silicon solar cells,” *Nanotechnology* 19, 245201 (2008).
- [22] Chu-Wei Jiang, Eun-Chel Cho, G. Conibeer, and M. A. Green. *Silicon quantum dots: application for energy selective contacts to hot carrier cells*. 80 – 83. 2004. Paris. *19th European Solar Energy and Exhibition Conference*.
- [23] S. M. Hossain, A. Anopchenko, S. Prezioso, L. Ferraioli, L. Pavesi, G. Pucker, P. Bellutti, S. Binetti, and M. Acciarri, “Subband gap photoresponse of nanocrystalline silicon in a metal-oxide-semiconductor device,” *Journal of Applied Physics* 104, 074917 (2008).

- [24] Aleksei Anopchenko, Nicola Daldosso, Daniel Navarro-Urrios Romain Guider, Alessandro Pitanti, Rita Spano, Zhizhong Yuan, and Lorenzo Pavesi, "Photonics application of silicon nanocrystals," *Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications*, Lorenzo Pavesi and Rasit Turan, eds., (WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2010), 445 – 486.
- [25] S. Prezioso, S. M. Hossain, A. Anopchenko, L. Pavesi, M. Wang, G. Pucker, and P. Bellutti, "Superlinear photovoltaic effect in Si nanocrystals based metal- insulator-semiconductor devices," *Applied Physics Letters* 94, 062108 (2009).
- [26] W. G. J. H. van Sark, A. Meijerink, R. E. I. Schropp, J. A. M. van Roosmalen, and E. H. Lysen, "Enhancing solar cell efficiency by using spectral converters," *Solar Energy Materials and Solar Cells* 87, 395 – 409 (2005).
- [27] J. De la Torre, G. Bremond, M. Lemiti, G. Guillot, P. Mur, and N. Buffet, "Using silicon nanostructures for the improvement of silicon solar cells' efficiency," *Thin Solid Films* 511-512, 163 – 166 (2006).
- [28] Steven C. Erwin, Lijun Zu, Michael I. Hafter, Alexander L. Efros, Thomas A. Kennedy, and David J. Norris, "Doping semiconductor nanocrystals," *Nature* 436, 94 (2005).
- [29] Minoru Fujii, Shinji Hayashi, and Keiichi Yamamoto, "Photoluminescence from B-doped Si nanocrystals," *Journal of Applied Physics* 83, 7953 – 7957 (1998).
- [30] Minoru Fujii, Yasuhiro Yamaguchi, Yuji Takase, Keiichi Ninomiya, and Shinji Hayashi, "Control of photoluminescence properties of Si nanocrystals by simultaneously doping n- and p-type impurities," *Applied Physics Letters* 85, 1158 – 1160 (2004).
- [31] F. Gourbilleau, C. TERNON, D. Maestre, O. Palais, and C. Dufour, "Silicon-rich SiO₂/SiO₂ multilayers: A promising material for the third generation of solar cell," *Journal of Applied Physics* 106, 013501 (2009).
- [32] H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices," *Nature Materials* 9, 205 – 213 (2010).
- [33] F. J. Beck, A. Polman, and K. R. Catchpole, "Tunable light trapping for solar cells using localized surface plasmons," *Journal of Applied Physics* 105, 114310 (2009).
- [34] Ragip A. Pala, Justin White, Edward Barnard, John Liu, and Mark L. Brongersma, "Design of plasmonic thin-film solar cells with broadband absorption enhancements," *Advanced Materials* 21, 3504 – 3509 (2009).

CAPITOLO IV

CONCLUSIONI

Dopo aver analizzato i vari tipi di celle solari disponibili si può dire che, senza ombra di dubbio, il futuro del fotovoltaico appartiene alle celle di terza generazione. Infatti l'economicità della produzione e dei materiali del fotovoltaico di terza generazione lo candidano come principale tecnologia fotovoltaica del futuro. La prima generazione (silicio cristallino) del fotovoltaico, troppo costosa sebbene abbia grandi efficienze, è destinata ad essere rimpiazzata dalle celle a film sottile, infatti alcune celle costruite con materiali quali il CIGS hanno ormai raggiunto l'efficienza delle celle al silicio policristallino. Tuttavia fintanto che non si raggiungeranno efficienze elevate come quelle ottenute mediante celle al silicio cristallino difficilmente si potrà rimpiazzare in maniera completa il suo utilizzo. Purtroppo però la ricerca sui materiali semiconduttori per le celle a film sottile ha ormai quasi raggiunto il massimo livello: l'ottimizzazione di queste celle riguarda solo lo sviluppo di nuove tecniche di deposizione sempre più economiche e che rendano le celle più stabili. Come mostra la tabella delle efficienze della NREL [1] in figura 4.1, gli sviluppi più recenti delle celle a film sottile (in verde) riguardano solo il silicio amorfo, e comunque l'andamento di crescita delle efficienze dei film sottili è solo di qualche decimo di percentuale negli ultimi anni. Invece si nota il rapido incremento dell'efficienza delle celle fotovoltaiche cosiddette di terza generazione negli ultimi tre anni. Con l'avvento delle nanotecnologie e con gli sviluppi nell'ingegneria molecolare, verranno create sempre più molecole e polimeri che saranno fondamentali per le celle di terza generazione. Però il fotovoltaico di terza generazione è

ancora una tecnologia giovane e siamo ben lontani da una sua diffusione su larga scala: l'efficienza è ancora troppo bassa. Ma la ricerca in questo campo è molto viva e molte aziende e università puntano sullo sviluppo del fotovoltaico di terza generazione, chi sulle celle *dye-sensitized*, chi su quelle completamente organiche e chi sui *quantum dots* e SI-NCs.

La motivazione per cui le celle solari di terza generazione saranno molto efficienti e competitive risiede sul fatto che hanno l'obiettivo di usare efficientemente tutto l'intero spettro dell'illuminazione solare attraverso molti approcci che sono basati su differenti meccanismi. Sono stati utilizzati differenti materiali chiavi e strutture per costruire tali dispositivi. I Si-NCs sono stati applicati con successo in tutte le celle solari a tandem al silicio, nelle celle solari *hot-carrier*, nelle celle solari a banda intermedia, in celle MCG e in celle PL di *downshifter*. Sebbene la maggior parte delle applicazioni dei Si-NCs hanno mostrato, in applicazioni sperimentali preliminari, solo limitati miglioramenti di conversione dell'efficienza, molte strategie di ottimizzazione rimangono ancora da essere investigate, come per esempio il controllo della dimensione dei Si-NCs ed il loro assorbimento della luce.

Intanto che continua la ricerca sul fotovoltaico di terza generazione, alcune tecnologie di seconda generazione sono mature per essere diffuse su larga scala. Si tratta soprattutto delle celle basate sul CIGS: il basso costo dei materiali facilmente reperibili e i bassi costi di produzione permettono a questo materiale d'essere ottimale soprattutto per gli impianti domestici.

Infatti i ricercatori ZSW (Zentrum für Sonnenenergie-und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg di Stoccarda) hanno migliorato l'efficienza delle celle solari a film sottile CIGS (Copper Indium Gallium (di)Selenide, seleniuro di rame indio gallio), portandola fino al 21,7%. Si tratta di un valore record che, per la prima volta, supera l'efficienza

delle celle presenti già sul mercato, dominato dai prodotti a base di silicio cristallino.

I nuovi risultati ottenuti dai tecnici del Baden-Württemberg potrebbero permettere di ridurre ulteriormente il costo dell'energia solare in un futuro non troppo remoto. La cella solare da record ha una superficie di 0,5 centimetri quadrati (una dimensione usuale per le celle sperimentali) e il suo rivestimento è stato prodotto in laboratorio utilizzando la tecnica dell'evaporazione simultanea, che in linea di principio può essere applicato anche processi produttivi industriali. [2]

Ad oggi si sono raggiunti questi valori di efficienza:

44.7% per celle a multigiunzione con 4 o più giunzioni a concentratore;

38.8% per celle a multigiunzione con 4 giunzioni a non concentratore;

37.9% per celle a multigiunzione con 3 giunzioni a non concentratore;

27.6% per celle al silicio monocristallino a concentratore;

25.0% per celle al silicio monocristallino a non concentratore;

21.7% per celle CIGS studiate presso lo ZSW;

21.2% per celle a film sottile di silicio;

21.0% per celle a CdTe;

13.4% per celle a silicio amorfo;

8.6% per celle di terza generazione a *quantum dots*. [1]

Best Research-Cell Efficiencies

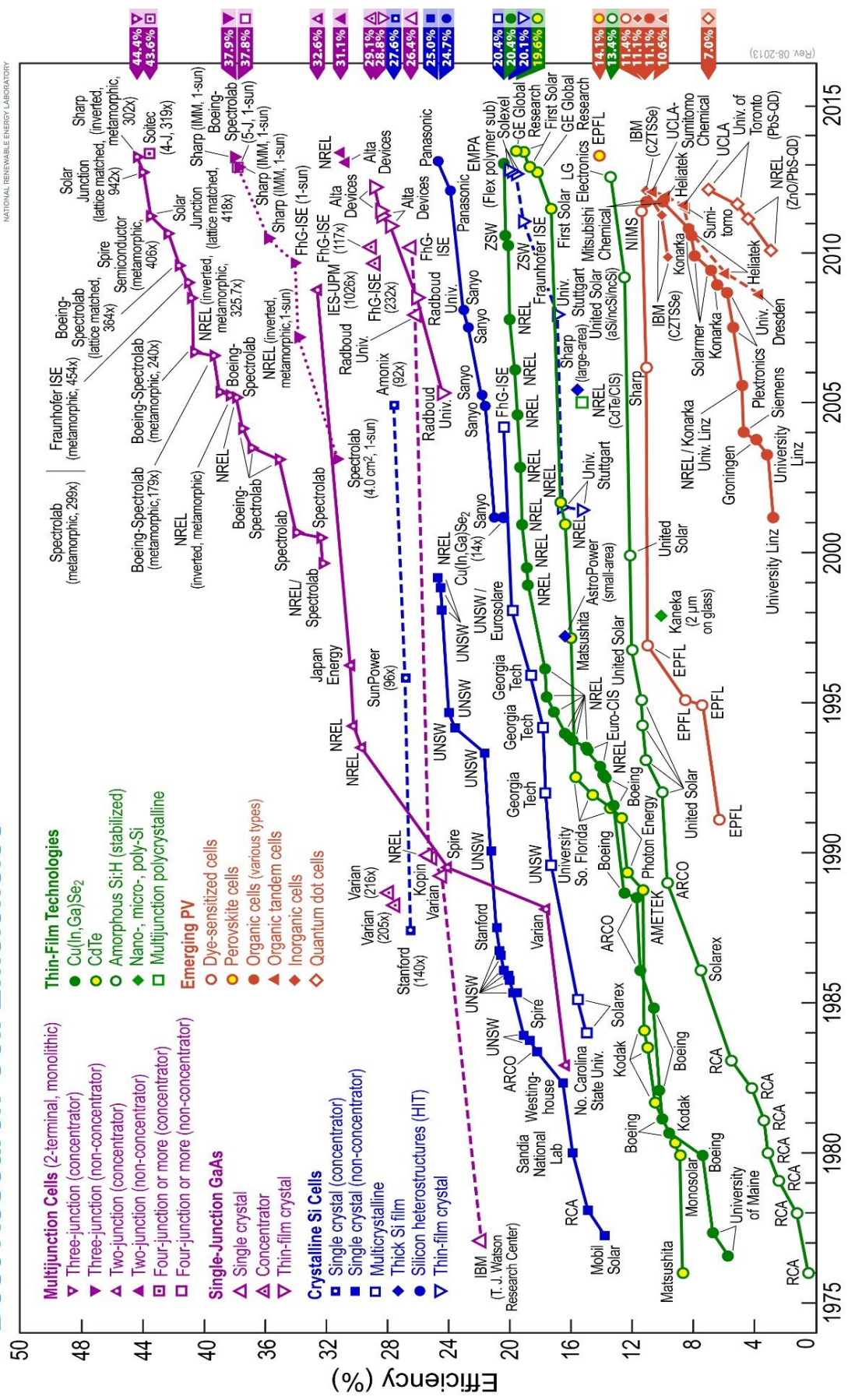


Figura 4.1: Schema delle efficienze delle celle solari attuali (2014)[www.nrel.gov]

Bibliografia:

[1] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg

[2] <http://www.greenstyle.it/celle-solari-a-film-sottile-efficienza-record/58548.html>