

Università degli Studi di Ferrara

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Fisica e Astrofisica



*Studio dell'efficienza di conversione di celle solari a singola  
giunzione ed applicazione a sistemi fotovoltaici a  
concentrazione di tipo dicroico*

*Laureando:*

GABRIELE CALABRESE

*Relatore:*

Dott. ANTONIO PARRETTA

Anno Accademico 2007/2008

## **Indice:**

- *Glossario, pag.3;*
- *Premessa, pag.5;*
- *Introduzione, pag.5;*
- *1. Caratteristiche principali dei semiconduttori, pag.7;*
- *2. Caratteristiche della luce solare, pag.20;*
- *3. Introduzione alla teoria delle celle solari: generazione ricombinazione ed equazioni dei dispositivi fisici, pag.24;*
- *4. La giunzione p-n, pag.37;*
- *5. Efficienza di una cella solare piana a concentrazione, pag.50;*
- *6. Dipendenza dell'efficienza dalla temperatura e dalla struttura della cella, pag.54;*
- *7. Limiti termodinamici dell'efficienza di conversione di celle solari a singola giunzione, pag.61;*
- *8. Strategie per il superamento dei limiti termodinamici di efficienza di una cella solare a singola giunzione: fotovoltaico di III generazione, pag.71;*
- *9. Concentrazione solare, pag.87;*
- *10. Modellazione di sistemi fotovoltaici con splittamento spettrale, pag.89;*
- *Conclusioni, pag.116;*
- *Bibliografia, pag.117;*
- *Ringraziamenti, pag.118.*

## Glossario

- ~  $E_g$  : ampiezza della banda proibita compresa tra la banda di valenza e quella di conduzione;
- ~  $E_F$  : energia di Fermi;
- ~  $n_i$  : concentrazione intrinseca di un semiconduttore =  $1.5 \cdot 10^{16} m^{-3}$ ;
- ~  $p$  : concentrazione di lacune in banda di valenza;
- ~  $n$  : concentrazione di elettroni in banda di conduzione;
- ~  $N_C$  : effettiva densità degli stati nella banda di conduzione;
- ~  $N_V$  : effettiva densità degli stati nella banda di valenza;
- ~  $N_A$  : concentrazione di accettori;
- ~  $N_A^+$  : concentrazione di accettori ionizzati;
- ~  $N_D$  : concentrazione di donori;
- ~  $N_D^+$  : concentrazione di donori ionizzati;
- ~  $m_0$  : massa elettronica a riposo;
- ~  $m_e^*$  : massa efficace dell'elettrone nel reticolo cristallino;
- ~  $m_h^*$  : massa efficace della lacuna nel reticolo cristallino;
- ~  $E_C$  : energia del limite inferiore della banda di conduzione;
- ~  $E_V$  : energia del limite superiore della banda di valenza;
- ~  $N(E)$  : numero di stati permessi per unità di energia e di volume;
- ~  $\mu_e$  : mobilità degli elettroni;
- ~  $\mu_h$  : mobilità delle lacune;
- ~  $\alpha$  : coefficiente di assorbimento;
- ~  $\rho$  : resistività elettrica, densità da carica;
- ~  $\sigma$  : conduttività elettrica;
- ~  $c$  : velocità della luce nel vuoto;
- ~  $\xi$  intensità del campo elettrico;
- ~  $D_e$  : coefficiente di diffusione degli elettroni
- ~  $D_h$  : coefficiente di diffusione delle lacune
- ~  $\lambda$  : lunghezza d'onda;
- ~  $\eta$  : efficienza
- ~  $\tau$  : tempo di rilassamento
- ~  $L_e$  : lunghezza di diffusione degli elettroni;
- ~  $L_h$  : lunghezza di diffusione delle lacune;
- ~  $\hat{k}$  : coefficiente di estinzione;
- ~  $\hat{n}$  : indice di rifrazione;
- ~  $E_C$  : energia del limite inferiore della banda di conduzione;
- ~  $E_V$  : energia del limite superiore della banda di valenza;
- ~  $G$  : tasso di generazione coppia elettrone-lacuna;
- ~  $U$  : tasso di ricombinazione coppia elettrone-lacuna;
- ~  $I$  : corrente;

- ~  $I_0$  : corrente di buio;
- ~  $I_L$  : corrente foto generata;
- ~  $I_{sc}$  : corrente a circuito aperto;
- ~  $J$  : densità di corrente;
- ~  $J_e$  : densità di corrente degli elettroni;
- ~  $J_h$  : densità di corrente delle lacune;
- ~  $n_{n0}$  : concentrazione all'equilibrio termico di elettroni  
in un semiconduttore drogato n;
- ~  $n_{p0}$  : concentrazione all'equilibrio termico di elettroni  
in un semiconduttore drogato p;
- ~  $p_{n0}$  : concentrazione all'equilibrio termico di buche  
in un semiconduttore drogato n;
- ~  $p_{p0}$  : concentrazione all'equilibrio termico di buche  
in un semiconduttore drogato p;
- ~  $R$  : resistenza;
- ~  $V$  : tensione;
- ~  $V_{oc}$  : tensione a circuito aperto;
- ~  $n$  : fattore di qualità del diodo

## **Premessa**

Il sole è da sempre al centro della vita dell'uomo, fornendone i ritmi e permettendo la vita stessa.

Esso, inteso come fonte gratuita, pulita e inesauribile di energia, può anche essere utilizzato per la produzione di corrente elettrica, indispensabile elemento della società attuale.

Nonostante l'efficienza piuttosto bassa, il modo più conveniente per trasformare l'energia solare in corrente elettrica è rappresentato dalle celle solari, che utilizzano l'effetto fotovoltaico per convertire l'energia dei fotoni solari. Diverse tecniche sono state messe a punto per innalzare tale efficienza e gli studi più recenti hanno condotto al fotovoltaico di terza generazione, i cui principi e le cui tecniche principali saranno discussi nei capitoli finali di questa tesi dopo una breve teoria sulle celle solari.

## **Introduzione**

L'effetto fotovoltaico rappresenta una sottocategoria dell'effetto fotoelettrico, che corrisponde all'emissione di elettroni da una superficie, solitamente metallica, quando questa viene colpita da radiazione elettromagnetica. L'effetto fotovoltaico, invece, si realizza quando un elettrone che giace nella banda di valenza di un materiale, generalmente un semiconduttore, passa nella banda di conduzione a causa dell'assorbimento di un fotone sufficientemente energetico incidente sul materiale.

L'effetto fotovoltaico, noto fin dal 1839, trova il suo fondamento nell'esperienza del fisico francese Edmond Becquerel (1820-1891) che alla giovane età di diciannove anni presentò all'Accademia delle Scienze di Parigi la sua "Memoria sugli effetti elettrici prodotti sotto l'influenza dei raggi solari". La scoperta di tal effetto avvenne casualmente, mentre Becquerel eseguiva delle esperienze su una cella elettrolitica, in cui erano immersi due elettrodi di platino. Nel 1870 l'effetto fotovoltaico fu studiato in solido sul selenio da Heinrich Hertz, e nel 1876, da Smith, Adam e Day, i quali conclusero che tali celle erano in grado di convertire la luce in elettricità con un'efficienza compresa tra l'1% e il 2%. Contemporaneamente il selenio fu utilizzato nel campo della fotografia e nei dispositivi per le misurazioni.

L'idea di utilizzare l'effetto fotovoltaico come forma di fonte energetica, non poté essere sviluppata fino a quando non si presentò l'occasione di operare con materiali diversi dal selenio, il cui

rendimento fosse migliore. Dopo molti lavori teorici e sperimentali la prima cella solare commerciale fu prodotta presso i laboratori Bell nel 1954 da un gruppo di lavoro guidato da Person, Fuller e Chapin, che realizzarono una giunzione su un monocristallo di silicio producendo in tal modo il capostipite delle moderne celle fotovoltaiche. Si trattava però di un dispositivo il cui costo elevato ne restrinse l'impiego quasi esclusivamente nel campo aerospaziale.

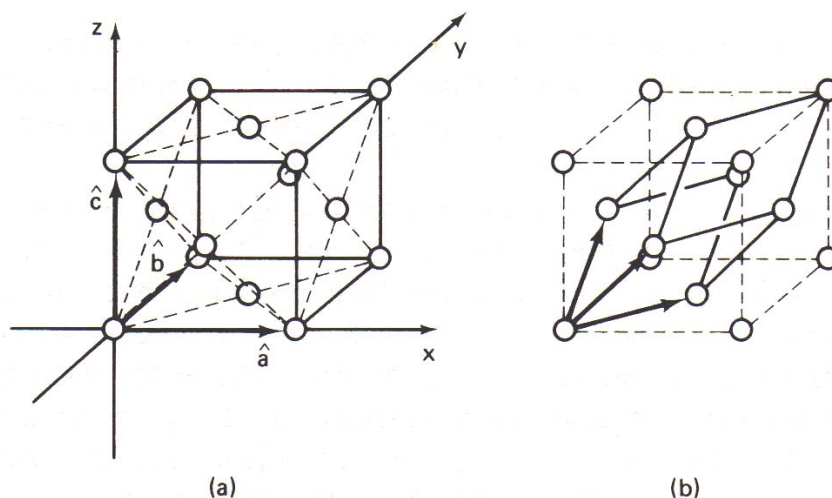
Negli anni seguenti la maggior parte degli studi fu dedicata a migliorare la resistenza delle celle alle condizioni ambientali che caratterizzano lo spazio interplanetario e solo verso la metà degli anni settanta s'iniziò a portare avanti anche le ricerche dedicate alle celle per utilizzazioni terrestri.

Dovendo passare dalle tecnologie spaziali sperimentali alla produzione di massa per pannelli terrestri si tentò subito di operare nel senso della riduzione dei costi di produzione. In questo senso si modificarono i processi di produzione, realizzando celle di più ampia sezione e sviluppando procedimenti per il taglio che causassero minori sprechi di materiale. In seguito altri tentativi volti a ridurre il costo hanno condotto allo studio di nuovi materiali in particolare, il silicio policristallino ed il silicio amorfo. Di recente applicazione sono i sistemi ottici per concentrare la radiazione solare su celle d'area ridotta, per limitare l'impiego di materiale attivo e la realizzazione di celle multigiunzione. L'attuale frontiera del solare sembra essere un nuovo polimero, sperimentato all'università della California, in grado di generare energia elettrica con la stessa efficienza di un pannello solare ma a costi notevolmente più bassi ed aggiungendo la flessibilità della plastica tra i suoi vantaggi. Sicuramente il fotovoltaico non è ancora competitivo per quanto riguarda la produzione di energia elettrica su grande scala, ma grazie alla riduzione dei costi, per merito della ricerca, ed al migliore rendimento degli odierni moduli fotovoltaici, la conversione diretta dell'energia solare si presta estremamente attraente come fonte non tradizionale di energia elettrica.

# 1. Caratteristiche principali dei semiconduttori

La stragrande maggioranza dei dispositivi fotovoltaici utilizza, per il loro funzionamento, le proprietà dei cristalli semiconduttori. E' quindi utile studiare la struttura di tali materiali per meglio comprendere il funzionamento delle celle solari.

All'interno di un cristallo semiconduttore ideale gli atomi si distribuiscono in maniera ordinata e periodica; ciò significa che in essi è possibile individuare un'unità base, composta da un numero ristretto e ben determinato di atomi, che, se ripetuta nel volume ad essa circostante, permette di ricostruire l'intero cristallo. A tale unità si dà il nome di cella primitiva. Tali celle contengono tutte le informazioni per ricostruire la locazione degli atomi nel cristallo, ma possono avere forme particolari. È preferibile quindi considerare celle di maggior volume, chiamate celle unitarie, le quali oltre a contenere tutte le informazioni necessarie della struttura cristallina hanno anche forma regolare. L'orientazione dei piani all'interno del cristallo è individuata attraverso gli indici di Miller.



**Figura 1.1** Esempio di cella unitaria (a) e cella primitiva (b) per un reticolo cubico a facce centrate.

Tale orientazione è data dalla direzione di un vettore unitario ortogonale al piano in questione; la costruzione di tale vettore nello spazio si ottiene utilizzando i vettori  $a$ ,  $b$ ,  $c$  della cella unitaria come base di un sistema di coordinate. La generica direzione sarà allora espressa nella forma  $h\hat{a}+k\hat{b}+l\hat{c}$ , ed il piano corrispondente individuato dalla tema di indici  $(h\ k\ l)$ .

In un atomo isolato i livelli energetici degli elettroni orbitanti attorno al nucleo sono discreti, ma quando più atomi si aggregano nella formazione di un cristallo la distribuzione energetica discreta si trasforma in una struttura energetica a bande. Tale fenomeno è determinato dall'interazione tra gli elettroni dei diversi atomi, mentre la separazione e la dimensione delle bande dipendono dalla distanza caratteristica tra i nuclei nel cristallo.

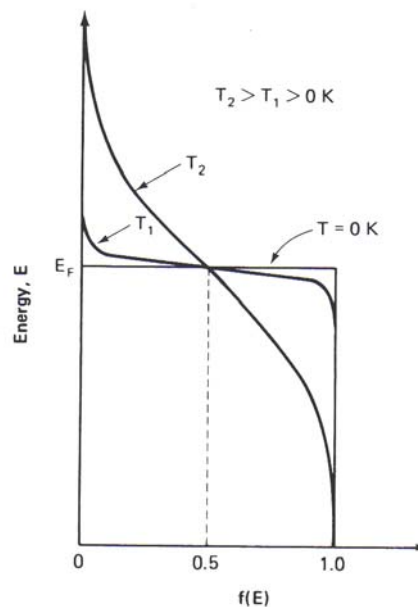
A basse temperature, gli elettroni tendono ad occupare i livelli energetici minori, tuttavia in base al principio di esclusione di Pauli ogni livello energetico può essere occupato al massimo da due elettroni, aventi spin opposto.

Di conseguenza gli elettroni tendono ad occupare sempre i livelli energetici più bassi purché questi siano liberi. Il livello energetico più alto, nel quale si dispone l'ultimo elettrone (o l'ultima coppia di elettroni) viene detto livello di Fermi.

Quando la temperatura cresce, l'agitazione termica fornisce agli elettroni energia sufficiente per poter passare ai livelli energetici superiori. Ad ogni temperatura  $T$ , la probabilità che un elettrone possa occupare un livello energetico superiore a quello di Fermi è descritta dalla statistica di Fermi-Dirac la cui funzione di distribuzione è data da:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{kT}} + 1} \quad (1.1)$$

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



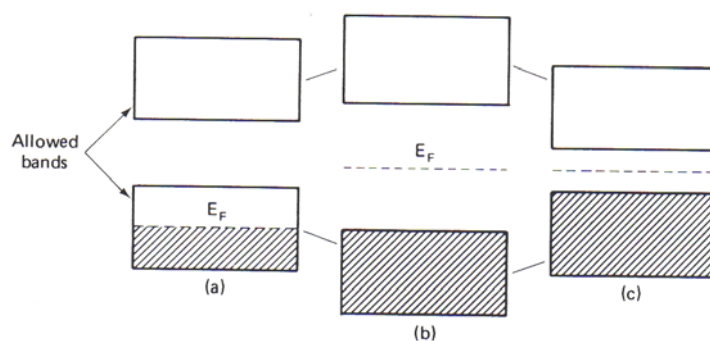
**Figura 1.2** Distribuzione di Fermi-Dirac a diverse temperature: maggiore è la temperatura e maggiore è la probabilità di occupazione per stati aventi energia maggiore a quella di Fermi.



Per temperature prossime allo zero assoluto la probabilità di trovare elettroni con energia superiore a quella di Fermi è quasi nulla e nel limite ideale di  $T=0K$  la funzione assume una forma a gradino. La probabilità che livelli con energia maggiore a quella di Fermi siano occupati cresce all'aumentare della temperatura. L'introduzione del livello di Fermi permette di operare una distinzione tra le caratteristiche dei metalli, degli isolanti e dei semiconduttori. Affinché gli elettroni di una banda possano partecipare alla conduzione di corrente, è necessario che la banda stessa non sia né totalmente vuota, ovvero priva di cariche, né totalmente piena. Se una banda è completamente piena, infatti, gli elettroni non possono partecipare alla conduzione se non ci sono, all'interno della banda stessa, dei livelli energetici liberi in cui transitare sotto la spinta del campo elettrico esterno.

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

Nella figura sottostante sono illustrati i tre tipi di comportamento:



**Figura 1.3** Caratterizzazione del comportamento di un materiale in base al posizionamento dell'energia di Fermi: se questa è prossima alla metà di una banda permessa tale materiale si comporta da metallo (a), se si trova tra due bande permesse separate da un ampio gap di energie proibite si ha un comportamento da isolante (b), se si trova tra due bande permesse separate da un ridotto gap proibito si ha un comportamento da semiconduttore.

Un elettrone che passa alla banda di conduzione dalla banda di valenza di un semiconduttore lascia in quest'ultima banda un posto vuoto. Questa mancanza di un elettrone, che prende il nome di buca o lacuna, tende ad essere rimpiazzata da un elettrone della banda di valenza posto nelle vicinanze. Per determinare il moto di questa buca essa può essere considerata come una particella di carica positiva con una determinata massa efficace. Il flusso di corrente in un semiconduttore è la somma di due termini: uno dovuto al moto degli elettroni nella banda di conduzione e uno dovuto al moto delle lacune nella banda di valenza.

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

$$F = m_e^* a = \frac{dp}{dt} \quad (1.2)$$

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

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (1.3)$$

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

$$E - E_C = \frac{p^2}{2m_e^*} \quad (1.4)$$

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

$$E_V - E = \frac{p^2}{2m_h^*} \quad (1.5)$$

con  $m_h^*$  massa efficace della buca.

Queste relazioni dell'energia con il momento associato valgono per una categoria di semiconduttori chiamati a gap diretta, il più importante dei quali nella tecnologia fotovoltaica è il GaAs. Tali semiconduttori sono caratterizzati dal fatto che il minimo della banda di conduzione ed il massimo

della banda di valenza hanno in comune lo stesso valore del momento del cristallo.

Esistono altri semiconduttori, chiamati a gap indiretta, in cui il minimo della banda di conduzione si trova ad un valore finito del momento del cristallo diverso dal valore massimo della banda di valenza. In questo caso le equazioni che legano l'energia al momento sono:

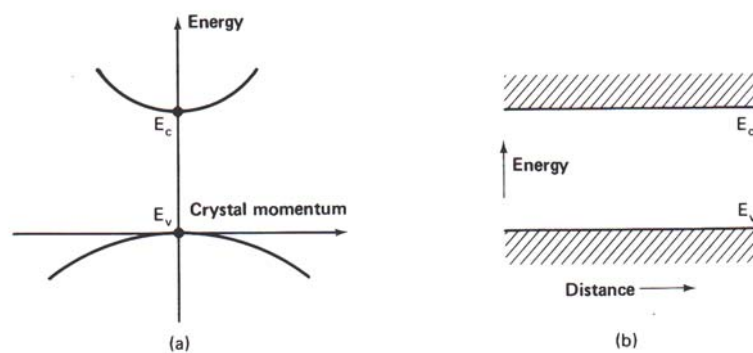
$$E - E_c = \frac{(p - p_0)^2}{2m_e^*} \quad (1.6)$$

per un elettrone nella banda di conduzione e:

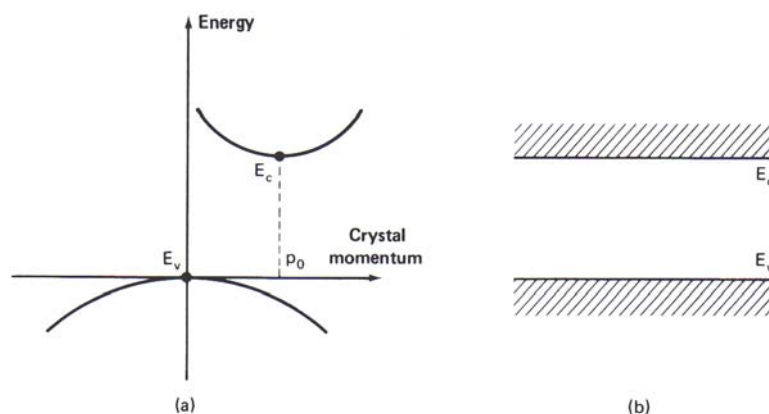
$$E_v - E = \frac{(p - p_0)^2}{2m_h^*} \quad (1.7)$$

per una buca nella banda di valenza.

Nella figura sottostante sono mostrate le strutture di semiconduttori a gap diretta e indiretta.



**Figura 1.4** Struttura di un semiconduttore a gap diretta (a) e stati permessi di energia (b)



**Figura 1.5** Struttura di un semiconduttore a gap indiretta(a) e stati permessi di energia (b)

I semiconduttori più utilizzati in ambito fotovoltaico a gap indiretta sono Ge e Si.

Come si vedrà successivamente le transizioni elettroniche in semiconduttori a gap indiretta sono meno probabili di quelle a gap diretta perché ci sarà bisogno di un fonone del reticolo cristallino in grado di interagire con il momento dell'elettrone interessato nella transizione.

Per determinare la densità elettronica totale (per unità di volume del cristallo)  $n$  bisogna considerare il numero di stati permessi per unità di energia e di volume  $N(E)$  che, vicino al bordo della banda di conduzione e in assenza di anisotropia, vale:

$$N(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{*3/2}}{h^3} (E - E_C)^{1/2} \quad (1.8)$$

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

Si ottiene:

$$n = \int_{E_C}^{E_{C\max}} N(E) f(E) dE \quad (1.9)$$

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

$$n = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_F - E_C}{kT}} \quad (1.10)$$

che si semplifica nella forma

$$n = N_C e^{-\frac{E_F - E_C}{kT}} \quad (1.11)$$

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

Analogamente per le lacune vale la relazione:

$$p = 2 \left( \frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} N_V e^{-\frac{E_V - E_F}{kT}} \quad (1.12)$$

a cui corrisponde:

$$p = N_V e^{\frac{E_V - E_F}{kT}} \quad (1.13)$$

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

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

Idealmente  $p = n = n_i$  da cui

$$pn = n_i^2 \quad (1.14)$$

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

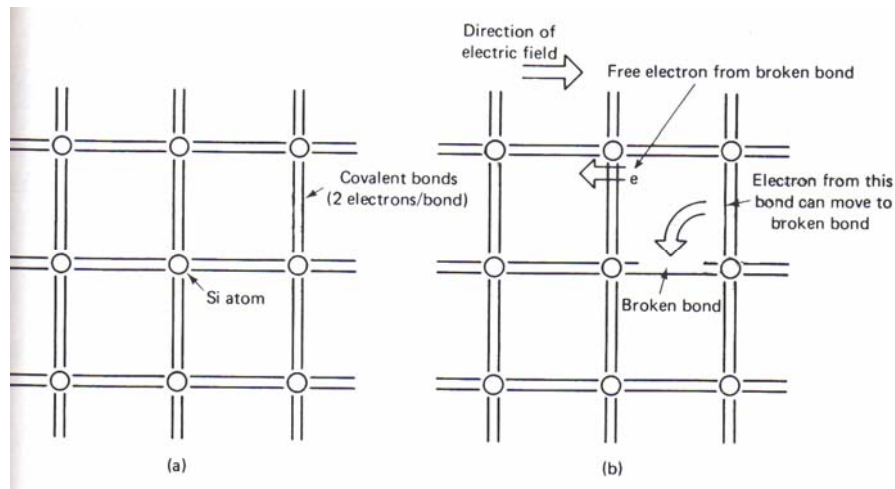
$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_V}{N_C}\right) \quad (1.15)$$

da cui si vede che il livello di Fermi si trova poco al disopra della metà del gap proibito perché  $N_V > N_C$ , essendo  $m_h^* > m_e^*$  come si deduce dalle equazioni (1.4) e (1.5).

## Modello a legame

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

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



**Figura 1.6** Semiconduttore con comportamento da isolante (a) e da conduttore (b)

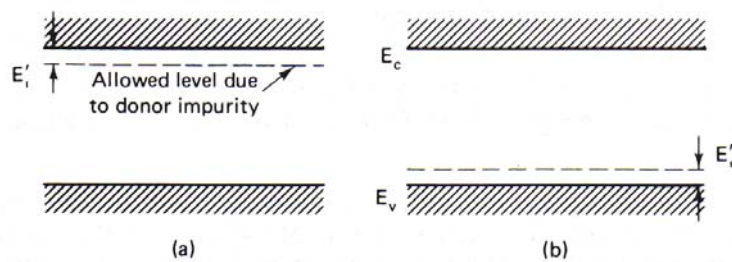
Il modello “a legame” è particolarmente utile nell’analisi degli effetti prodotti dalla presenza di impurità all’interno del reticolo cristallino.

Tali impurità, che prendono il nome di dopanti, possono essere incorporate nella struttura del cristallo in due modi: nel primo caso possono infiltrarsi tra gli spazi vuoti che ci sono tra gli atomi di silicio, e in questo caso prendono il nome di *impurità interstiziali*; nel secondo caso possono sostituire alcuni atomi di silicio all’interno del reticolo cristallino, e in questo caso prendono il nome di *impurità sostituzionali*. Gli elementi del III e del V gruppo agiscono da impurità costituzionali per il silicio. Quando un atomo di un elemento del V gruppo, come il fosforo, sostituisce un atomo di silicio, quattro dei suoi elettroni di valenza vengono utilizzati per formare i legami covalenti che formava anche il silicio, mentre il quinto elettrone rimane vincolato all’atomo per interazione elettrostatica, senza però formare legami covalenti. L’energia di legame di questo elettrone è molto inferiore rispetto a quella nei legami covalenti: una stima può essere effettuata considerando che la situazione è simile a quella di un elettrone in un atomo d’idrogeno. In questo caso l’espressione per l’energia di ionizzazione è data da:

$$E_i = \frac{m_0 q^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = 13.6 eV \quad (1.16)$$

con  $m_0$  massa dell’elettrone nel cristallo di silicio a riposo e  $\epsilon_0$  permittività del vuoto.

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



**Figura 1.7** Creazione di un livello energetico permesso nel gap proibito dovuto al drogaggio con donori (a) e accettori (b)

In figura sono mostrati i livelli energetici che si vengono a formare in seguito al drogaggio di un semiconduttore del IV gruppo come il silicio con elementi del V gruppo (a sinistra) e del III gruppo (a destra).

Poiché in caso di drogaggio con atomi del V gruppo l'energia necessaria per rilasciare l'elettrone in eccesso è piccola, confrontabili con  $kT$ , già a temperatura ambiente molti di questi elettroni sono liberi di muoversi nel cristallo. Dato che gli atomi del V gruppo donano elettroni al cristallo vengono chiamati donori, mentre gli atomi del III gruppo prendono il nome di accettori.

A causa della forma della funzione di distribuzione di Fermi-Dirac, i livelli dei donori hanno una bassa probabilità di essere occupati, questo significa che molti elettroni hanno lasciato il livello

energetico di partenza e sono nella banda di conduzione. Il numero di elettroni nella banda di conduzione e il numero di lacune nella banda di valenza possono essere trovati considerando la condizione di neutralità di carica:

$$p + N_D^+ - n = 0 \quad (1.17)$$

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

$$n \approx N_D \quad (1.18)$$

da cui:

$$p \approx \frac{n_i^2}{N_D} \quad (1.19)$$

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

$$p - N_A^- - n = 0 \quad (1.20)$$

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

$$p \approx N_A \quad (1.21)$$

da cui:

$$n \approx \frac{n_i^2}{N_A} \quad (1.22)$$

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



$$n = N_C e^{\frac{E_F - E_C}{kT}} \quad (1.23)$$

e di lacune nella banda di valenza:

$$p = N_V e^{\frac{E_V - E_F}{kT}} \quad (1.24)$$

possono essere applicate a situazioni più generali rispetto al caso di un semiconduttore ideale.

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

$$n = N_D = N_C e^{\frac{E_F - E_C}{kT}} \quad (1.25)$$

che equivale a scrivere:

$$E_F - E_C = kT \ln\left(\frac{N_D}{N_C}\right) \quad (1.26)$$

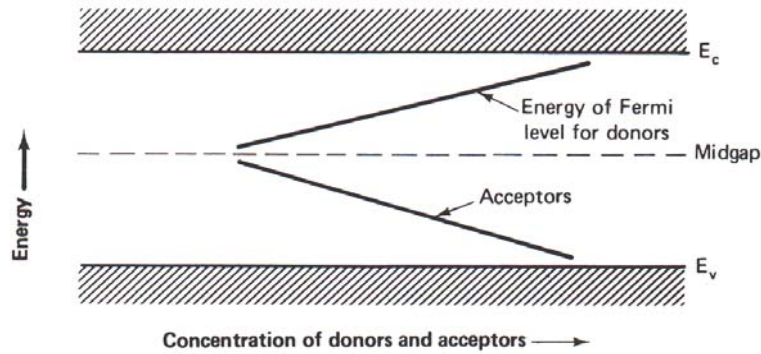
Nel caso di un materiale drogato con accettori invece:

$$p = N_A = N_V e^{\frac{E_V - E_F}{kT}} \quad (1.27)$$

che equivale a scrivere:

$$E_V - E_F = kT \ln\left(\frac{N_A}{N_V}\right) \quad (1.28)$$

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



**Figura 1.8** Livello energetico dello stato permesso nel gap proibito in funzione della concentrazione di donori e accettori

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

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

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

$$v_d = \frac{1}{2}at = \frac{1}{2} \frac{q\xi}{m_e^*} t_r \quad (1.29)$$

per gli elettroni nella banda di conduzione.

La mobilità degli elettroni  $\mu_e$  è definita dal rapporto:

$$\mu_e = \frac{v_d}{\xi} = t_r \frac{q}{m_e^*} \quad (1.30)$$

dove il termine  $\frac{1}{2}$  è scomparso perché il tempo di rilassamento è mediato su tutte le velocità degli elettroni. All'aumentare della concentrazione di drogaggio si ha una diminuzione della mobilità perché gli atomi di drogante ionizzano facilmente diventando carichi e in tal modo interagiscono facilmente con gli elettroni. Anche l'aumento della temperatura ha come effetto quello di diminuire la mobilità poiché gli atomi del reticolo entrano in vibrazione e diventano bersagli più ampi per gli elettroni.

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

$$J_e = qn v_d = qn \xi \mu_e \quad (1.30)$$

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

$$J_h = qp v_d = qp \xi \mu_h \quad (1.31)$$

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

La conduttività del semiconduttore si può scrivere come:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{J}{\xi} = qn \mu_e + qp \mu_h \quad (1.32)$$

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

$$J_e = qD_e \frac{dn}{dx} \quad (1.33)$$

e per le lacune:

$$J_h = -qD_h \frac{dp}{dx} \quad (1.34)$$

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

$$D_e = \frac{kT}{q} \mu_e \quad (1.35)$$

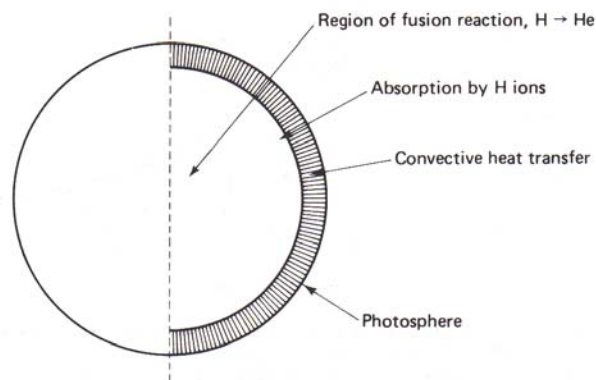
mentre per le lacune:

$$D_h = \frac{kT}{q} \mu_h \quad (1.36)$$

## 2. Caratteristiche della luce solare

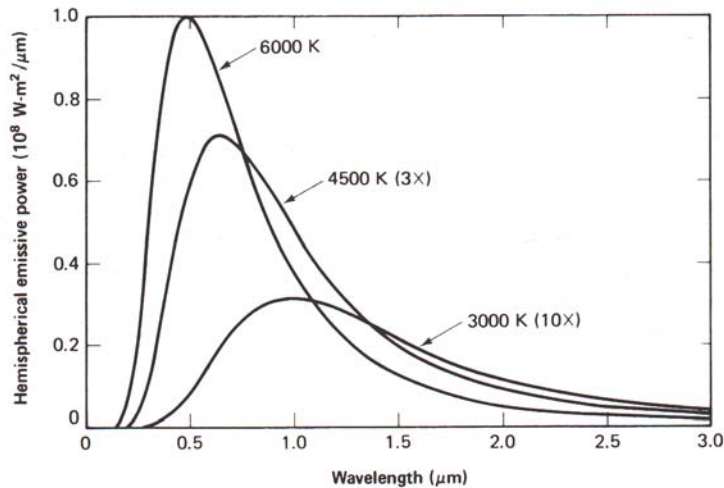
Per l'adeguato funzionamento di un dispositivo fotovoltaico è fondamentale conoscere lo spettro della radiazione elettromagnetica incidente su di esso. A parte qualche caso di interesse per la ricerca, in tutte le altre situazioni la radiazione incidente che viene utilizzata è quella solare; è quindi molto importante conoscerne le caratteristiche.

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



**Figura 2.1** Sezione interna del sole

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



**Figura 2.2** Distribuzione della radiazione di corpo nero in funzione della lunghezza d'onda, per diverse temperature

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

$$\xi(\nu)d\nu = \frac{8\pi \cdot \nu^3 d\nu}{c^3 \left[ e^{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)} - 1 \right]} \quad (2.1)$$

Quando il cielo è chiaro, la radiazione che colpisce la Terra raggiunge la sua massima intensità là dove il Sole è allo zenit. In tale circostanza, il percorso che essa deve compiere all'interno dell'atmosfera risulta anche minimo e, quindi, di minimo assorbimento. La lunghezza del percorso compiuto della radiazione per giungere sulla superficie della Terra può essere approssimato dal valore del rapporto  $\frac{1}{\cos\phi}$ , con  $\phi$  che è l'angolo che il Sole forma rispetto allo zenit. Tale percorso viene in genere indicato col termine inglese "Air Mass" ed abbreviato in AM. Quando  $\phi=0$  si ha che  $AM=1$  e ciò si indica con "AM1"; quando invece  $\phi=60^\circ$  la radiazione ricevuta è AM2.

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

$$AM = \sqrt{1 + \left(\frac{S}{h}\right)^2} \quad (2.2)$$

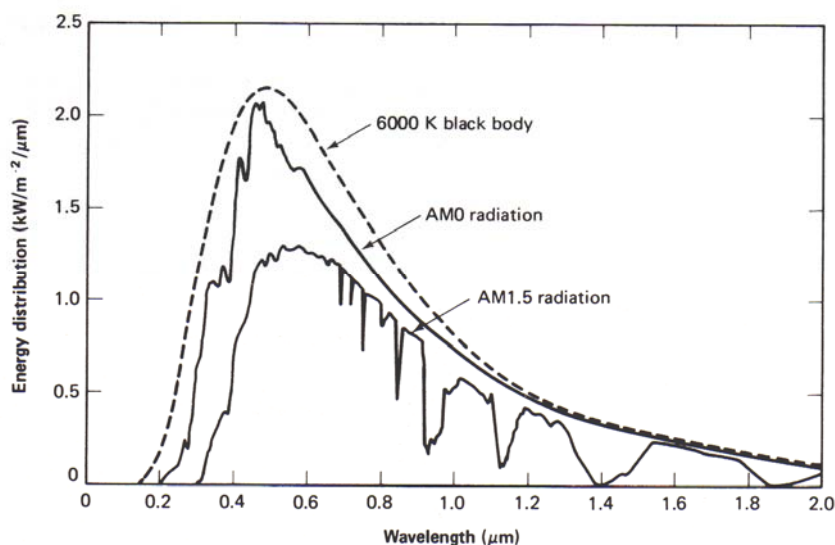
dove S è la lunghezza dell'ombra prodotta da un'asta di altezza h posta verticalmente nel suolo.

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

Lo spettro della luce solare, misurato in un punto della superficie terrestre, dipende dal valore dell'Air Mass in quel punto. Convenzionalmente, lo spettro che viene misurato nello spazio, esternamente all'atmosfera terrestre, è indicato con AM0. La potenza luminosa trasferita dal Sole alla Terra, corrispondente a tale spettro, è di circa  $1.367 \text{ kW/m}^2$ . Tale potenza è assorbita per circa il 30% dall'atmosfera. I meccanismi principali che producono tale assorbimento sono:

- 1) La diffusione Rayleigh da parte delle molecole nell'atmosfera; tale fenomeno risulta essere proporzionale a  $\lambda^{-4}$  quindi la luce con lunghezza d'onda minore subisce una maggiore diffusione.
- 2) La diffusione dovuta al pulviscolo atmosferico ed ai vapori di sostanze diverse.
- 3) Assorbimento da parte di gas quali  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ .

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



**Figura 2.3** Spettro solare fuori dall'atmosfera e sulla superficie della Terra a confronto con lo spettro solare, approssimato ad un corpo nero a 6000 K.

In figura si osserva che nella distribuzione AM1.5 sono presenti alcune bande di assorbimento. La banda intorno ai 1800 nm è dovuta all'assorbimento da parte di CO<sub>2</sub>; intorno ai 1400 nm si ha invece assorbimento da parte di H<sub>2</sub>O mentre lunghezze d'onda inferiori ai 300 nm sono ben assorbite dall'ozono (che infatti gioca un ruolo molto importante per la protezione dei sistemi biologici dalla radiazione ultravioletta). Tuttavia, anche la concentrazione di anidride carbonica nell'atmosfera può avere conseguenze rilevanti per il sistema climatico e biologico terrestri. Affinché infatti la temperatura terrestre possa mantenersi costante, è necessario che l'energia che questa riceve dal sole sia irraggiata nuovamente verso lo spazio. Le molecole di vapore acqueo assorbono la radiazione compresa in un intervallo tra i 4000 e i 7000 nm, mentre le molecole di anidride carbonica hanno una banda di assorbimento che va da 13000 a 19000 nm: di conseguenza circa il 70% della radiazione irraggiata dalla Terra nello spazio fuoriesce attraverso una finestra compresa tra i 7000 e 13000 nm. I gas prodotti dalle attività umane, quali, ad esempio, metano, ossido di azoto ed altri, hanno bande di assorbimento comprese proprio nella finestra suddetta, quindi un incremento della loro concentrazione nell'atmosfera riduce la naturale capacità di raffreddamento della superficie terrestre.

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

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

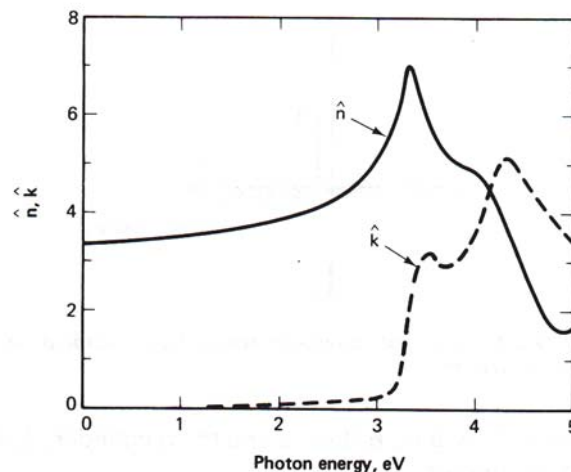
#### Interazione della luce con il semiconduttore

Le celle solari operano convertendo la luce solare direttamente in corrente elettrica, utilizzando le caratteristiche dei semiconduttori.

Quando un raggio monocromatico raggiunge la superficie di un semiconduttore una parte della potenza incidente viene riflessa e la rimanente è trasmessa all'interno di questo.

La luce trasmessa può essere assorbita dagli elettroni i quali vengono eccitati da un livello a bassa energia ad uno libero a più alta energia. All'interno della banda di valenza di un semiconduttore, la quale è separata tramite un gap proibito di energia ( $E_g$ ) dalla banda di conduzione, vi sono molti stati occupati. Nella banda di conduzione, al contrario, vi è una gran densità di stati non occupati, di conseguenza l'assorbimento dei fotoni trasmessi nel semiconduttore è particolarmente efficace quando la loro energia è maggiore di  $E_g$ .

Ogni materiale assorbente ha un indice di rifrazione che è un numero complesso:  $\hat{n}_c = \hat{n} - i\hat{k}$  con  $\hat{k}$  chiamato coefficiente di estinzione. Per il silicio  $\hat{n}$  e  $\hat{k}$  sono mostrati nella seguente figura:



**Figura 3.1** Componenti dell'indice di rifrazione per il silicio

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

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



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

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

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

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

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

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

Dove  $\nu$  è la frequenza della luce e  $\lambda_0$  è la sua lunghezza d'onda nel vuoto.

### Assorbimento della luce

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

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

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

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

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

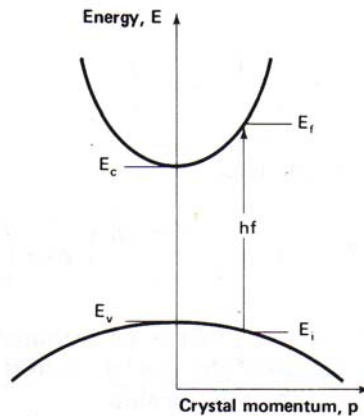
$$E_f - E_c = \frac{p^2}{2m_e^*} \quad (3.5)$$

$$E_v - E_i = \frac{p^2}{2m_h^*} \quad (3.6)$$

da cui si ricava la relazione:

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

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

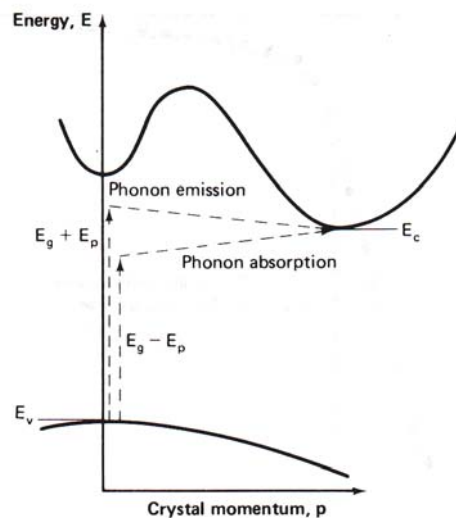


**Figura 3.2** Grafico energia momento di un semiconduttore a gap diretta in cui è mostrato l'assorbimento di un fotone attraverso l'eccitazione di un elettrone.

Nel caso di semiconduttore a gap indiretta il valore minimo della banda di conduzione ed il massimo della banda di valenza si trovano a valori diversi del momento del cristallo, e quindi non sono allineati. Affinché avvenga una transizione diretta di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione sono necessari fotoni con energia molto maggiore dell'energy gap  $E_g$ . Ciò nonostante si possono avere anche transizioni ad energia più basse tramite un processo a due fasi che include non solo un fotone ed un elettrone ma anche un fonone.

Così come la luce mostra una duplice natura ondulatoria e corpuscolare, anche le vibrazioni coordinate degli atomi costituenti il reticolo cristallino presentano tale caratteristica; un fonone è una particella fondamentale, o quanto, corrispondente alla vibrazione reticolare. Al contrario dei fotoni i fononi hanno grande momento e piccola energia.

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



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

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

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

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

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

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

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

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

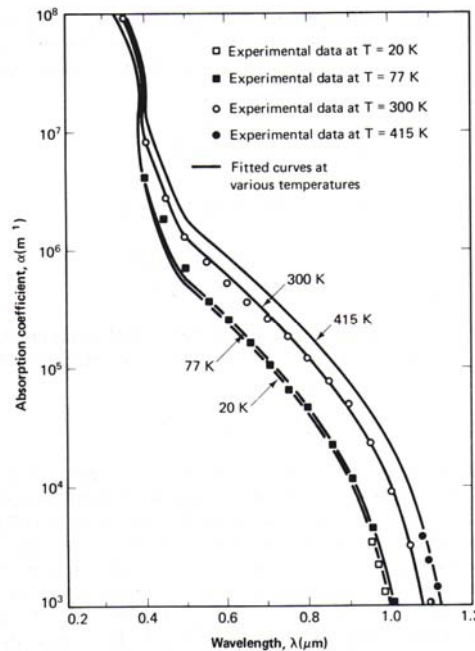
$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - e^{\frac{-E_p}{kT}}} \quad (3.10)$$

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

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

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

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

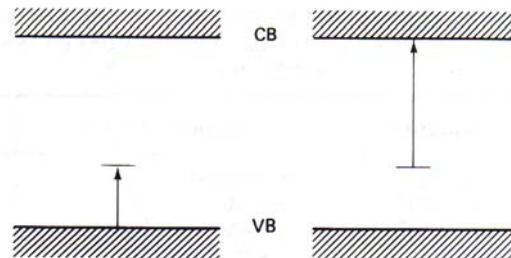


**Figura 3.4** Coefficiente di assorbimento del silicio in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente e della temperatura. Per basse lunghezze d'onda dei fotoni incidenti si ha un picco di assorbimento dovuto al gap diretto del silicio, che si trova ad energie più alte del gap indiretto.

La debole regione di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori di  $0,5\mu m$  corrisponde all'assorbimento dovuto al gap indiretto, mentre per valori inferiori a  $0,4\mu m$  il coefficiente di assorbimento aumenta molto rapidamente perché i fotoni hanno ora energia sufficiente per far avvenire il processo di assorbimento a gap diretta.

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

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



**Figura 3.5** Eccitazione elettronica attraverso il livello energetico introdotto dalle impurità.

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

## Processi di ricombinazione

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

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

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

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

con  $B$  costante dipendente dal semiconduttore.

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

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

Ad ogni meccanismo di ricombinazione è possibile associare una vita media degli elettroni  $\tau_e$  e delle buche  $\tau_h$  dati rispettivamente da:

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

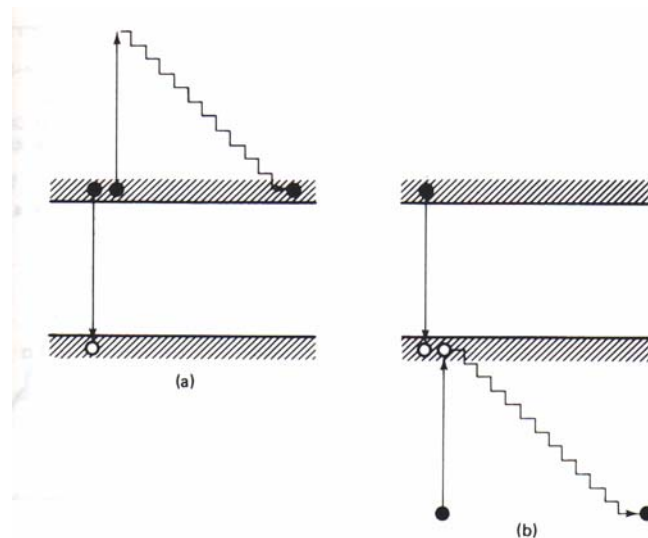
$$\tau_h = \frac{\Delta p}{U}$$

dove  $U$  è il tasso netto di ricombinazione e  $\Delta n$  e  $\Delta p$  rappresentano l'eccesso di concentrazione di elettroni e lacune rispetto ai loro valori all'equilibrio  $n_0$  e  $p_0$ .

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

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

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



**Figura 3.6** Ricombinazione Auger nella banda di conduzione (a) e nella banda di valenza (b)

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

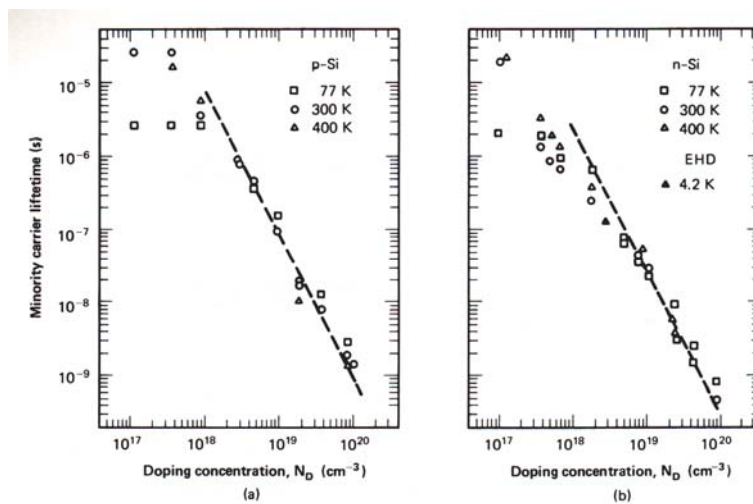
$$\frac{1}{\tau} = Cnp + Dn^2 \quad (3.16)$$

per materiali con un'abbondanza di elettroni e:

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

per materiali con un'abbondanza di buche.

Il primo termine nel membro di destra di entrambe le equazioni descrive l'eccitazione elettronica nella banda dove sono portatori minoritari e il secondo termine dove sono maggioritari. La ricombinazione Auger è particolarmente efficace in presenza di materiali altamente drogati. Per silicio di buona qualità questo è il processo dominante di ricombinazione per livelli di impurità maggiori di  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .



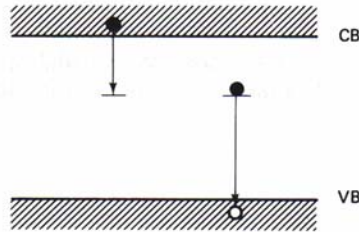
**Figura 3.7** Vita media dei portatori in funzione della concentrazione del dopante.

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

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



conduzione, e successivamente può rilassare a energie ancora inferiori nella banda di valenza. Questo processo è mostrato in figura:



**Figura 3.8** Ricombinazione attraverso i livelli trappola delle impurità

Il tasso netto di ricombinazione mediante trappole è dato da:

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

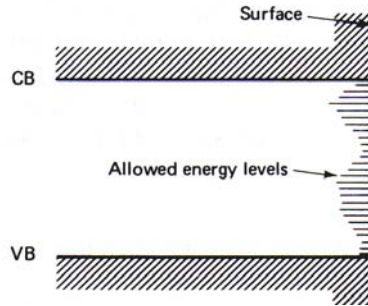
dove  $\tau_{h0}$  e  $\tau_{e0}$  sono i tempi di vita che dipendono dal tipo di trappole e dalla loro concentrazione,  $n_1$  e  $p_1$  sono invece parametri che introducono nel tasso di ricombinazione la dipendenza dell'energia del livello trappola ( $E_t$ ). Valgono le relazioni:

$$n_1 = N_C e^{\left(\frac{E_t - E_c}{kT}\right)} \quad (3.19)$$

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

Se  $\tau_{h0}$  e  $\tau_{e0}$  sono dello stesso ordine di grandezza, si può dimostrare che  $U_T$  raggiunge il suo valore massimo quando  $n_1 \approx p_1$ . Questo accade quando il livello trappola si trova vicino alla metà del gap proibito; di conseguenza le impurità che introducono livelli energetici prossimi al centro dell'energy gap sono centri di ricombinazione molto efficaci.

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



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

### Equazioni base dei dispositivi a semiconduttore

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

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

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

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

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

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

dove  $N_D^+$  e  $N_A^-$  rappresentano le concentrazioni di donori e accettori ionizzati. A temperatura ambiente, le impurità risultano quasi tutte ionizzate per cui valgono le relazioni:

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

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

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

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

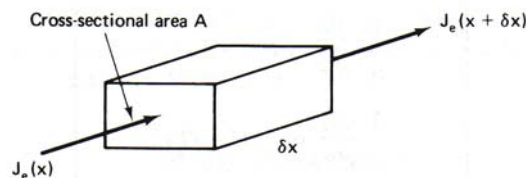
$$J = qD_e \frac{dn}{dx} + qn\mu_e \xi \quad (3.25)$$

e per le lacune:

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

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

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



**Figura 3.10** Elemento di volume per la determinazione dell'equazione di continuità.

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

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

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

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

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

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

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

per gli elettroni, e per le buche:

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

## 4. La giunzione p-n

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

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

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

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

Le caratteristiche dello stato di equilibrio possono essere determinate considerando che per ogni stato in equilibrio termico può esistere un solo livello di Fermi. Poiché sufficientemente lontano dalla giunzione si devono avere le stesse condizioni riscontrabili nei 2 semiconduttori isolati; questo implica che vicino alla giunzione ci sia una regione di transizione in cui si ha una variazione  $\varphi_0$  del potenziale.

$\varphi_0$  è legato al gap tra la banda di conduzione e la banda di valenza dalla relazione:

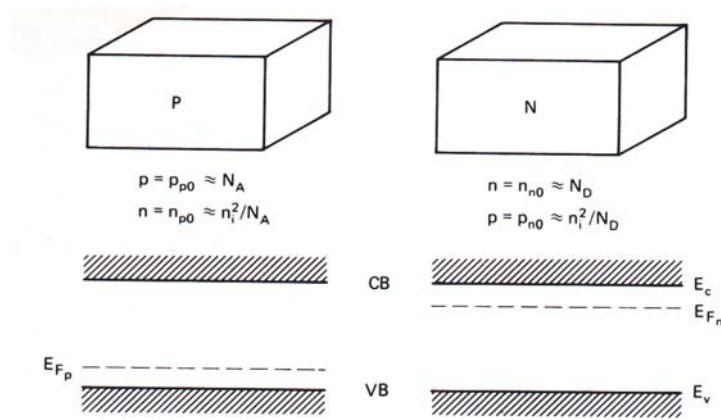
$$q\varphi_0 = E_g - E_1 - E_2 \quad (4.1)$$

con  $E_1 = kT \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right)$  e  $E_2 = kT \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right)$ .

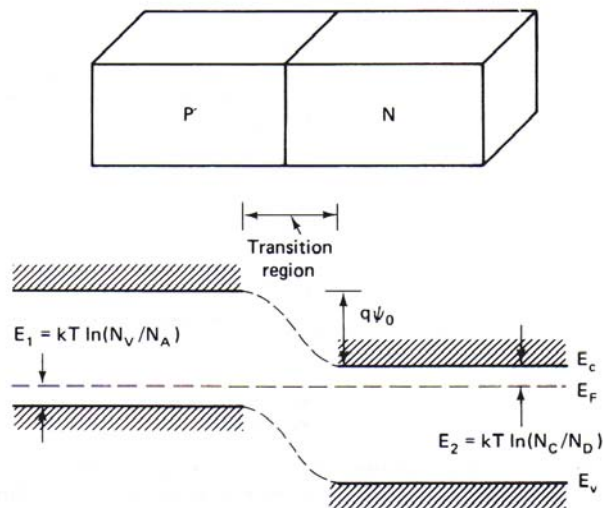
Sostituendo i valori di  $E_g$ ,  $E_1$  ed  $E_2$  si ottiene:

$$\varphi_0 = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right) \quad (4.2)$$

Applicando una tensione  $V_a$ , inoltre, la differenza di potenziale nella regione di svuotamento cambia e il suo nuovo valore è dato da  $\varphi_0 - V_a$ .



**Figura 4.1** Livello energetico di Fermi per due semiconduttori drogati isolati



**Figura 4.2** Unificazione del livello energetico di Fermi per una giunzione p-n: si osserva che  $q\varphi_0 = E_g - E_1 - E_2$

La concentrazione delle cariche dipende dall'esponenziale della differenza di energia tra il livello di Fermi e il livello della banda di valenza, per le lacune, e tra il livello di Fermi e il livello della banda di conduzione per gli elettroni.

La rapida variazione della densità di carica  $\rho$  in prossimità della regione di svuotamento conduce alla cosiddetta *approssimazione di svuotamento*. Essa consiste nel considerare la densità di carica come una funzione a gradino, funzione della distanza dalla giunzione. In questa approssimazione il dispositivo è considerato diviso in due parti, una regione quasi neutrale in cui la densità di carica è nulla e una regione di svuotamento in cui la densità di carica è costante (positiva per il

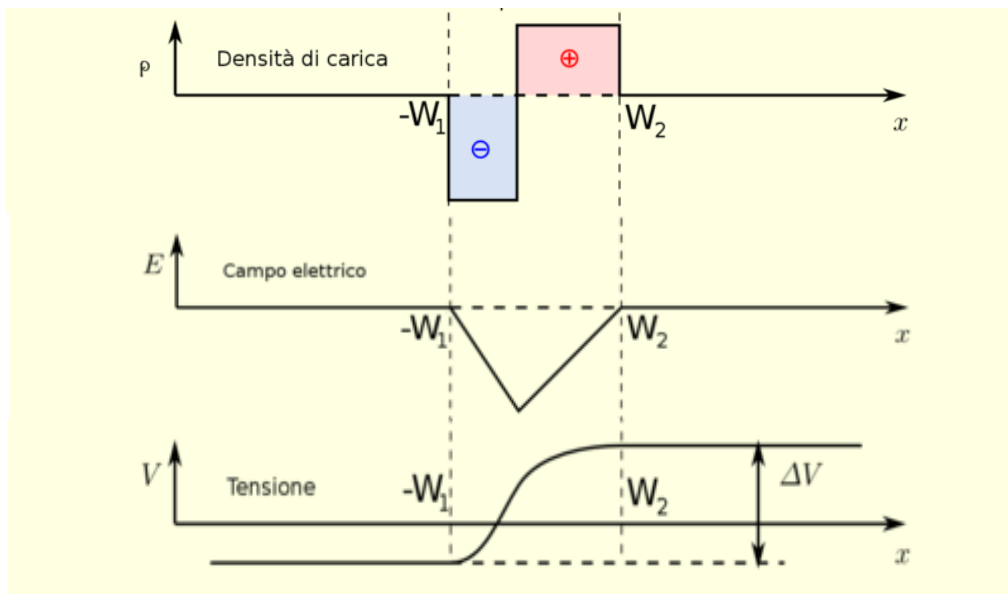
semiconduttore di tipo n e negativa per quello di tipo p). In realtà allontanandosi dalla giunzione la densità di carica diminuisce gradualmente, ma grazie a questa piccola approssimazione si riescono a determinare l'intensità massima del campo elettrico  $\xi_{\max}$  e l'ampiezza  $W$  della regione di svuotamento.

$$\xi_{\max} = - \left[ \frac{\frac{2q}{\epsilon} (\phi_0 - V_a)}{\left( \frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right)} \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

$$W = l_n + l_p = \left[ \frac{2\epsilon}{q} (\phi_0 - V_a) \left( \frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right) \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

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

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



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

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

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

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

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

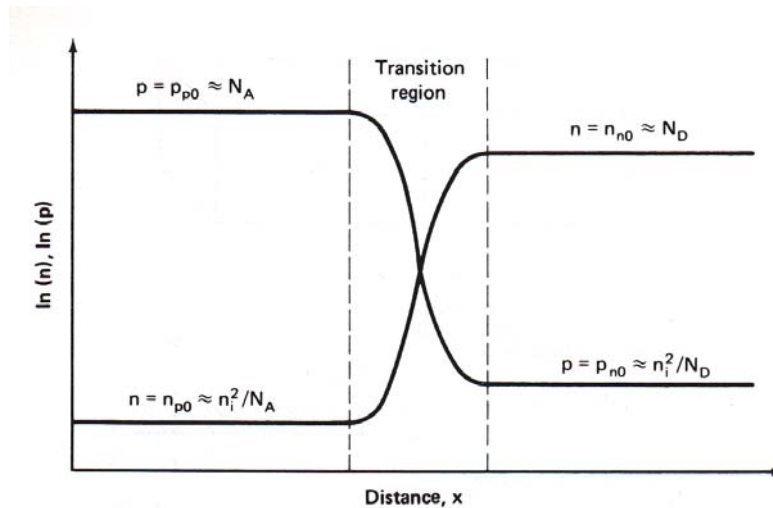
$$C = A \left[ \frac{q \varepsilon N}{2(\phi_0 - V_a)} \right]^{1/2} \quad (4.8)$$

Da tale relazione si riesce, misurando il valore di  $C$ , a determinare  $N$  dal coefficiente angolare della retta avente come ordinata  $1/C^2$  e come valore in ascissa  $V_a$ .

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

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





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

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

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

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

La densità di corrente per gli elettroni è:

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

mentre per le buche risulta:

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

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

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

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

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

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

Integrando quest'ultima relazione si ottiene:

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

Che permette di ricavare la concentrazione delle cariche minoritarie:

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

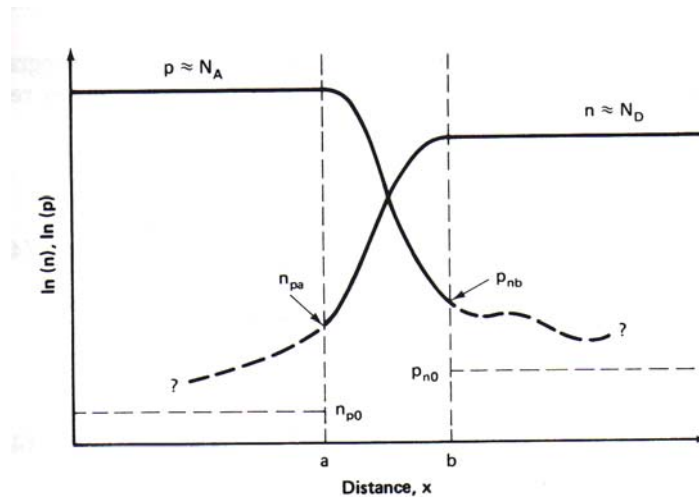
In approssimazione di cariche minoritarie molto meno concentrate delle cariche maggioritarie si ha che:

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

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

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

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



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

### Caratteristiche della giunzione p-n al buio

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

Quindi:

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

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

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

e il tasso di ricombinazione sempre nella regione n:

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

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

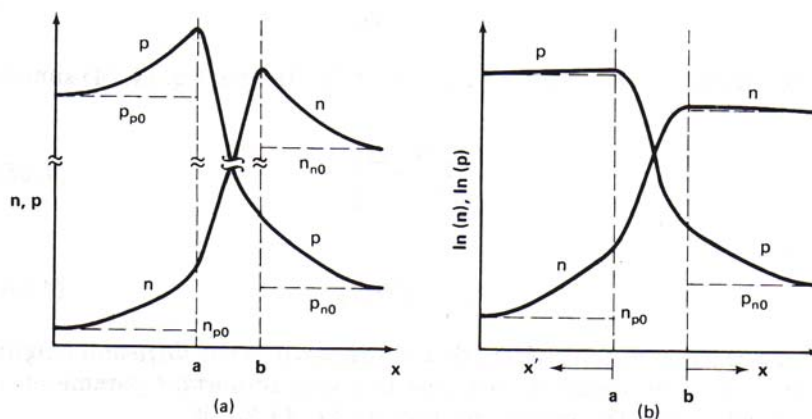
Combinando queste equazioni si ottiene l'espressione per le concentrazioni dei portatori minoritari nella regione quasi neutra, anche lontano dai punti  $a$  e  $b$  che delimitano la regione di svuotamento, ossia:

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

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

Poiché stiamo analizzando la risposta del diodo al buio abbiamo considerato il tasso di generazione  $G$  nullo.

Nelle equazioni di sopra  $L_h$  è la lunghezza di diffusione per le lacune, e vale l'uguaglianza  $L_h = \sqrt{D_h \tau_h}$ . Tale valore ha le dimensioni di una lunghezza e indica la distanza media percorsa da una lacuna nel semiconduttore  $n$  prima di ricombinare, e quindi è molto importante nello studio dei sistemi fotovoltaici. Analoghe considerazioni vanno fatte per la diffusione degli elettroni nel semiconduttore  $p$ .

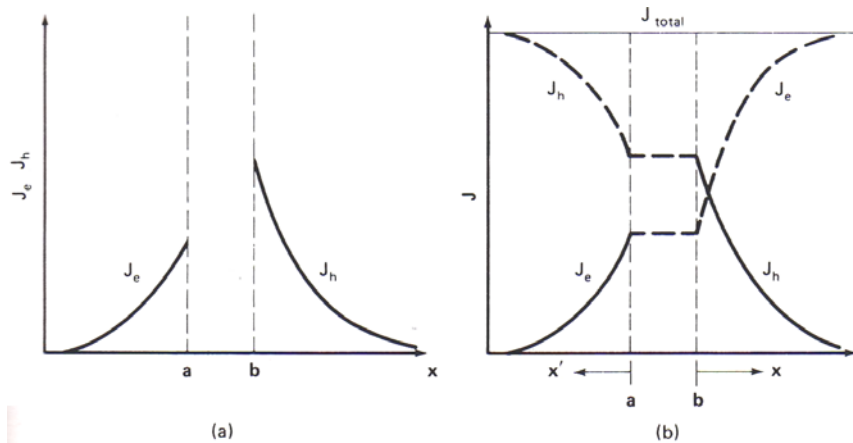


**Figura 4.6** Concentrazione (a) e logaritmo della concentrazione (b) delle cariche attraverso la giunzione p-n in caso di polarizzazione diretta

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

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

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



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

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

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

$$J_{total} = J_0 (e^{qV/kT} - 1) \quad (4.25)$$

$$\text{con } J_0 = \left( \frac{qD_e n_{p0}}{L_e} + \frac{qD_h p_{n0}}{L_h} \right) \quad (4.26)$$

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

$$I = I_0 \left( e^{qV/kT} - 1 \right) \quad (4.27) \quad \text{con } I_0 = A \left( \frac{qD_e n_i^2}{L_e N_A} + \frac{qD_h n_i^2}{L_h N_D} \right) \quad (4.28)$$

### Caratteristiche della giunzione p-n alla luce

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

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

Illuminando la giunzione con continuità si ha un accumulo, dovuto al campo elettrico, di cariche negative nella regione n e positive nella p: a ciò corrisponde una diminuzione della densità nella regione di carica spaziale, che comporta un abbassamento della barriera di potenziale da  $\varphi_0$  a  $\varphi_0 - V_a$  con  $V_a$  foto tensione.

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

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

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

La soluzione generale di questa equazione è:

$$\Delta p = G\tau_h + Ce^{\frac{x}{L_h}} + De^{-\frac{x}{L_h}} \quad (4.30)$$

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

$$p_n(x) = p_{n0} + G\tau_h + \left[ p_{n0} \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - G\tau_h \right] e^{-\frac{x}{L_h}} \quad (4.31)$$

con V foto tensione.

La corrispondente densità di carica è:

$$J_h(x) = \frac{qD_h p_{n0}}{L_h} \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) e^{-\frac{x}{L_h}} - qGL_h e^{-\frac{x}{L_h}} \quad (4.32)$$

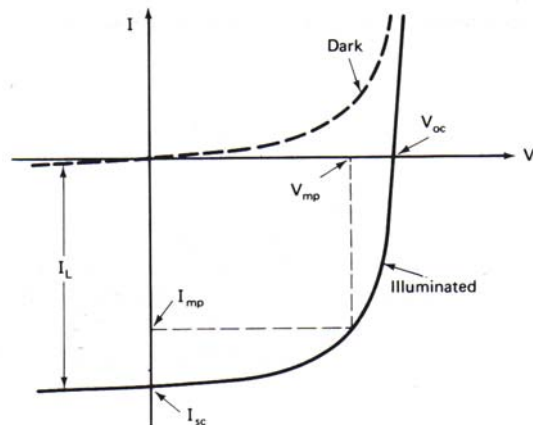
Espressioni analoghe si trovano anche per le lacune.

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

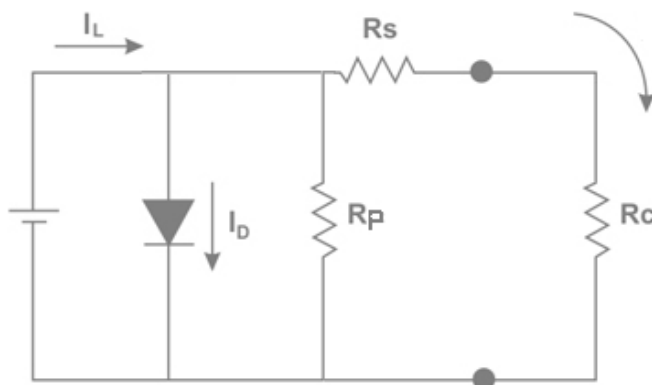
$$I = I_0 \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_{ph} \quad (4.33)$$

con  $I_{ph}$  corrente fotogenerata data da:  $I_{ph} = qAG(L_e + z + L_h)$  (4.34)

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



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



**Figura 4.9** Circuito caratteristico di una cella solare

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

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

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

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

Se si vuole esprimere la densità di corrente di una cella in funzione del numero di fotoni che vi penetrano all'interno, scartando quindi la percentuale riflessa (che al contrario è conteggiata nel



calcolo della risposta spettrale esterna), si parla invece di *risposta spettrale interna*. Questa grandezza espressa in  $\frac{A}{W}$  indica la corrente prodotta per ogni Watt di radiazione che è assorbita dalla cella, ed è legata alla la risposta spettrale esterna dalla relazione:

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

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

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

## 5. Efficienza della cella solare piana a concentrazione

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

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

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

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

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

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

La corrente di corto circuito  $I_{sc}$  è la massima corrente che fluisce nel dispositivo quando  $V=0$ , ovvero, quando la cella è chiusa su un carico nullo. Se si pone  $V=0$  nell'equazione della corrente

per un diodo illuminato  $I = I_0 \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_L$  si ottiene:

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

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

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

distribuzione su tutte le lunghezze d'onda di fotoni incidenti per le quali il semiconduttore produce una coppia elettrone-lacuna.

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

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

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

da cui si ricava

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

Si osserva che la tensione cresce con il logaritmo della corrente fotogenerata e diminuisce con il

logaritmo della corrente di saturazione data da  $I_0 = An_i^2 q \left( \frac{D_e}{L_e N_A} + \frac{D_h}{L_h N_D} \right)$  (5.5)

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

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

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

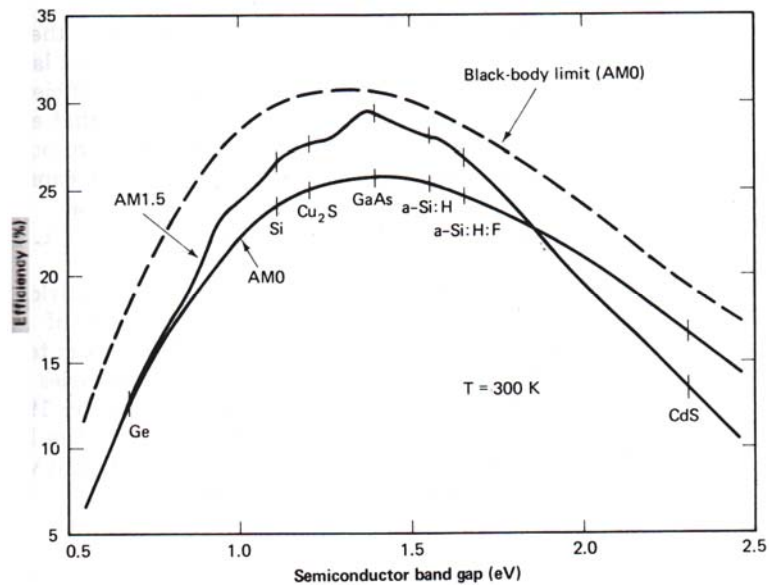
$$n_i^2 = N_c N_v e^{\frac{-E_g}{kT}} \quad (5.6)$$

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

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

Quest'ultima relazione permette di osservare che la corrente di saturazione diminuisce all'aumentare dell'energy gap, di conseguenza per quanto detto prima la tensione a circuito aperto aumenta con  $E_g$ .

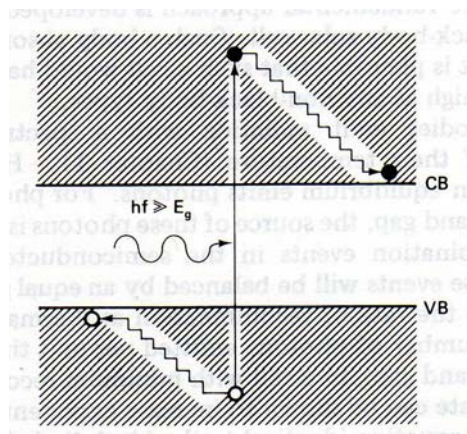
Questo comportamento è opposto a quello osservato per  $I_{sc}$  che invece aumentava: di conseguenza vi sarà un valore ottimale di  $E_g$  per il quale l'efficienza è massima.



**Figura 5.1** Efficienza in funzione dell'energy gap del semiconduttore

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

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



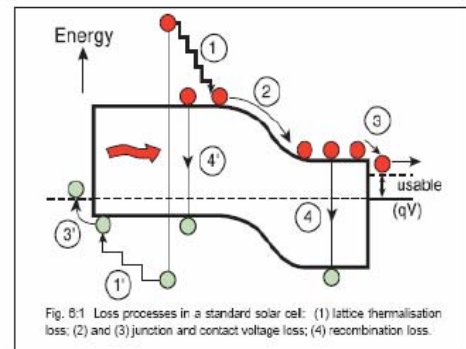
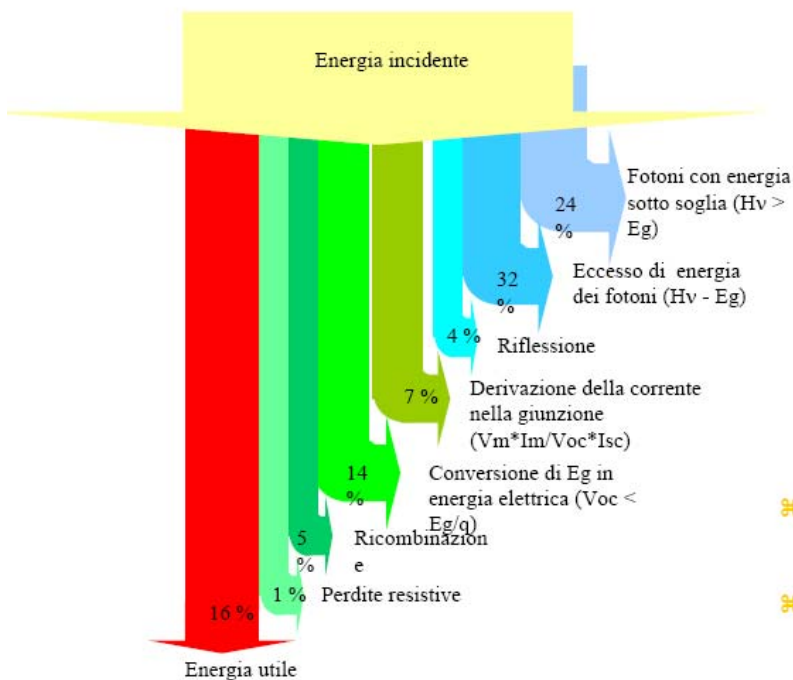
**Figura 5.2** Perdita termica per elettroni e lacune

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

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

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

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



- ⌘ Perdite per rapida termalizzazione delle coppie foto-generate con energia  $h\nu > E_g$
- ⌘ Perdite per trasparenza dei fotoni di energia  $h\nu < E_g$

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

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

Poiché la temperatura delle celle solari può variare, come conseguenza di variazioni dell'irraggiamento solare e delle condizioni atmosferiche, risulta utile studiare come varia l'efficienza di conversione al variare di T.

La corrente di corto circuito di una cella fotovoltaica aumenta debolmente all'aumentare della temperatura poiché in un semiconduttore si ha un abbassamento dell'energy gap con la temperatura: di conseguenza è maggiore il numero di fotoni che possono essere assorbiti dal materiale ed è più alta anche la corrente foto generata.

Al contrario la tensione a circuito aperto e il Fill Factor entrambi diminuiscono sensibilmente con T e questo porta come risultato una diminuzione dell'efficienza.

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

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

trascurando il termine negativo in quanto piccolo si ottiene:

$$I_{sc} = AT^\gamma e^{\frac{-E_{g0}}{kT}} e^{\frac{qV_{oc}}{kT}} \quad (6.2)$$

con A indipendente dalla temperatura,  $E_{g0}$  pari al gap del semiconduttore allo zero assoluto e  $\gamma$  compreso tra 1 e 4 che include la dipendenza dalla temperatura dei parametri che determinano  $I_0$ .

Uguagliando  $E_{g0} = qV_{g0}$  e derivando ambo i membri per T si ottiene:

$$\frac{dI_{sc}}{dT} = A\gamma T^{\gamma-1} e^{\frac{-qV_{g0}}{kT}} e^{\frac{qV_{oc}}{kT}} + AT^\gamma \frac{q}{kT} e^{\frac{-qV_{g0}}{kT}} e^{\frac{qV_{oc}}{kT}} \left[ \frac{dV_{oc}}{dT} - \left( \frac{V_{oc} - V_{g0}}{T} \right) \right] \quad (6.3)$$

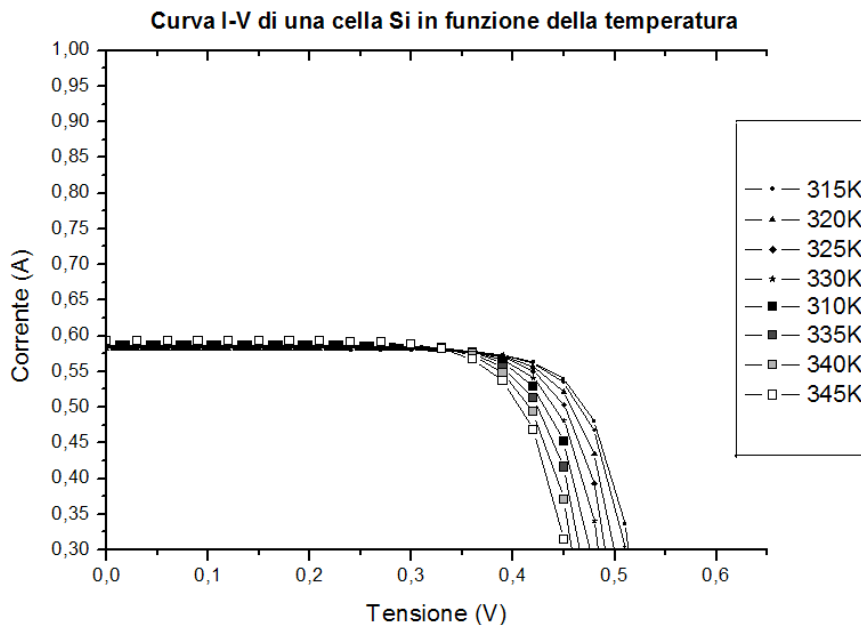
Trascuriamo il valore  $\frac{dI_{sc}}{dT}$  in quanto la corrente di corto circuito varia molto poco con la temperatura, e otteniamo la variazione della tensione di circuito aperto con la temperatura:

$$\frac{dV_{oc}}{dT} = - \left( \frac{V_{g0} - V_{oc} + \gamma \frac{kT}{q}}{T} \right) \quad (6.4)$$

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

Nel caso del silicio attribuendo ai parametri i valori reali  $V_{g0} \approx 1.2 V$ ,  $V_{oc} \approx 0.6 V$ ,  $\gamma \approx 3$  si ottiene una variazione della tensione a circuito aperto pari a circa  $-2.3 \frac{mV}{^\circ C}$ . Per il silicio si ha quindi una diminuzione di  $V_{oc}$  pari a circa lo 0.4% per  $^\circ C$ .

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



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

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

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

- La perdita dovuta alla riflessione di una parte dei fotoni incidenti sulla superficie della cella che quindi non contribuiscono alla generazione di corrente; si può ridurre tale perdita utilizzando un materiale antiriflesso con indice di rifrazione intermedio tra quello dell'aria e quello della cella, in tal modo tali perdite sono ridotte di circa il 10%.

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

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

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

il valore di  $U$  è massimo quando sia i valori di  $n_1$  che di  $p_1$  sono piccoli, così come per  $n$  e  $p$ . Queste condizioni si hanno per livelli trappola vicino alla metà dell'energy gap del semiconduttore situati nella regione di svuotamento.

Nella valutazione delle caratteristiche della giunzione p-n al buio si era supposto trascurabile il tasso di ricombinazione nella regione di svuotamento quando questa aveva una piccola ampiezza. Vi sono però alcuni casi in cui la ricombinazione non è trascurabile in quella zona, infatti in generale vale l'uguaglianza (considerando il IV quadrante dove, dove la corrente foto generata è positiva):

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

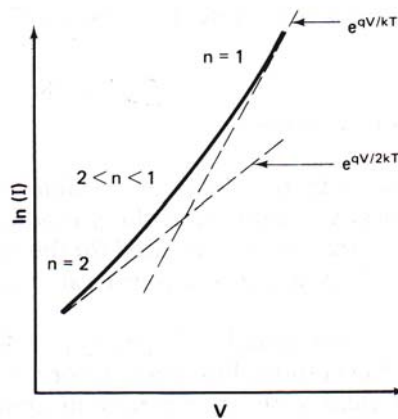


dove  $I_0$  mantiene il valore di prima, mentre  $I_w$  è dato da:

$$I_w = \frac{qAn_i\pi}{2\sqrt{\tau_{e0}\tau_{h0}}} \frac{kT}{q\xi_{\max}} \quad (6.7)$$

con  $\xi_{\max}$  pari al massimo valore del campo elettrico nella giunzione.

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



**Figura 6.2** Andamento della corrente di buio con la tensione per un diodo non illuminato

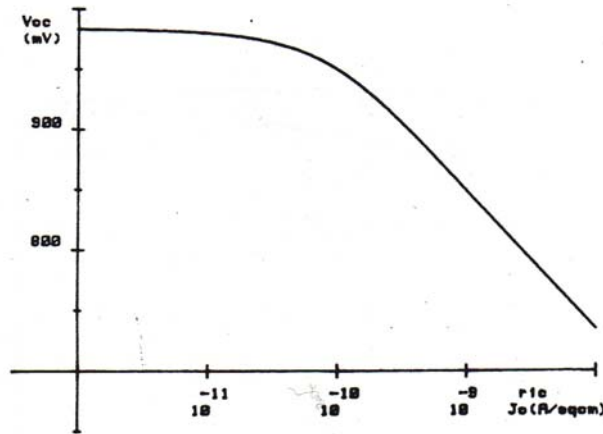
Si può notare come il secondo termine dell'equazione della corrente domini per correnti basse, mentre il primo per valori alti.

Inoltre, mentre  $I_0$  è proporzionale a  $n_i^2$ ,  $I_w$  è proporzionale a  $n_i$ , quindi nei semiconduttori con alta  $E_g$ , dove  $n_i$  è piccolo, il meccanismo di ricombinazione diventa più importante, potendo anche diventare il meccanismo dominante. In figura 6.3 è riportato, a titolo di esempio, l'andamento di

$V_{OC}$  in funzione di  $J_w = \frac{I_w}{A}$  per una cella solare al GaAs nella quale la  $J_0$  dipende prevalentemente dai parametri di diffusione degli elettroni minoritari nella base e lo spessore della cella è  $\gg L_n$

(cella su bulk). In tal modo si ha:  $J_0 = \frac{qD_e n_i^2}{L_e N_A}$ . Si può notare che, per valori di  $J_w \geq 10^{-11} \frac{A}{cm^2}$  si ha

una riduzione sensibile della  $V_{OC}$ .



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

il secondo termine dell'equazione della corrente domina per correnti basse mentre il primo per valori alti.

E' possibile riscrivere tale equazione con un unico termine, nella forma:

$$I = I_0 \left( e^{qV/nkT} - 1 \right) \quad (6.8)$$

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

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

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

Factor  $V_{oc}$  con  $\frac{V_{oc}}{n}$ .

Definendo il voltaggio normalizzato  $v_{oc} = \frac{qV_{oc}}{nkT}$  l'espressione empirica del Fill Factor (valida fino

alla quarta cifra decimale per valori di  $v_{oc} > 10$ ) diventa:

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

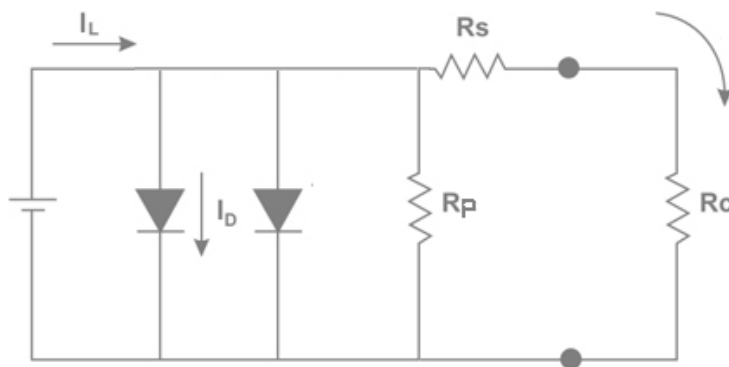
Un'altra perdita del Fill Factor è dovuta ai valori delle resistenze in serie  $R_s$  e in parallelo  $R_p$  che generalmente sono presenti nelle celle solari.

Includendo nella equazione della corrente del diodo anche la corrente di ricombinazione, possiamo scrivere per l'equazione della cella solare alla luce in assenza di perdite resistive:

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

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

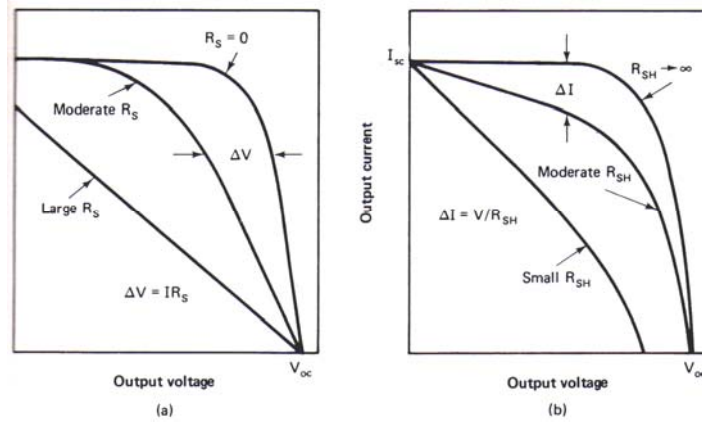
$$I = I_L - I_0 \left( e^{q(V+R_s I)/kT} - 1 \right) - I_W \left( e^{q(V+R_s I)/2kT} - 1 \right) - \frac{(V + R_s I)}{R_p} \quad (6.11)$$



**Figura 6.4** Circuito equivalente di un diodo considerando la corrente di ricombinazione e le perdite resistive

I processi fisici responsabili di tali resistenze sono diversi: per la resistenza serie il principale di questi è la resistenza del bulk del semiconduttore di cui è costituita la cella, assieme alle resistenze dei contatti metallici e alla resistenza di contatto tra tali contatti e il semiconduttore. La resistenza di bulk del semiconduttore è inevitabile. Essa è la principale causa della riduzione dell'efficienza alle alte concentrazioni. Per la resistenza in parallelo le cause principali sono la presenza di difetti del cristallo e impurità nella regione della giunzione.

Sia la resistenza in serie che quella in parallelo sono resistenze parassite che tendono a ridurre il valore del Fill Factor. Inoltre per alti valori di  $R_s$  si ha anche un calo di  $I_{sc}$  e per bassi valori di  $R_{SH}$  si ha un calo di  $V_{oc}$ , come mostrato in figura.



**Figura 6.5** Variazione della corrente e della tensione in funzione delle resistenze in serie ed in parallelo

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

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

si definisce inoltre una resistenza in serie normalizzata  $r_s$  :

$$r_s = \frac{R_S}{R_{CH}} \quad (6.13)$$

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

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

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

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

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

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

da cui l'espressione per il Fill Factor diventa:

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

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

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

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

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

### Introduzione

Nel 1960 Shockley e Queisser elaborarono una teoria per il calcolo del limite termodinamico per l'efficienza di conversione di una cella solare a singola giunzione. La teoria è stata applicata a diverse modalità d'illuminazione della cella, con e senza concentrazione della radiazione solare. In particolare, è stato trovato che, in condizioni di concentrazione limite ( $C \approx 46.000$  soli) della radiazione emessa da un corpo nero a 6000 K di temperatura, l'efficienza di conversione massima è pari al 40.7% ed è ottenuta per un valore di  $E_g$  (band gap energy) di 1.1 eV.

La questione dei limiti di efficienza di conversione di una cella solare è oggi un argomento di grande attualità, le cui motivazioni si basano sulla considerazione che le efficienze raggiunte nella pratica sono ancora troppo basse per permettere ai sistemi fotovoltaici di diventare competitivi con quelli tradizionali per la produzione di energia elettrica. Naturalmente anche i costi di produzione del sistema condizionano fortemente la fattibilità e convenienza di un sistema fotovoltaico, infatti essi costituiscono l'altra faccia della medaglia. Per avere un'idea concreta del peso dell'efficienza e del costo per unità di area del dispositivo FV sul costo finale del kWh, si tenga conto che per avere un costo del kWh elettrico da fotovoltaico che sia competitivo con quello commerciale attuale, ovvero  $0.02-0.04 \frac{\$}{kWh}$ , è necessario raggiungere l'efficienza di conversione del  $\approx 50\%$ .

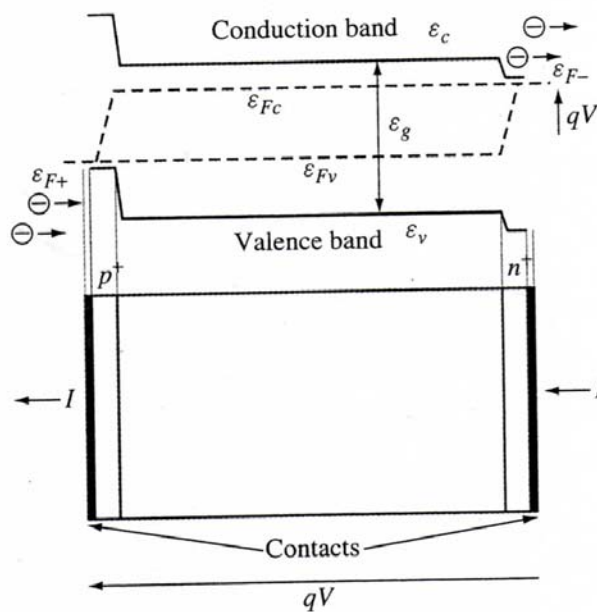
La rivisitazione teorica della conversione fotovoltaica, per il superamento dei limiti individuati dalla teoria di Shockley e Queisser (SQ), ha innescato tutta una serie di studi finalizzati alla ricerca di nuovi concetti, e nuove soluzioni tecnologiche, che sono riassunti sotto il termine di "fotovoltaico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

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

## L'equazione di bilanciamento di un convertitore fotovoltaico

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

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



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

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

La corrente estratta dalla cella risulta dalla differenza tra i flussi degli elettroni eccitati in CB dall'assorbimento di fotoni esterni e i flussi degli elettroni che decadono in VB producendo una emissione effettiva di luminescenza:

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

dove  $\varepsilon_G = \varepsilon_C - \varepsilon_V$  è la "band gap energy",  $\dot{N}_S, \dot{N}_R$  sono i flussi fotonici in ingresso e in uscita dal semiconduttore, rispettivamente. La corrente  $I$  della (2.2) corrisponde agli elettroni che lasciano la CB dal contatto n+ e a quelli che entrano nella VB attraverso il contatto p+.

L'espressione generica del flusso fotonico è del tipo:

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

dove:  $T$  è la temperatura della sorgente dei fotoni,  $\mu$  è il potenziale chimico della radiazione,  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  sono i limiti dell'intervallo energetico dei fotoni e  $H$  è l'étendue, o invariante di Lagrange. Per il flusso fotonico della radiazione incidente su una cella di area unitaria ad un sole abbiamo:

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

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

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

Inoltre abbiamo per il flusso fotonico emesso dalla cella:

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

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

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

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

$$\dot{N}_R = \dot{N} \cdot (T_A, qV, \varepsilon_G, \infty, \pi) \quad (7.6')$$

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \dot{N}_R &= \frac{2\pi}{h^3 c^2} \cdot \int_{\varepsilon_G}^{\infty} d\varepsilon \cdot \varepsilon^2 \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon - qV}{k_B T_A}\right) = \dots \\ &\dots = \frac{2\pi k_B T}{h^3 c^2} \cdot [4(k_B T)^2 + 2\varepsilon_G k_B T + \varepsilon_G^2] \exp\left(\frac{qV - \varepsilon_G}{k_B T_A}\right) \end{aligned} \quad (7.9)$$

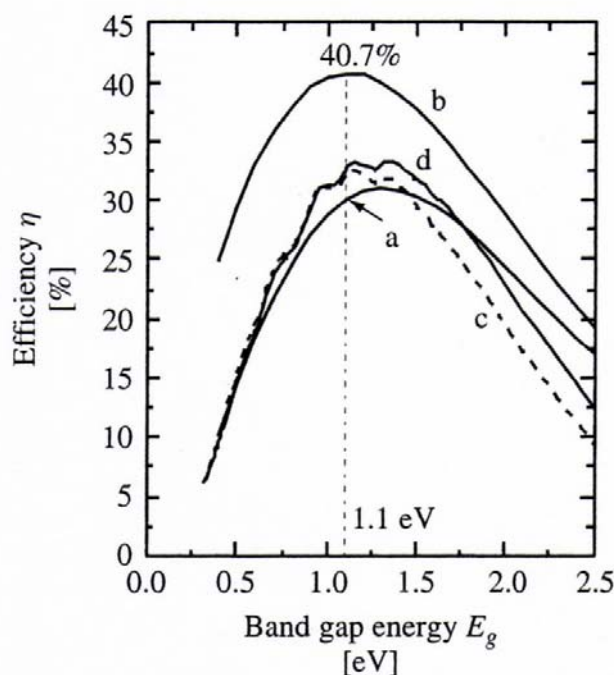
dalla quale deriva la curva caratteristica corrente-tensione a singolo esponenziale.

Si trova per il limite di efficienza della cella SQ:



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

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



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

La Fig. 7.2 mostra che l'efficienza limite è decisamente più alta in condizioni di massima concentrazione della luce. Il valore massimo, 40.7%, è ottenuto per  $\varepsilon_G = 1.1$  eV. Per luce non concentrata, le curve di efficienza si sovrappongono abbastanza. In particolare, si trova un valore di efficienza intorno al 31% per la stessa radiazione non concentrata e in corrispondenza a un valore di  $\varepsilon_G$  di 1.3 eV. Valori massimi intorno al 33% si ottengono invece per una radiazione solare non concentrata di spettro AM1.5D (componente diretta) o AM1.5G (componente globale). Nella pratica, le efficienze massime ottenute ad un sole sono del  $\approx 25\%$  con celle al GaAs, che hanno una  $\varepsilon_G$  di 1.42 eV, molto vicina al valore corrispondente alla massima efficienza teorica. Le efficienze pratiche non sono quindi così distanti dai limiti termodinamici calcolati. Il problema quindi

dell'innalzamento dell'efficienza reale di un dispositivo fotovoltaico si pone, non tanto nella ricerca di materiali semiconduttori e di tecnologie di fabbricazione di celle a singola giunzione che si avvicinino il più possibile ai limiti teorici SQ, perché questo, in pratica già avviene. Quello che serve è trovare nuove architetture di cella che abbiano valori limiti di efficienza ben al di là di quelli della teoria di Schokley e Queisser.

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

### La cella solare monocromatica

La teoria SQ, se applicata ad una cella solare monocromatica, ovvero illuminata da una radiazione monocromatica, porta a dei risultati sorprendenti per quanto riguarda l'efficienza limite. Infatti, come vedremo, sono previsti valori teorici di efficienza che si avvicinano al 90%.

Consideriamo la cella SQ illuminata da fotoni con energia confinata entro un piccolo intervallo  $\Delta\varepsilon$  attorno al valore centrale  $\varepsilon$ . Ipotizziamo inoltre che la radiazione di luminescenza emessa dalla cella sia confinata all'interno dello stesso intervallo. Immaginiamo quindi un concentratore solare con un angolo di accettazione  $\theta_S$  pari alla divergenza solare, dotato di un filtro che seleziona la luce monocromatica. Il concentratore produce un'illuminazione isotropa sul ricevitore. I fotoni emessi in tutte le direzioni dalla cella come luce di luminescenza pervengono all'apertura d'ingresso entro un cono con un semiangolo  $\theta_S$ . Essi sono reindirizzati verso il Sole con la stessa étendue dei fotoni incidenti. I fotoni al di fuori di questo cono sono riflessi indietro verso la cella e riciclati.

La corrente  $\Delta I$  della cella monocromatica è data da:

$$\Delta I = i(\varepsilon, V) \cdot \Delta\varepsilon = q \cdot (\dot{n}_S - \dot{n}_R) \cdot \Delta\varepsilon = \dots$$

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

Definiamo ora una temperatura di cella equivalente  $T_R$ :

$$\frac{\varepsilon}{k_B T_R} = \frac{\varepsilon - qV}{k_B T_A} \quad (7.12)$$

da cui si ottiene:

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

Si trova per la potenza prodotta dalla cella:

$$\begin{aligned} \Delta \dot{W} &= \frac{2H_{SR}}{h^3 c^2} \cdot \left[ \frac{\varepsilon^3 \Delta \varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T_S}\right) - 1} - \frac{\varepsilon^3 \Delta \varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T_R}\right) - 1} \right] \cdot \left( 1 - \frac{T_A}{T_R} \right) = \dots \\ &\dots = (\dot{e}_S - \dot{e}_R) \cdot \Delta \varepsilon \cdot \left( 1 - \frac{T_A}{T_R} \right) \quad (7.15). \end{aligned}$$

Troviamo che il lavoro estratto dalla cella monocromatica coincide con il lavoro estratto da una macchina di Carnot alimentata da una energia termica  $\Delta q = (\dot{e}_S - \dot{e}_R) \cdot \Delta \varepsilon$ .

Questo risultato è caratteristico di una cella monocromatica, ovvero di una cella che lavora con un determinato valore  $\varepsilon$  di energia fotonica. Nel caso generale, ovvero quando la cella è illuminata da una radiazione ad ampio spettro, come quella del Sole, non è possibile ottenere un risultato simile a quello di una macchina di Carnot ideale. Infatti, fissato un valore di  $V$ , la temperatura equivalente verrebbe a dipendere da valore dell'energia  $\varepsilon$  e quindi non sarebbe possibile definire una singola temperatura equivalente  $T_R$  per tutto lo spettro.

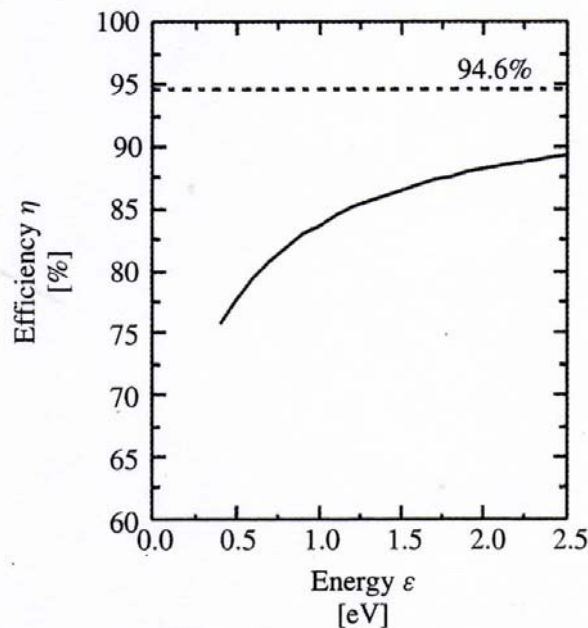
Il calcolo dell'efficienza di una cella monocromatica può essere fatto secondo due diversi criteri, per i quali si valuta, a denominatore, un diverso contributo dell'energia incidente. Escludiamo naturalmente di considerare la potenza incidente pari a  $\sigma_{SB} \cdot T_S^4$ , in quanto l'energia non utilizzata in ingresso (fuori dell'intervallo  $\Delta \varepsilon$ ) e riflessa dall'apertura del concentratore può essere, in linea

teorica, opportunamente deviata e utilizzata da altri convertitori solari. Quindi possiamo considerare come potenza utilizzata  $\dot{e}_S \cdot \Delta\mathcal{E}$ , ottenendo per l'efficienza monocromatica  $\eta_{mc}$ :

$$\eta_{mc} = \frac{qV \cdot (\dot{n}_S - \dot{n}_R)}{\dot{e}_S} \Big|_{\max} = \left( 1 - \frac{\dot{e}_R}{\dot{e}_S} \right) \left( 1 - \frac{T_A}{T_R} \right) \Big|_{\max} \quad (7.16)$$

La  $\eta_{mc}$  è riportata in Fig. 7.3.

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



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

In alternativa a questa definizione di efficienza, ne esiste un'altra per la quale la potenza utilizzata non è  $\dot{e}_S \cdot \Delta\mathcal{E}$ , ma quella effettivamente dissipata nel processo di conversione, che è uguale a  $(\dot{e}_S - \dot{e}_R) \cdot \Delta\mathcal{E}$ , in quanto la potenza  $\dot{e}_R \cdot \Delta\mathcal{E}$  è rispedita verso il Sole, dove viene riciclata (permettendo in linea teorica ad esso di allungarne la vita ritardando il processo di rilascio

dell'energia!). Questa definizione standard di efficienza darebbe l'efficienza termodinamica  $\eta_{th}$  della cella monocromatica:

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

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

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

La definizione di efficienza termodinamica  $\eta_{th}$ , seppure plausibile, è basata sull'ipotesi teorica del riciclaggio dei fotoni riflessi indietro dalla cella verso il Sole. Più realistica è la definizione tecnica di efficienza, ottenuta dividendo la potenza erogata per la potenza effettivamente incidente sul concentratore nell'intervallo  $\Delta\varepsilon$ , trascurando la radiazione riflessa verso il Sole. In tal caso l'efficienza limite della cella SQ monocromatica non può raggiungere quella di Carnot.

La definizione di efficienza termodinamica potrebbe essere adeguata a descrivere una cella solare monocromatica accoppiata ad una sorgente radiante situata in prossimità del ricevitore, come avviene per il termofotovoltaico (TPV) oppure per il termofotonico (TPH).

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

In accordo con tale teoria, si ottiene la seguente espressione per l'efficienza:

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

$$\dots = 1 - \frac{4}{3} \left( \frac{T_A}{T_S} \right) + \frac{1}{3} \left( \frac{T_A}{T_S} \right)^4 \quad (7.18)$$

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

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

### **Introduzione**

Come è stato visto discutendo la teoria di Schokley e Queisser (SQ), il limite massimo raggiungibile da una cella solare a singola giunzione è del 40.7%. Questo limite, però, è ottenibile con una cella ideale SQ, con “energy gap”  $\varepsilon_G = 1.1$  eV e operante alla massima concentrazione possibile ( $C = 46050$ ). In condizioni d’illuminazione ad un sole questo limite di efficienza scende sensibilmente, portandosi al 31%. In pratica le efficienze ottenibili con una cella a singola giunzione non superano i valori del  $\approx 25\%$ . D’altra parte, pure valori limite ragguardevoli come il 40.7%, risultano piuttosto bassi rispetto ai valori previsti per una macchina reversibile ideale che operi secondo un ciclo di Carnot tra due riserve termiche a 6000 K e 300 K. Questi ultimi infatti si aggirano intorno al 95%.

I dispositivi di conversione fotovoltaica pensati per superare i limiti imposti dalla teoria SQ costituiscono un nuovo settore di ricerca che va sotto il nome di “fotovoltaico di III generazione” (3GPV). La storia del fotovoltaico, infatti, è caratterizzata da un primo periodo in cui sono stati sviluppati dispositivi a film spesso di semiconduttori cristallini (monocristallini e policristallini), in particolare realizzati con Silicio, e da un secondo periodo nel quale sono stati sviluppati dispositivi a film sottile, sia di tipo organico che inorganico. Tra questi ultimi sono di particolare importanza i dispositivi a base di Silicio amorfo (a-Si), diseleniuro di Rame e Indio (CuInSe<sub>2</sub>) e tellururo di Cadmio (CdTe).

La questione che si pone oggi è dunque questa: è possibile ideare e realizzare convertitori fotovoltaici che abbiano efficienza prossima a quella di un ciclo di Carnot? In linea di principio ciò non è possibile, in quanto, nella definizione di efficienza termodinamica  $\eta_{th}$  di un ciclo di Carnot, il termine a denominatore è la potenza consumata, ovvero quella in arrivo meno quella rilasciata dal convertitore. L’efficienza di un convertitore solare è definita invece considerando al denominatore la potenza in arrivo, che è più alta di quella consumata e che quindi porta ad un valore di efficienza più basso. Nonostante ciò, questo limite di efficienza, detta efficienza di Landsberg, è anch’esso molto alto e pari al 93.3%. Nessun convertitore solare ideale conosciuto è però in grado di raggiungere valori di efficienza così elevati. Scopo del fotovoltaico 3GPV è allora quello di ideare

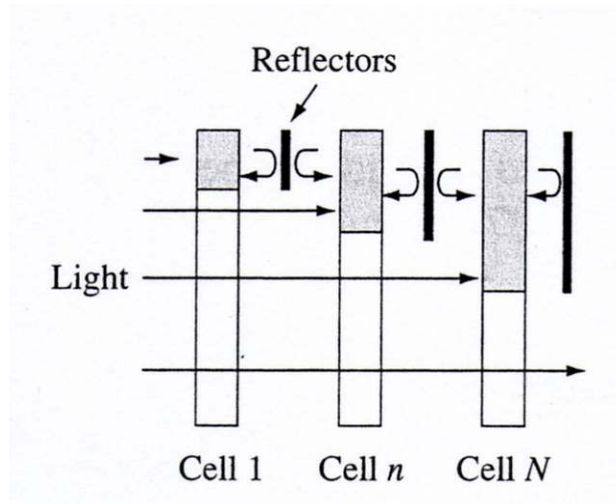
concetti completamente innovativi per i convertitori solari, che portino al superamento delle efficienze SQ e all'avvicinamento alle efficienze di Landsberg.

Di seguito sono presentati i principali concetti che sono alla base del 3GPV.

### Celle solari multigiunzione

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

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



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

Una pila di celle solari è formata sovrapponendo una sull'altra le singole celle. Se le celle sono disposte nella pila in modo che la loro "energy gap" sia discendente lungo la direzione di propagazione della luce, ogni cella assorbirà una certa frazione dello spettro solare corrispondente ad un intervallo di energia adiacente e superiore all'energia  $\varepsilon_G$  della cella corrispondente.

La pila di Fig. 8.1 può anche essere realizzata interponendo tra una cella e l'altra un filtro passa-basso (in termini di lunghezza d'onda) che serve a confinare la radiazione di luminescenza. Lavorando con un numero finito di celle, la presenza dei filtri contribuisce ad aumentare l'efficienza del sistema. Per  $N = \infty$  la loro presenza è invece indifferente.

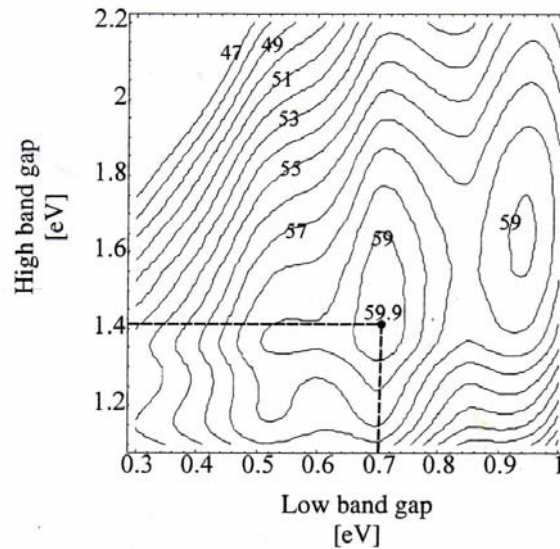


Per una pila di due celle abbiamo per la potenza generata:

$$W = qV_L \cdot \left[ \dot{N}(T_S, 0, \varepsilon_{GL}, \varepsilon_{GH}, H_S) - \dot{N}(T_A, qV_L, \varepsilon_{GL}, \varepsilon_{GH}, H_R) \right] + \dots$$

$$\dots + qV_H \cdot \left[ \dot{N}(T_S, 0, \varepsilon_{GH}, \infty, H_S) - \dot{N}(T_A, qV_H, \varepsilon_{GH}, \infty, H_R) \right] \quad (8.1)$$

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



**Figura 8.2.** Mappa di efficienza di un tandem di celle ideali sotto illuminazione AM1.5D (767.2 W/m<sup>2</sup>).

Due semiconduttori che si adatterebbero bene a formare un tandem di questo tipo sono, ad esempio, il Germanio Ge ( $\varepsilon_G = 0.66$  eV a 300 K) e l’Arseniuro di Gallio GaAs ( $\varepsilon_G = 1.4$  eV a 300 K). Un esempio pratico di cella tandem è: InGaP/GaAs e Ge operante a  $C = 210x$ , che ha fornito un’efficienza del 34% con AM1.5G.

Una pila con un numero infinito di celle monocromatiche, ciascuna polarizzata alla propria tensione  $V(\varepsilon)$  dà un’efficienza teorica pari a:

$$\eta = \frac{\int_0^{\infty} d\varepsilon \eta_{mc}(\varepsilon) \cdot \dot{e}_S}{\int_0^{\infty} d\varepsilon \cdot \dot{e}_S} = \frac{1}{\sigma_{SB} \cdot T_S^4} \cdot \int_0^{\infty} d\varepsilon \cdot \eta_{mc}(\varepsilon) \cdot \dot{e}_S = \dots$$

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

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

Nel caso di un tandem di due celle abbiamo:

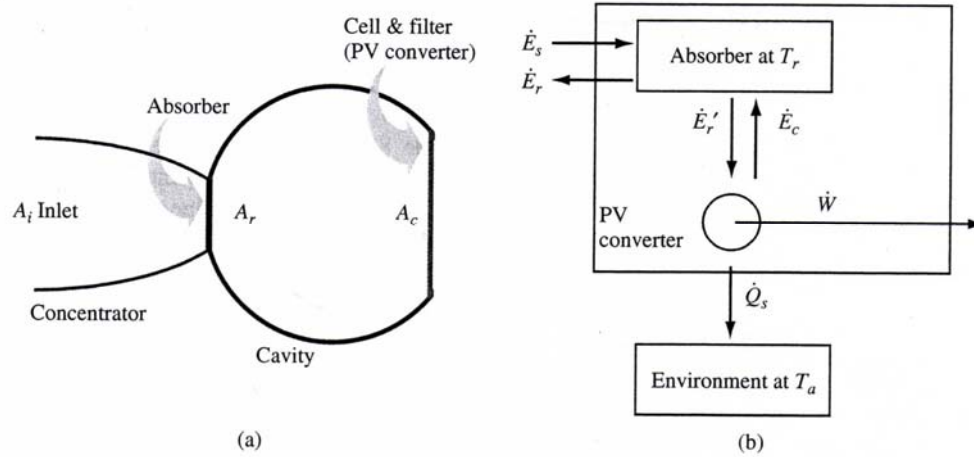
$$I = q \cdot \left[ \dot{N}(T_S, 0, \varepsilon_{GL}, \varepsilon_{GH}, H_S) - \dot{N}(T_A, qV_L, \varepsilon_{GL}, \varepsilon_{GH}, H_R) \right]$$

$$= q \cdot \left[ \dot{N}(T_S, 0, \varepsilon_{GH}, \infty, H_S) - \dot{N}(T_A, qV_H, \varepsilon_{GH}, \infty, H_R) \right] \quad (8.3)$$

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

### **Il convertitore termofotovoltaico (TPV)**

In un convertitore TPV una cella solare converte la radiazione emessa da un corpo riscaldato (emettitore). Noi consideriamo il caso interessante in cui l'emettitore sia riscaldato per mezzo di luce solare concentrata (Fig. 8.3).



**Figura 8.3.** Schema di un convertitore TPV (a) e flussi termodinamici coinvolti (b).

La cella solare è posta all'interno di una cavità riflettente ideale ( $R = 1$ ). Anche la superficie interna del concentratore è ipotizzata ideale ( $R = 1$ ). I raggi emessi dal radiatore nella cavità che non assorbiti dalla cella sono riassorbiti dal radiatore e contribuiscono così al mantenimento della sua temperatura. Questa è la caratteristica fondamentale di un sistema TPV: mentre nel sistema Sole-cella la radiazione riflessa dalla cella è persa nell'ambiente esterno, nel sistema TPV la sorgente di radiazione è locale ed è in grado di riassorbire i fotoni riflessi o emessi per luminescenza dalla cella e quindi l'energia corrispondente a questa radiazione non è dispersa nell'ambiente, ma riciclata nel radiatore per essere nuovamente riemessa e assorbita dalla cella. La cella è ricoperta con un filtro ideale che trasmette solo fotoni con energia  $\varepsilon$  entro l'intervallo  $\Delta\varepsilon$ .

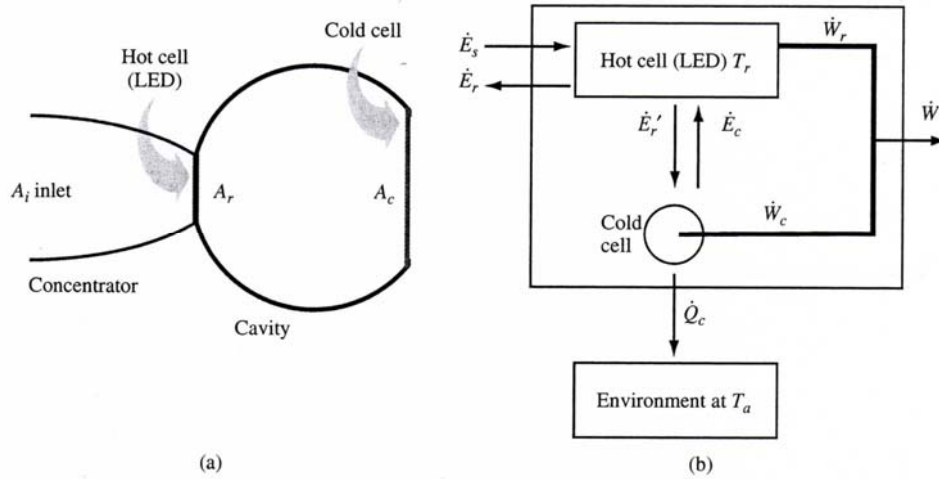
L'efficienza di conversione TPV è riassunta nell'equazione di seguito:

$$\eta = \left(1 - \frac{T_R^4}{T_S^4}\right) \left(\frac{qV}{\varepsilon}\right) = \left(1 - \frac{T_R^4}{T_S^4}\right) \left(1 - \frac{T_A}{T_C}\right) \quad (8.4)$$

con  $T_C$  temperatura equivalente della cella. Per  $T_S = 600$  K e  $T_A = 300$  K si trova  $\eta = 85.4\%$  per una temperatura  $T_C = T_R = 2544$  K.

### Il convertitore termofotonico (TPH)

La conversione termofotonica è un concetto molto recente proposto da Green. Una cella solare converte la radiazione luminescente emessa da un LED riscaldato (Fig. 8.4).



**Figura 8.4.** Schema di un convertitore TPH (a) e flussi termodinamici coinvolti (b).

Il LED emette radiazione essendo alimentato elettricamente dalla cella fredda e radiativamente dal Sole. La potenza elettrica che alimenta il LED va sottratta a quella generata dalla cella fredda. Il TPH è una generalizzazione del TPV e coincide col TPV quando il LED lavora in condizioni di corto circuito.

L'efficienza di conversione TPH si può esprimere come segue:

$$\eta = \left(1 - \frac{T_R^4}{T_S^4}\right) \left(1 - \frac{\dot{Q}_C}{\dot{Q}_R}\right) = \left(1 - \frac{T_R^4}{T_S^4}\right) \left(\frac{qV_C/\varepsilon - qV_R/\varepsilon}{1 - qV_R/\varepsilon}\right) \quad (8.5)$$

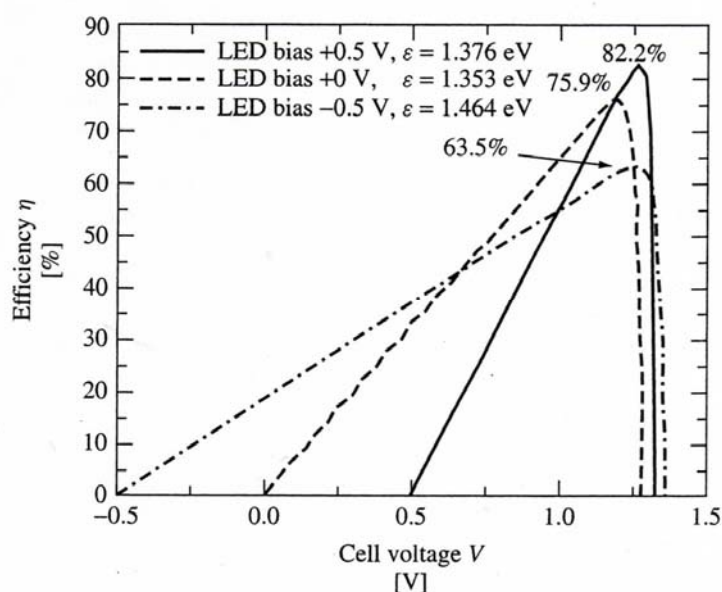
dove  $\dot{Q}_C$  è il flusso di calore trasmesso dalla cella all'ambiente,  $\dot{Q}_R$  è il flusso di calore immesso dal Sole nel LED,  $T_S$  è la temperatura del Sole,  $T_R$  è la temperatura del LED e  $T_C$  è la temperatura della cella.

Rispetto al convertitore TPV, il convertitore TPH ha un ulteriore grado di libertà che è la tensione di polarizzazione del LED,  $V_R$ . L'efficienza TPH si può esprimere con una espressione simile a quella TPV:

$$\eta = \left(1 - \frac{T_R^4}{T_S^4}\right) \left(1 - \frac{T_A}{T_R}\right) \quad (8.6)$$

L'Eq. (8.6) vale per qualunque valore di  $V_R$ . Quindi il convertitore TPH ha lo stesso limite di efficienza del TPV.

L'efficienza TPH è mostrata in Fig. 8.5 in funzione di  $V_C$  e per tre diversi valori di  $V_R$ : +0.5 V (polarizzazione diretta, curva a), 0 V (condizione TPV, curva b), -0.5 V (polarizzazione inversa, curva c). Le efficienze massime sono rispettivamente: 82.2%, 75.9%, 63.5%.



**Figura 8.5.** Efficienza TPH in funzione della tensione di polarizzazione della cella.

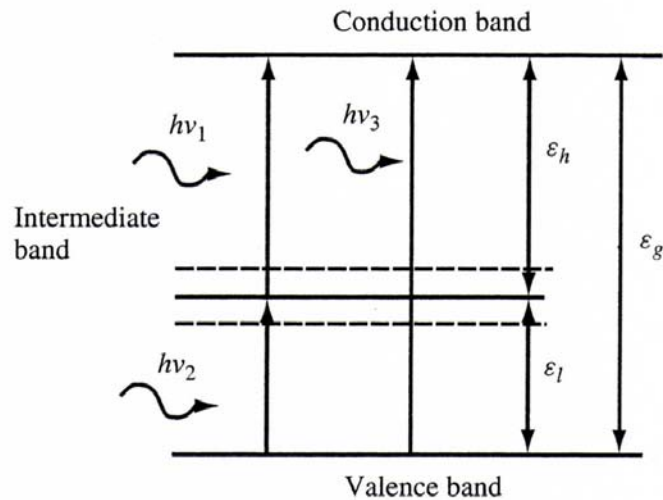
Le curve a), b) e c) di Fig. 8.5 sono ottenute a diverse temperature del LED e rispettivamente: a) 2574 K, b) 3551 K, c) 4364 K.

Usando il concetto TPH si vede che è possibile ottenere efficienze limite più alte per temperature del ricevitore (LED) più basse.

### Celle solari a banda intermedia

Uno dei motivi che causa una ridotta efficienza nelle celle solari a singola giunzione è il fatto che i fotoni con energia  $\varepsilon < \varepsilon_G$  attraversano la cella senza produrre coppie elettrone-lacuna. Per rendere efficaci anche i fotoni con  $\varepsilon < \varepsilon_G$  si è pensato di introdurre, all'interno della banda proibita del

semiconduttore, una banda intermedia IB, come illustrato in Fig. 8.6. In tal modo è possibile assorbire fotoni con energia  $h\nu_1$  per eccitazione degli elettroni dalla IB alla CB, oppure con energia  $h\nu_2$  per eccitazione degli elettroni dalla VB alla IB, infine con energia  $h\nu_3$  per eccitazione degli elettroni dalla VB alla CB. In definitiva sono usati due tipi di fotoni a bassa energia per pompare elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione passando attraverso la banda intermedia. Naturalmente la banda intermedia deve essere parzialmente piena di elettroni in modo che vi siano sufficienti livelli vuoti per accomodare gli elettroni eccitati dalla VB, e che vi siano sufficienti elettroni in essa da eccitare verso la CB. La Fig. 8.7 riporta la struttura di una cella a banda intermedia, insieme al diagramma a bande all'equilibrio e in condizioni di polarizzazione diretta.



**Figura 8.6.** Diagramma a bande di una cella solare a banda intermedia.

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

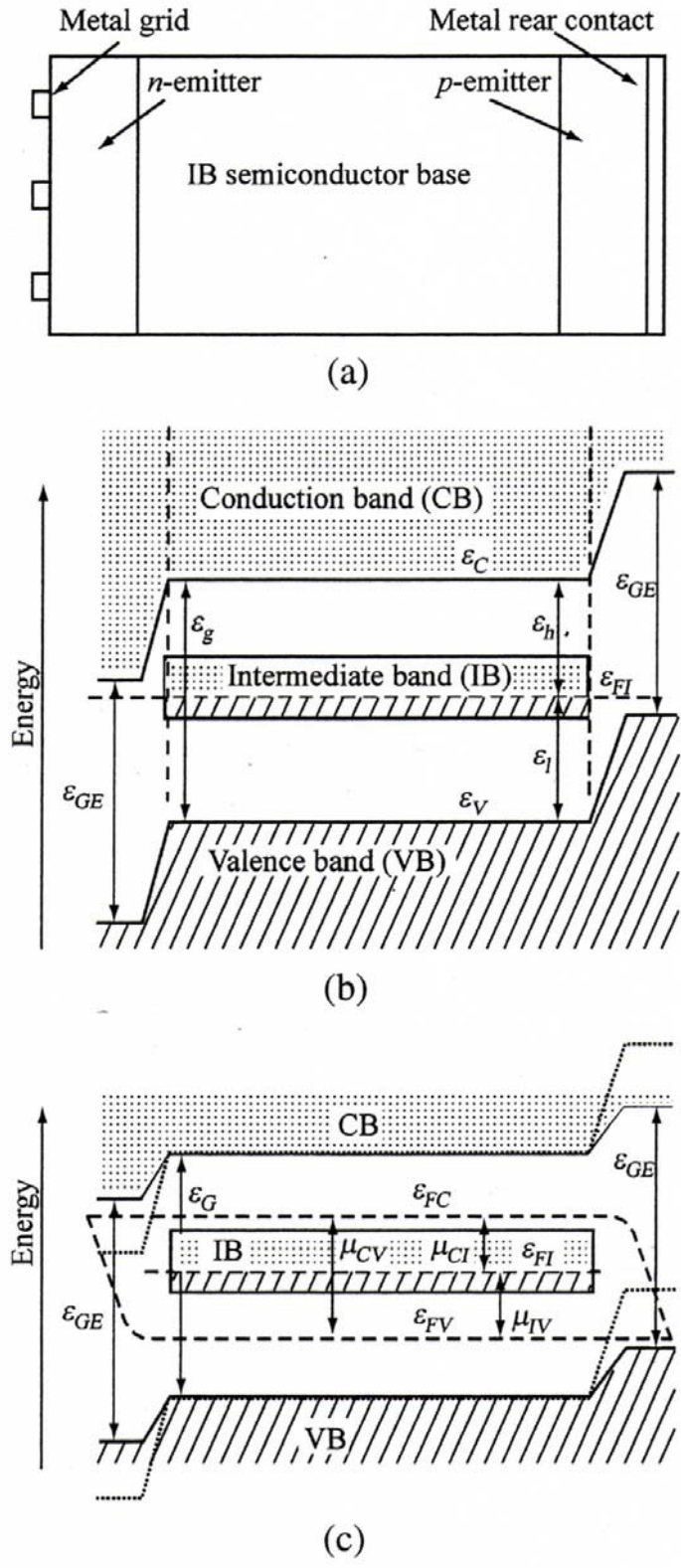
$$I = q \cdot \left[ \dot{N}(T_s, 0, \varepsilon_G, \infty, \pi) - \dot{N}(T, \mu_{CV}, \varepsilon_G, \infty, \pi) \right] + \dots$$

$$\begin{aligned}
& \dots + q \cdot \left[ \dot{N}(T_S, 0, \varepsilon_H, \varepsilon_G, \pi) - \dot{N}(T, \mu_{CI}, \varepsilon_H, \varepsilon_G, \pi) \right] + \dots \\
& \dots + q \cdot \left[ \dot{N}(T_S, 0, \varepsilon_L, \varepsilon_H, \pi) - \dot{N}(T, \mu_{IV}, \varepsilon_L, \varepsilon_H, \pi) \right] = \dots \\
& \dots + q \cdot \left[ \dot{N}(T_S, 0, \varepsilon_H, \varepsilon_G, \pi) - \dot{N}(T, \mu_{CI}, \varepsilon_H, \varepsilon_G, \pi) \right] = \dots \quad (8.7)
\end{aligned}$$

Si ha inoltre:

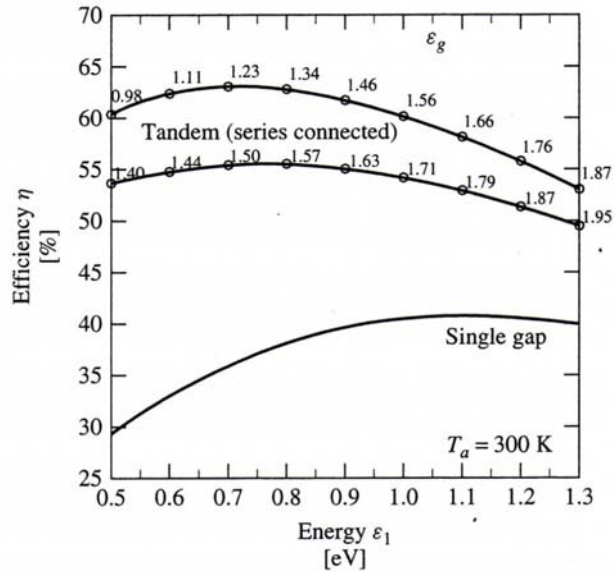
$$qV = \mu_{CV} = \mu_{CI} + \mu_{IV} \quad (8.8)$$

La massima efficienza del 63.2% (vedi Fig. 8.8) è ottenuta con una cella di “energy gap”  $\varepsilon_G = 1.95$  eV, con  $\varepsilon_L = 0.71$  eV e  $\varepsilon_H = 1.24$  eV, operante alla massima concentrazione solare ( $C=46050x$ ) [4].



**Figura 8.7.** (a) Struttura della cella IB; (b) diagramma a bande all'equilibrio; (c) diagramma a bande in polarizzazione diretta.





**Figura 8.8.** Efficienza limite della cella a banda intermedia IB sotto la massima concentrazione solare in funzione di  $\varepsilon_L$  (curva superiore), confrontata con l'efficienza limite di una cella solare a singola gap con  $\varepsilon_G = \varepsilon_L$  (curva inferiore) e con l'efficienza limite di un tandem di due celle solari con  $\varepsilon_L = \varepsilon_G$  della cella a minore "energy gap".

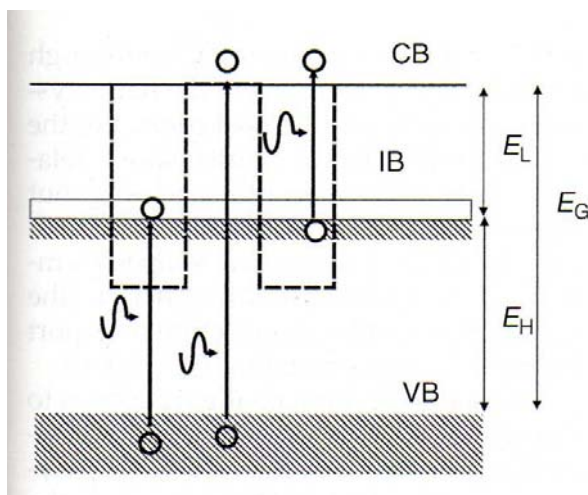
### Celle solari a "Punto Quantico"

Le celle solari a "punto quantico" (dall'inglese *quantum dot*, *QD*) sono dispositivi fotovoltaici di terza generazione che utilizzano gli effetti di quantizzazione che si manifestano all'interno di nanoparticelle di semiconduttore allo scopo di innalzare l'efficienza di conversione tipica di una cella a singola giunzione. Il QD è una nanostruttura formata da un'inclusione di un materiale semiconduttore con dimensioni tipiche comparabili alla lunghezza d'onda di De Broglie degli elettroni. Tale struttura genera un pozzo di potenziale tridimensionale che confina i portatori di carica (elettroni e lacune) in una piccola regione di spazio in cui i livelli energetici divengono discreti. Quest'ultima proprietà ha portato all'associazione tra punti quantici ed atomi generando lo pseudonimo "atomi artificiali". La banda proibita del QD, inoltre, può essere modulata variando le sue dimensioni.

L'applicazione dei QD nelle celle solari 3GPV può essere fatta secondo due diverse procedure, ciascuna delle quali porta ad un sensibile innalzamento della fotocorrente, e quindi dell'efficienza. Per comprendere meglio la funzione dei QD nelle due procedure, è utile ribadire quali sono i

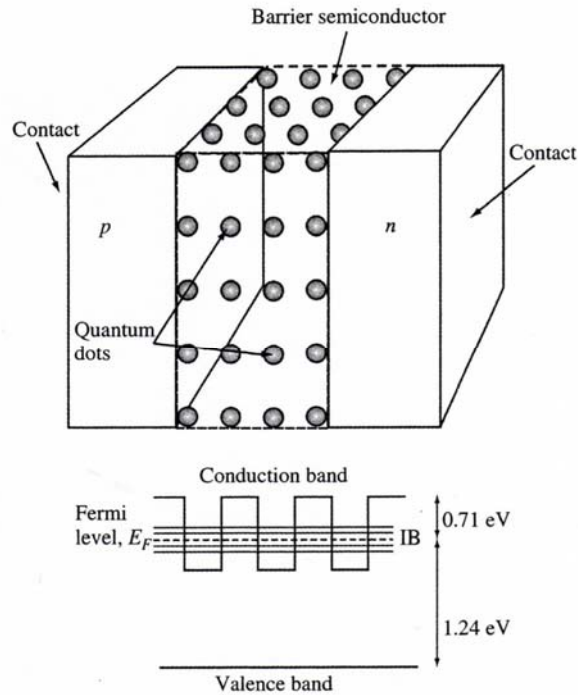
principali fenomeni che condizionano l'efficienza di una cella solare, i cui limiti termodinamici sono stati trovati con la teoria SQ.

Il primo fenomeno è l'esistenza di una porzione generalmente non trascurabile di fotoni con un'energia  $E = hc/\lambda < E_g = hc/\lambda_g$ , insufficiente ad eccitare elettroni dalla banda di valenza VB alla banda di conduzione CB, e quindi a produrre coppie di portatori liberi elettrone-lacuna. Per ovviare a questa limitazione, è stata ideata una procedura basata sulla formazione di una banda intermedia IB all'interno della banda proibita del semiconduttore. Questa banda permette l'assorbimento di fotoni con energia  $E < E_g$  e l'eccitazione di elettroni dalla VB alla IB, seguita dall'assorbimento di fotoni con  $E < E_g$  e l'eccitazione di elettroni dalla IB alla CB. La Fig. 8.9 mostra lo schema della struttura di un semiconduttore con banda intermedia e le possibili transizioni ottiche.



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

I concetti fondamentali che sono alla base del funzionamento di una cella solare a banda intermedia sono stati presentati nel paragrafo precedente. Qui ci limitiamo ad osservare le peculiarità di funzionamento delle celle solari a banda intermedia che utilizzano i QD. Nei QD, gli stati elettronici all'interno delle buche di potenziale (quantum wells), a causa della loro densità, subiscono una delocalizzazione ed una sovrapposizione fino al punto di formare una serie di minibande (vedi Fig. 8.10). I QD sono in grado di isolare la banda intermedia dalla banda di conduzione e di impedire le transizioni dalla CB alla IB.



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

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

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

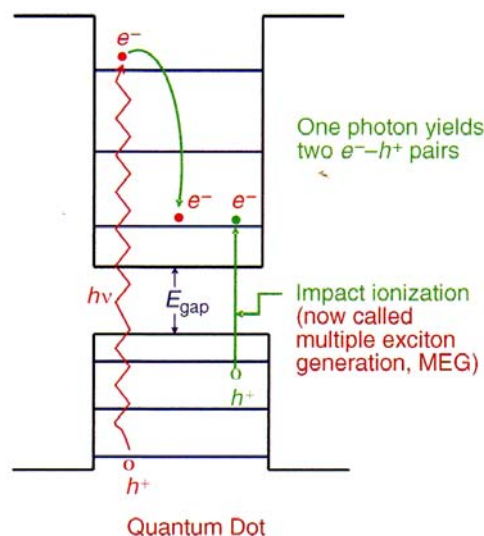
I) nella prima l'estrazione delle cariche viene fatta prima della loro termalizzazione. Questa strada porta ad un innalzamento del fotovoltaggio ( $V_{oc}$ ). Il limite termodinamico associato è del 66% ad 1 sole e 86% al limite della concentrazione solare (46300 soli).

II) nella seconda vengono prodotte, per mezzo dei portatori caldi, due o più coppie elettrone-lacuna, ovvero si ha una generazione multipla di eccitoni (*multiple exciton generation, MEG*). Questa strada porta ad un innalzamento della fotocorrente ( $I_{sc}$ ). Il limite termodinamico associato è del 45% ad 1 sole e 86% al limite della concentrazione solare (46300 soli).

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

Nei semiconduttori bulk più noti, come il Si e il GaAs, la ionizzazione per impatto (II) è poco efficace perché fortemente in competizione con lo scattering elettrone-fonone. In Si, ad esempio, l'efficienza della II è solo del 5% a  $h\nu = 4.0 \text{ eV} = 3.6 E_g$  e del 25% a  $h\nu = 4.8 \text{ eV} = 4.4 E_g$ . L'energia di soglia per il fenomeno II, cioè, è molto spostata verso il blu e impedisce a questi semiconduttori bulk di utilizzare questo fenomeno per aumentare l'efficienza.

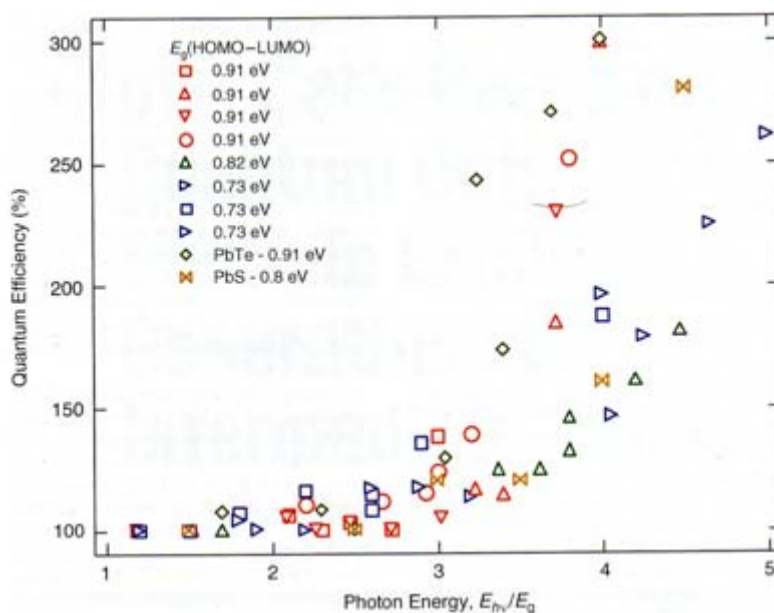
La situazione cambia drasticamente nei semiconduttori QD. In questo caso il processo Auger inverso della moltiplicazione degli eccitoni è molto esaltato a causa del sconfinamento quantistico e dell'aumento dell'interazione coulombiana elettrone-lacuna. Inoltre, il momento reticolare non deve essere conservato. Il fenomeno MEG è illustrato in Fig. 8.11. Un fotone altamente energetico produce un elettrone caldo in banda di conduzione che rilassa in maniera radiativa su un livello inferiore della stessa banda.



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

Il fotone emesso in seguito a questo rilassamento promuove un secondo elettrone dalla VB alla CB, con il risultato che a partire da una coppia e-h altamente energetica si formano due coppie e-h con energia più bassa, e quindi con minore perdita di energia per termalizzazione. Questo avviene a partire da un singolo fotone, e ciò significa che l'efficienza quantica QY è diventata uguale a 2. Fenomeni MEG rilevanti sono stati ottenuti in nanocristalli di PbSe, PbS, CdSe. Con QD di PbSe di 3.9 nm di diametro ed energia  $h\nu = 4.0 E_g$  sono stati ottenuti QY fino al 300%, con formazione quindi di tre eccitoni per fotone per ogni QD fotoeccitato. QY fino al 700% sono riportati anche in PbSe QD con energia di eccitazione  $h\nu = 8.0 E_g$ . La Fig. 8.12 riporta i risultati di QY ottenuti con QD di PbSe, PbS e PbTe in funzione del rapporto tra l'energia del fotone e la bandgap.

E' da precisare che, sebbene siano stati misurati QY fino al 300% per la formazione degli eccitoni nei QD, finora non sono stati misurati questi QY in termini di fotocorrente in una cella solare. Questo risultato comporterebbe infatti la dissociazione degli eccitoni multipli, la separazione degli elettroni e delle lacune e la loro collezione in un circuito esterno. Calcoli termodinamici prevedono efficienze del 42% per QY=200% e del 43% per QY=300%.



**Figura 8.12.** Efficienza quantica per la formazione di eccitoni da un singolo fotone in funzione dell'energia fotonica espressa come rapporto tra l'energia fotonica e la bandgap del QD (energia HOMO-LUMO).

Nella seguente tabella sono riassunte le massime efficienze teoriche ottenibili, alla concentrazione di un sole, con differenti tecnologie del 3GPV a confronto con quella determinata dalla teoria SQ per una cella a singola giunzione (GaAs):

<b>Tipo di dispositivo:</b>	<b>Efficienza limite</b>
Cella a singola giunzione (GaAs)	<b>31%</b>
Cella multigiunzione	<b>59.9%</b>
Cella a banda intermedia	<b>63.2%</b>
Cella a punto quantico	<b>66%</b>
Convertitore termofotonico	<b>82.2%</b>
Convertitore termofotovoltaico	<b>85.4%</b>
Serie di celle monocromatiche	<b>86.8%</b>
Cella monocromatica	<b>94.6%</b>

## 9. Concentrazione solare

La concentrazione solare in ambito fotovoltaico è volta a diminuire l'uso di materiali semiconduttori sostituendoli con ottiche che concentrano la radiazione solare su celle di piccole dimensioni.

Esiste un limite termodinamico alla concentrazione della luce solare, che dipende dalle caratteristiche geometriche e fisiche del sistema sole terra.

Questo limite si determina considerando che un corpo scaldato dal sole non può raggiungere una temperatura maggiore di quella della sorgente. A questo scopo si prende l'esempio di un corpo nero ad AM0: sapendo che l'irradianza fuori dall'atmosfera terrestre è pari a  $1367 \frac{W}{m^2}$  si determina la sua temperatura di equilibrio mediante la legge di Stefan-Boltzmann, che stabilisce l'energia per unità di tempo e di superficie irraggiata da un corpo nero ad una temperatura  $T$ .

La legge di Stefan-Boltzmann:

$$S = \sigma T^4 \quad (9.1)$$

con  $\sigma$  costante di Stefan Boltzmann uguale a  $5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 \cdot K^4}$ , fissa questa temperatura a circa 394 K.

Il limite massimo della concentrazione si ricava dal rapporto tra l'emettanza solare e l'irradianza del corpo nero ad AM0 che si traduce nel rapporto tra le temperature elevato alla quarta potenza:

$$C_{\max} = \frac{S_{sole}}{S_{c.nero}} = \left( \frac{T_{sole}}{T_{c.nero}} \right)^4 \approx 46300 \quad (9.2)$$

dove  $T_{sole}$  è la temperatura superficiale del sole pari a circa 5780K.

In pratica però questo limite è troppo elevato per essere utilizzato a fini fotovoltaici perché comporterebbe una temperatura di equilibrio della cella pari a quella del sole.

La concentrazione della luce solare avviene tramite l'uso di un concentratore, caratterizzato da un'area di ingresso e da un'apertura di ingresso per la radiazione solare e da un'apertura d'uscita, su cui si affaccia la cella. Il rapporto tra l'area d'ingresso e l'area d'uscita è definito *rapporto di concentrazione geometrica*:

$$C_{geo} = \frac{A_{in}}{A_{out}} \quad (9.3)$$

Questo è l'effettivo rapporto di concentrazione se non vi sono perdite ottiche sul concentratore.

Nella realtà non tutti i raggi che attraversano l'apertura d'ingresso attraversano anche quella d'uscita, a causa di riflessioni all'indietro dei raggi luminosi o per assorbimento sulle pareti del concentratore stesso. La grandezza che quantifica la percentuale di raggi che una volta entrati attraversano l'area d'uscita è l'*efficienza ottica*  $E_{opt}$ . Per i concentratori ideali (come ad esempio i 2D-CPC) questa è pari a uno, ma più in generale è un numero compreso tra 0 e 1. Per CPC si intende "Compound Parabolic Concentrator" che è un concentratore di tipo senza immagine (non imaging) ideati da Winston nel 1975.

Il *rapporto di concentrazione ottica*  $C_{opt}$  è dato da:

$$C_{opt} = C_{geo} \cdot E_{opt} \quad (9.4)$$

ed indica il fattore di concentrazione della radiazione dovuto al concentratore, ovvero il rapporto tra le densità di flusso in uscita e quella in ingresso.

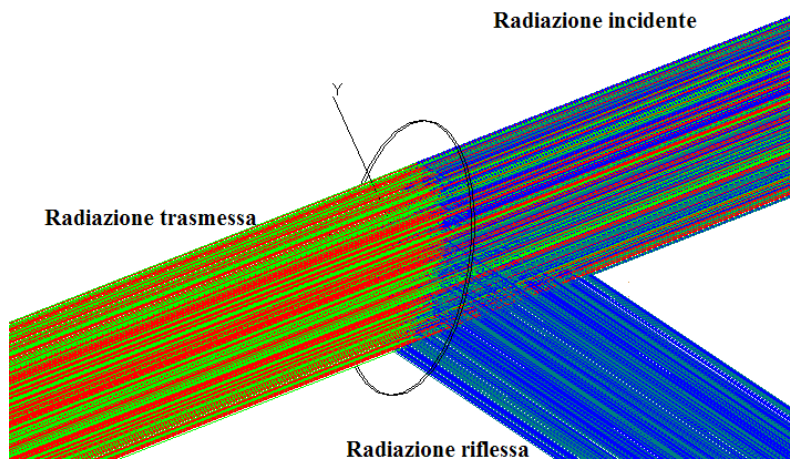
La concentrazione della luce solare comporta sempre l'espansione angolare del fascio in ingresso. Si definisce *Ètendue* la misura del flusso di energia che attraversa un dato sistema: questa grandezza, definita come prodotto tra la divergenza angolare  $\theta$  della radiazione in ingresso e l'ampiezza d'ingresso del concentratore,  $a$ , è invariante e assume lo stesso valore all'apertura d'ingresso così come a quella di uscita. Diminuendo l'apertura d'uscita rispetto a quella d'ingresso, come succede quando si concentra la luce, si ha un incremento della divergenza in uscita, fino ad un valore massimo di 90°; raggiunto tale valore non è più possibile concentrare ulteriormente la luce. Quanto detto è valido per un concentratore 2D e diventa valido anche per un concentratore 3D, a patto di sostituire ad  $a$  la superficie d'ingresso  $a^2$  e a  $\theta$  l'angolo solido  $\theta^2$  della divergenza in uscita.



## 10. Modellazione di sistemi fotovoltaici dicroici

Dopo aver mostrato le strategie del fotovoltaico di terza generazione per innalzare l'efficienza di un sistema fotovoltaico, ci proponiamo adesso di realizzare alcune simulazioni al computer di modelli pratici di convertitori solari aventi efficienza migliore di quella delle singole celle a 1 giunzione.

Per raggiungere questo scopo è stata unita la pratica della concentrazione solare, valida anche per celle ad una giunzione, allo splitting della radiazione mediante filtri dicroici: questi sono in grado di separare la radiazione incidente su di essi in due fasci in uscita, uno trasmesso ed uno riflesso, ciascuno caratterizzato da uno spettro in un preciso intervallo di lunghezze d'onda.



**Figura 10.1** Esempio di funzionamento di un filtro dicroico

Poiché nei modelli simulati la radiazione viene concentrata, si fa sempre riferimento alla componente diretta della radiazione solare, scartando quella diffusa, che può essere utilizzata solamente in assenza di concentrazione. Normalizzando a  $1000 \text{ W/m}^2$  la radiazione solare globale, nell'intervallo 0,305-0,4045 micrometri, la componente diretta risulta pari a  $782 \text{ W/m}^2$ .

Nelle pagine seguenti sono riportati in tabella i dati relativi alla componente globale e diretta della luce solare.

COMPONENTE GLOBALE DELLA RADIAZIONE SOLARE

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	E (W/ $\mu\text{m}^2$ )	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	E (W/ $\mu\text{m}^2$ )	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	E (W/ $\mu\text{m}^2$ )	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	E (W/ $\mu\text{m}^2$ )
0,3050	9,5	0,6900	1130,0	1,2900	413,1	3,0050	6,5
0,3100	42,3	0,7100	1316,7	1,3200	250,2	3,0560	3,2
0,3150	107,8	0,7180	1010,3	1,3500	32,5	3,1320	5,4
0,3200	180,9	0,7244	1043,2	1,3950	1,6	3,1560	19,4
0,3250	246,8	0,74	1211,2	1,4425	55,7	3,2040	1,3
0,3300	395,3	0,7525	1193,9	1,4625	105,1	3,2450	3,2
0,3350	390,1	0,7575	1175,5	1,4770	105,5	3,3170	13,1
0,3400	435,3	0,7625	643,2	1,4970	182,1	3,3440	3,2
0,3450	438,9	0,7675	1030,7	1,5200	262,6	3,4500	13,3
0,3500	483,7	0,78	1131,1	1,5390	274,2	3,5730	11,9
0,3600	520,3	0,8000	1081,6	1,5580	274,9	3,7650	9,8
0,3700	666,2	0,8160	849,2	1,5780	244,5	4,0450	7,5
0,3800	712,5	0,8237	784,9	1,5920	247,4		
0,3900	720,7	0,8315	916,4	1,6100	228,7		
0,4000	1013,1	0,8400	959,9	1,6300	244,5		
0,4100	1158,2	0,8600	978,9	1,6460	234,8		
0,4200	1184,0	0,8800	933,2	1,6780	220,5		
0,4300	1071,9	0,9050	748,5	1,7400	171,5		
0,4400	1302,0	0,9150	667,5	1,8000	30,7		
0,4500	1526,0	0,9250	690,3	1,8600	2,0		
0,4600	1599,6	0,9300	403,6	1,9200	1,2		
0,4700	1581,0	0,9370	258,2	1,9600	21,2		
0,4800	1628,3	0,9480	313,6	1,9850	91,1		
0,4900	1539,2	0,9650	526,8	2,0050	26,8		
0,5000	1548,7	0,9800	646,4	2,0350	99,5		
0,5100	1586,5	0,9935	746,8	2,0650	60,4		
0,5200	1484,9	1,0400	690,5	2,1000	89,1		
0,5300	1572,4	1,0700	637,5	2,1480	82,4		
0,5400	1550,7	1,1000	412,6	2,1980	71,5		
0,5500	1561,5	1,1200	108,9	2,2700	70,2		
0,5700	1501,5	1,1300	189,1	2,3600	62,0		
0,5900	1395,5	1,1370	132,2	2,4500	21,2		
0,6100	1485,3	1,1610	339,0	2,4940	18,5		
0,6300	1434,1	1,1800	460,0	2,5370	3,2		

0,6500	1419,9	1,2000	423,6	2,9410	4,4
0,6700	1392,2	1,2350	480,5	2,9730	7,6

COMPONENTE DIRETTA DELLA RADIAZIONE SOLARE

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	E (W/ $\mu\text{m} \cdot \text{m}^2$ )	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	E (W/ $\mu\text{m} \cdot \text{m}^2$ )	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	E (W/ $\mu\text{m} \cdot \text{m}^2$ )
0,305	3,4	0,832	765,5	2,1	82,7
0,31	15,6	0,84	799,8	2,148	76,2
0,315	41,1	0,86	815,2	2,198	66,4
0,32	71,2	0,88	778,3	2,27	65
0,325	100,2	0,905	630,4	2,36	57,6
0,33	152,4	0,915	565,2	2,45	19,8
0,335	155,6	0,925	586,4	2,494	17
0,34	179,4	0,93	348,1	2,537	3
0,345	186,7	0,937	224,2	2,941	4
0,35	212	0,948	271,4	2,973	7
0,36	240,5	0,965	451,2	3,005	6
0,37	324	0,98	549,7	3,056	3
0,38	362,4	0,993	630,1	3,132	5
0,39	381,7	1,04	582,9	3,156	18
0,4	556	1,07	539,7	3,204	1,2
0,41	656,3	1,1	366,2	3,245	3
0,42	690,8	1,12	98,1	3,317	12
0,43	641,9	1,13	169,5	3,344	3
0,44	798,5	1,137	118,7	3,45	12,2
0,45	956,6	1,161	301,9	3,573	11
0,46	990,8	1,18	406,8	3,765	9
0,47	998	1,2	375,2	4,045	6,9
0,48	1046,1	1,235	423,6		
0,49	1005,1	1,29	365,7		
0,5	1026,7	1,32	223,4		
0,51	1066,7	1,35	30,1		
0,52	1011,5	1,395	1,4		
0,53	1084,9	1,443	51,6		
0,54	1082,4	1,463	97		
0,55	1102,2	1,477	97,3		

0,57	1087,4	1,497	167,1
0,59	1024,3	1,52	239,3
0,61	1088,8	1,539	248,8
0,63	1062,1	1,558	249,3
0,65	1061,7	1,578	222,3
0,67	1046,2	1,592	227,3
0,69	859,2	1,61	210,5
0,71	1002,4	1,63	224,7
0,718	816,9	1,646	215,9
0,724	842,8	1,678	202,8
0,74	971	1,74	158,2
0,753	956,3	1,8	28,6
0,758	942,2	1,86	1,8
0,763	524,8	1,92	1,1
0,768	830,7	1,96	19,7
0,78	908,9	1,985	84,9
0,80	873,4	2,005	25
0,816	712	2,035	92,5
0,824	660,2	2,065	56,3

Fonte:WRL

I modelli proposti utilizzano 2 celle solari, una a InGaP e una al Si monocristallino, ed entrambi utilizzano la miglior risposta di tali celle a determinate lunghezze d'onda, in modo da ottimizzare la potenza prodotta.

Le simulazioni effettuate si riferiscono a celle in condizioni ideali, infatti sono state fatte diverse approssimazioni per rendere più agevole la simulazione:

- ~ non si considerano gli effetti delle resistenze parassite;
- ~ si ipotizza di raffreddare la cella affinché la sua temperatura resti costante;
- ~ si considera che la radiazione sia perpendicolare ai concentratori;
- ~ si suppone che le celle solari siano assorbitori ideali e quindi non riflettano parte della radiazione incidente.

Determiniamo adesso l'efficienza rispettivamente della cella Si e InGaP quando queste sono esposte alla componente globale della radiazione solare, che poi confronteremo con l'efficienza di sistemi dicroici che utilizzano le stesse due celle.

Integrando l'irradianza E su tutto l'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro solare, si ottiene la potenza incidente per unità di superficie:

$$\frac{P_{inc}}{A_{cella}} = \int_{300}^{4045} E(\lambda) d\lambda \quad (10.1)$$

La densità di corrente che circola nella cella è data da:

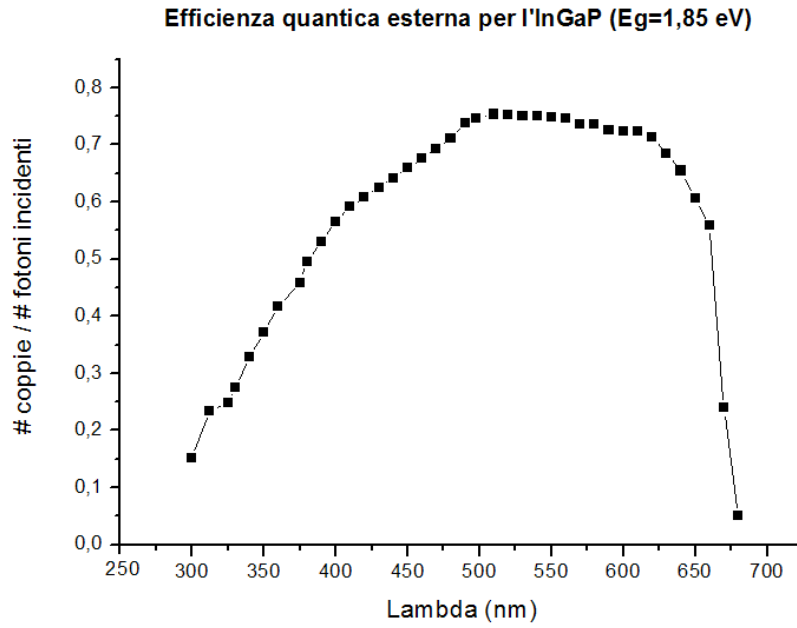
$$J_{ph} = \int_{300}^{4045} E(\lambda) RS(\lambda) dy \quad (10.2)$$

con  $RS$  risposta spettrale esterna del sistema in  $\frac{A}{W}$  che indica per ogni Watt incidente quanti Ampere di corrente sono generati. La risposta spettrale è data da:

$$RS(\lambda) = \frac{\text{corrente erogata}}{\text{potenza incidente}} = \frac{\phi(\lambda)_{inc} S_{cella} EQ(\lambda)_{est} q}{P} \quad (10.3)$$

con  $\phi(\lambda)_{inc}$  densità di flusso fotonico in  $\frac{\# \text{ fotoni}}{m^2 s}$  e  $EQ_{esterna}$  detta efficienza quantica esterna, che indica in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente quante coppie elettrone lacuna si formano per fotone della radiazione incidente sulla superficie della cella. Moltiplicando  $J_{ph}$  per la superficie della cella si ottiene la fotocorrente  $I_{ph}$ .

Per l'InGaP una tipica efficienza quantica esterna è mostrata in figura:

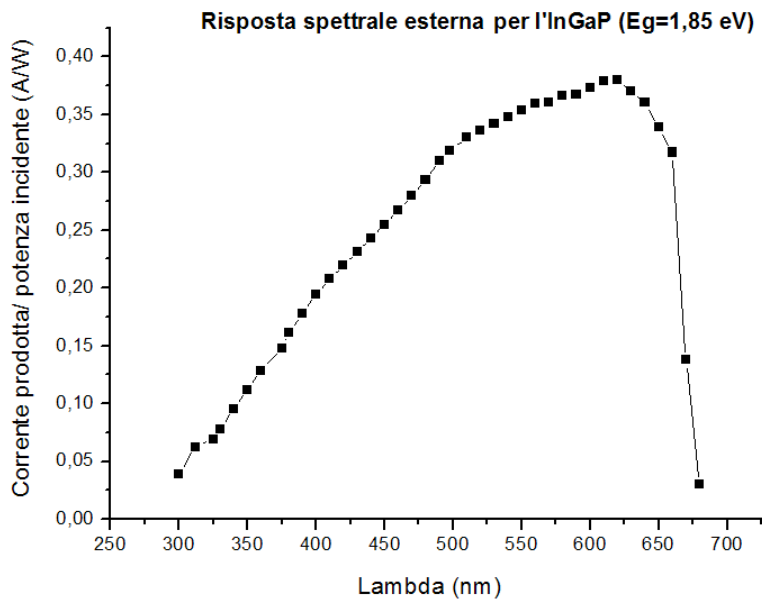


**Figura 10.2** Efficienza quantica esterna per InGaP con Energy gap di 1,85 eV

Conoscendo la risposta quantica esterna si può ricavare la risposta spettrale esterna (indispensabile per poi poter determinare a priori la corrente che circola in una data cella) dalla relazione:

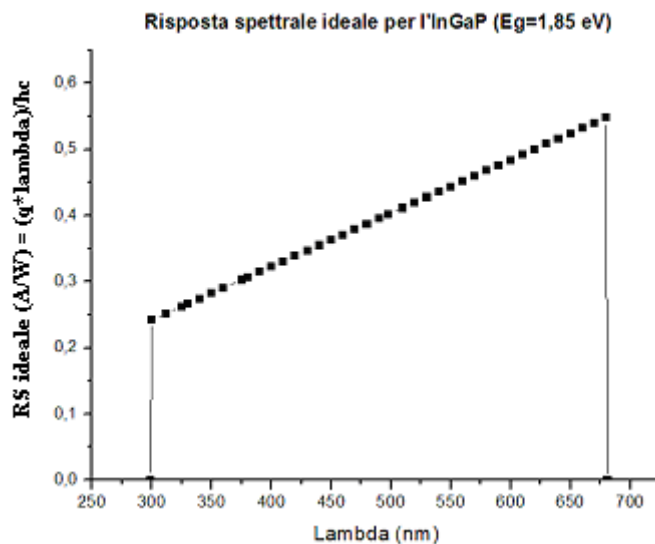
$$RS(\lambda) = \frac{I}{P} = \frac{J}{\phi} = \frac{EQ \cdot q}{h\nu} = \frac{EQ \cdot q}{hc} \lambda \quad (10.4)$$

con  $\phi$  densità di flusso incidente in  $\frac{W}{m^2}$ .



**Figura 10.3** Risposta spettrale esterna per InGaP con Energy gap di 1,85 eV

Il massimo limite teorico dell'efficienza quantica è 1: in questo caso ogni fotone incidente crea una coppia di portatori. La corrispondente risposta spettrale è nel caso ideale una funzione lineare crescente con la lunghezza d'onda, come mostrato in figura:



**Figura 10.4** Risposta spettrale per l'InGaP nel caso ideale in cui la sua efficienza quantica sia pari a uno per tutte le lunghezza d'onda (comprese tra 300 e 670 nm) in cui assorbe la radiazione

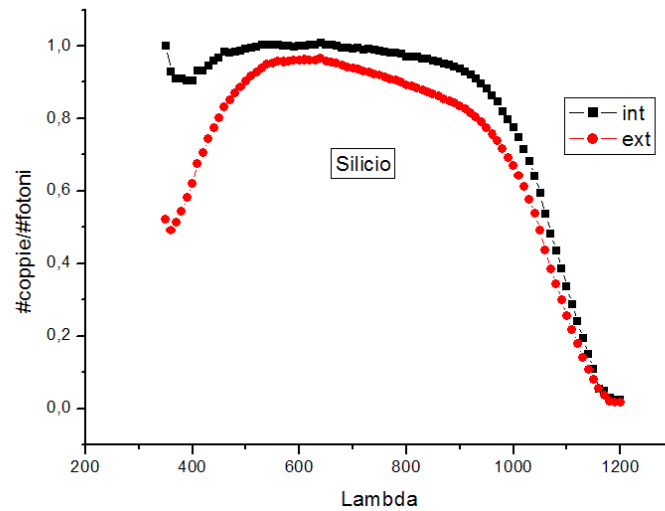
In realtà, come mostrato in precedenza, l'efficienza quantica non è mai una funzione a gradino, ma diminuisce gradualmente fino allo zero perché per lunghezze d'onda dei fotoni incidenti troppo alte e troppo basse diventano importanti le perdite dovute alla ricombinazione. Per grandi lunghezze d'onda i fotoni incidenti hanno energia di poco superiore a quella dell'energy gap e quindi vengono assorbiti in profondità nel bulk: ciò fa sì che molte coppie elettrone lacuna ricombinino prima che le cariche giungano sugli elettrodi. Anche per lunghezze d'onda piccole si osserva una diminuzione dell'efficienza quantica: i fotoni molto energetici infatti sono assorbiti nei primi micrometri di materiale e, poiché le superfici di un semiconduttore sono efficaci centri di ricombinazione, le coppie elettrone lacuna che si formano possono ricombinare facilmente e in tal modo non generano corrente.

Talvolta si parla di efficienza quantica interna, ossia del numero di coppie elettrone lacuna che si formano per ogni fotone assorbito dal semiconduttore. Poiché parte dei fotoni incidenti sono riflessi vale la relazione:

$$EQE(\lambda) = IQE(\lambda) \cdot (1 - R(\lambda)) \quad (10.5)$$

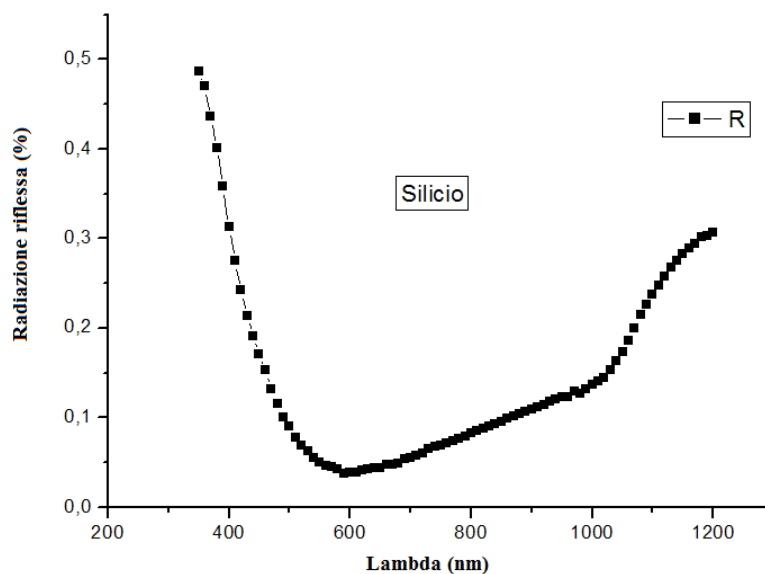
con  $R(\lambda)$  riflettività spettrale del semiconduttore.

Per il Si monocristallino sono rappresentate una tipica efficienza quantica interna ed esterna:



**Figura 10.5** Risposta spettrale interna ed esterna per silicio monocristallino

e la curva della riflettanza in funzione della lunghezza d'onda:



**Figura 10.6** Riflettanza per silicio monocristallino



Determinata la fotocorrente ci serviamo della relazione approssimata per la corrente di buio:

$$I_0 \approx 1,5 \cdot 10^5 e^{\left(\frac{-E_g}{kT}\right)} \quad (10.6)$$

con cui ricaviamo la tensione a circuito aperto  $V_{oc}$ :

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1\right) \quad (10.7)$$

Definendo  $v_{oc} = \frac{qV_{oc}}{kT}$  determiniamo il Fill Factor dalla seguente relazione:

$$FF_0 = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0.72)}{v_{oc} + 1} \quad (10.8)$$

Considerando l'effetto delle resistenze in serie ed in parallelo, una più generale relazione per il Fill Factor è:

$$FF = FF_0 \left[ 1 - \frac{(v_{oc} + 0.72) FF_0}{v_{oc} r_{sh}} \right] \quad (10.9)$$

con  $r_{sh}$  resistenza normalizzata pari a  $\frac{R_{SH}}{R_{CH}}$ , dove  $R_{CH} = \frac{V_{oc}}{I_{sc}}$  (10.10)

Conoscendo  $V_{oc}$ ,  $I_{ph}$  e  $FF$  siamo in grado di determinare la potenza erogata dalla cella:

$$P_{out} = I_{ph} V_{oc} FF \quad (10.11)$$

Dividendo tale potenza per quella totale incidente sulla cella  $P_{in} = A_{cella} \int_{300}^{4045} E(\lambda) d\lambda$  otteniamo infine

l'efficienza di una cella solare a singola giunzione:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{ph} V_{oc} FF_0}{A_{cella} \int_{300}^{4045} E(\lambda) d\lambda} \quad (10.12)$$

Dalla (10.12) ricaviamo, con i dati a nostra disposizione sulla cella silicio monocristallino un'efficienza del 21,5% senza concentrazione e del 24,7% concentrando a 38 soli, pari al livello di concentrazione al quale sono state effettuate le simulazioni.

Per determinare l'efficienza di un sistema a concentrazione il procedimento resta invariato, cambiano solamente la radiazione incidente, che in questo caso è la componente diretta della radiazione solare, e la superficie di raccolta di tale radiazione, che è più grande della superficie della cella.

Se la concentrazione avviene su di una cella l'efficienza di questa è:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J^*_{ph} A_c V_{oc} FF_0}{A_c \int_{300}^{4045} E(\lambda) d\lambda} \quad (10.13)$$

con  $A_c$  superficie della cella e  $A_c$  superficie del concentratore e  $J^*_{ph}$  densità di corrente, pari al rapporto di concentrazione  $\frac{A_c}{A_c}$  moltiplicato per l'efficienza ottica del concentratore e per la densità di corrente  $J_{ph}$  in assenza di concentrazione.

Nel caso analizzato di un sistema a concentrazione con più di una cella l'efficienza totale sarà data dalla somma delle efficienze di ogni singola cella, pesata sulla quantità di potenza incidente su ognuna rispetto alla potenza totale, ovvero:

$$\eta_{sistema} = \frac{P^1_{out}}{P^1_{in}} \frac{P^1_{in}}{P_{tot}} + \frac{P^2_{out}}{P^2_{in}} \frac{P^2_{in}}{P_{tot}} = \frac{P^1 + P^2}{P_{tot}} = \frac{(J^*_{ph1} A^1_{cella} V^1_{oc} FF^1_0) + (J^*_{ph2} A^2_{cella} V^2_{oc} FF^2_0)}{A_{conc} \int_{300}^{4045} E(\lambda) d\lambda} \quad (10.14)$$

Nel caso particolare di un concentratore dicroico costituito da una cella Si ed una InGaP l'efficienza del sistema sarà quindi data da:

$$\eta_{sistema} = \eta_{Si} \frac{P^Si_{in}}{P_{tot}} + \eta_{InGaP} \frac{P^{InGaP}_{in}}{P_{tot}} = \left( \frac{I_{ph} V_{oc} FF_0}{A_{conc} \int_{\lambda_{DIO}}^{1200} E(\lambda) d\lambda} \frac{A_{conc} \int_{\lambda_{DIO}}^{1200} E(\lambda) d\lambda}{P_{tot}} \right) + \left( \frac{I_{ph} V_{oc} FF_0}{A_{conc} \int_{300}^{\lambda_{DIC}} E(\lambda) d\lambda} \frac{A_{conc} \int_{300}^{\lambda_{DIC}} E(\lambda) d\lambda}{P_{tot}} \right) \quad (10.15)$$

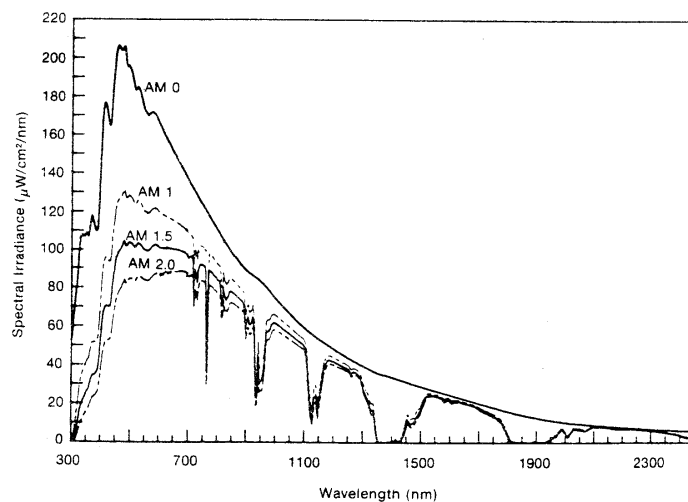
Dove  $\lambda_{DIC}$  indica la lunghezza d'onda di taglio del concentratore dicroico.

Semplificando la relazione di sopra si ottiene per l'efficienza del sistema dicroico:

$$\eta_{dicroico} = \frac{(I_{ph} V_{oc} FF_0)_{Si} + (I_{ph} V_{oc} FF_0)_{InGaP}}{P_{tot}} = \frac{P_{Si} + P_{InGaP}}{P_{tot}} \quad (10.16)$$

Il primo modello simulato è costituito da una lente di Fresnel che concentra la radiazione su un filtro dicroico di forma parabolica, che a sua volta lascia passare parte della radiazione sulla cella Si e la rimanente la convoglia sulla cella InGaP.

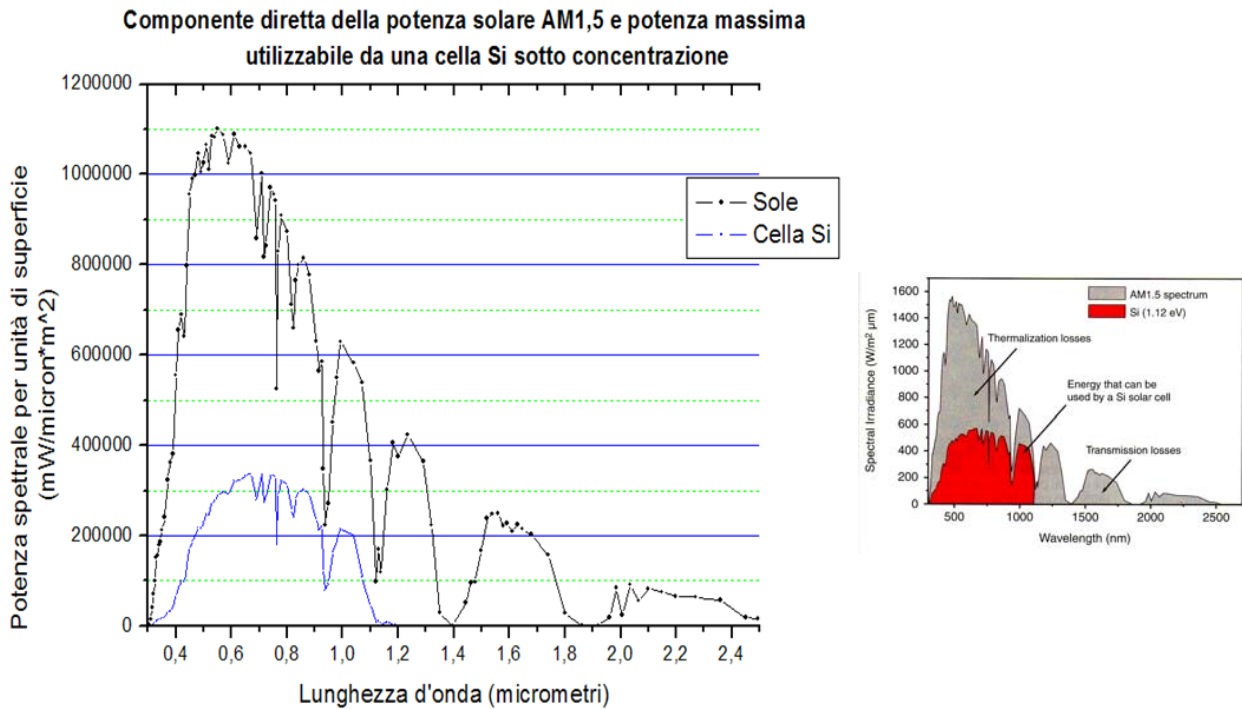
Usando una cella InGaP e una Si viene quindi utilizzata la radiazione solare con lunghezze d'onda comprese tra 300 e 1200 nm; la radiazione solare in realtà raggiunge lunghezze d'onda fino a 4045 nm, ma oltre i 2500 nm il suo contributo è trascurabile. Nella Fig.10.6 è mostrato lo spettro della radiazione solare in diverse condizioni di air mass (AM).



**Figura 10.6** Spettro della radiazione solare AM0, AM1, AM1,5 e AM2

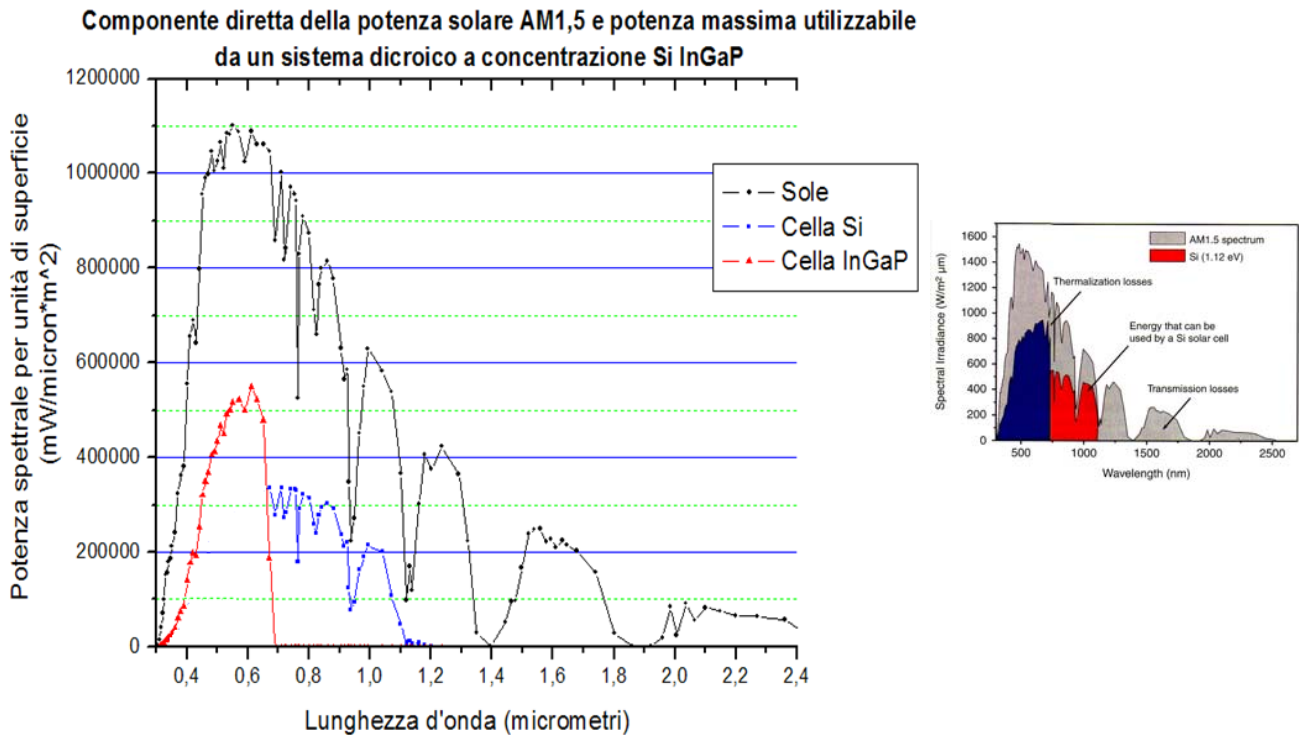
Le lunghezze d'onda più basse dello spettro solare sono inviate sulla cella InGaP, che ha per queste una minor perdita energetica per termalizzazione rispetto al silicio. Le lunghezze d'onda più lunghe dello spettro solare sono invece inviate sulla cella Si. La cella InGaP ha un gap energetico maggiore, e in particolare quella usata per la modellazione ha un'energy gap pari a 1,85 eV a cui corrisponde una lunghezza d'onda dei fotoni incidenti pari a 670 nm: fotoni con energia minore non sono assorbiti dall'InGaP.

In Fig. 10.7 è mostrata la massima potenza spettrale utilizzabile da una cella al silicio monocristallino confrontata con la potenza spettrale della radiazione solare incidente.



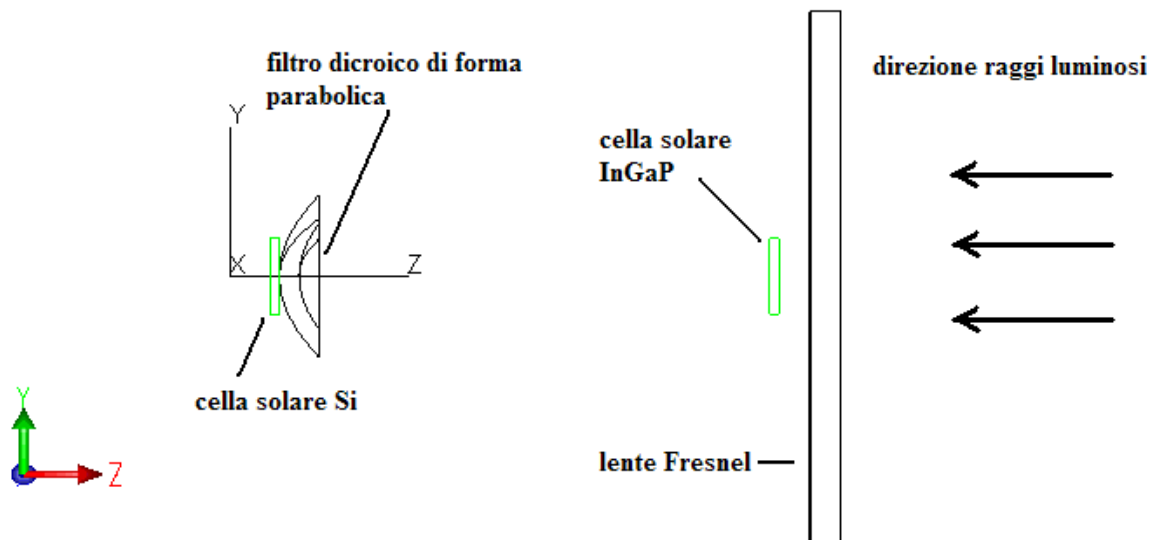
**Figura 10.7** Massima potenza utilizzabile da una cella Si sotto concentrazione

Per un sistema dicroico InGaP Si la massima potenza utilizzabile aumenta, come è mostrato in Fig. 10.8:



**Figura 10.8** Potenza massima utilizzabile da un sistema dicroico a concentrazione che utilizza una cella Si ed una InGaP Poiché la luce solare viene concentrata si considera solo la componente diretta della radiazione solare.

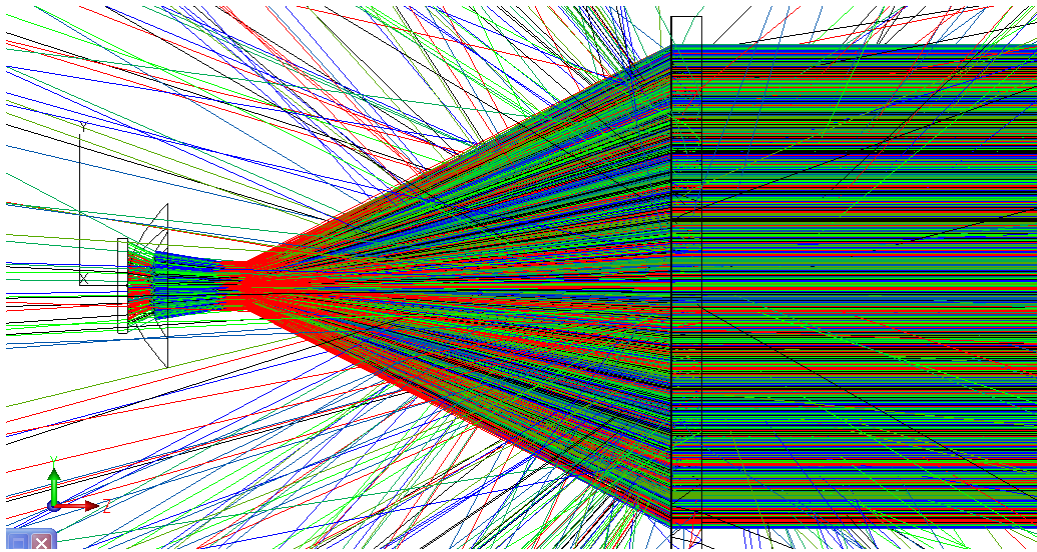
Fig. 10.9 rappresentata il primo concentratore dicroico analizzato: si osserva che la cella InGaP blocca parte dei raggi prima che questi giungano sul dicroico. Questa perdita ottica riduce l'irradianza sul dicroico di un valore pari al 2,7%, che è il rapporto tra l'area della cella e quella della lente di Fresnel.



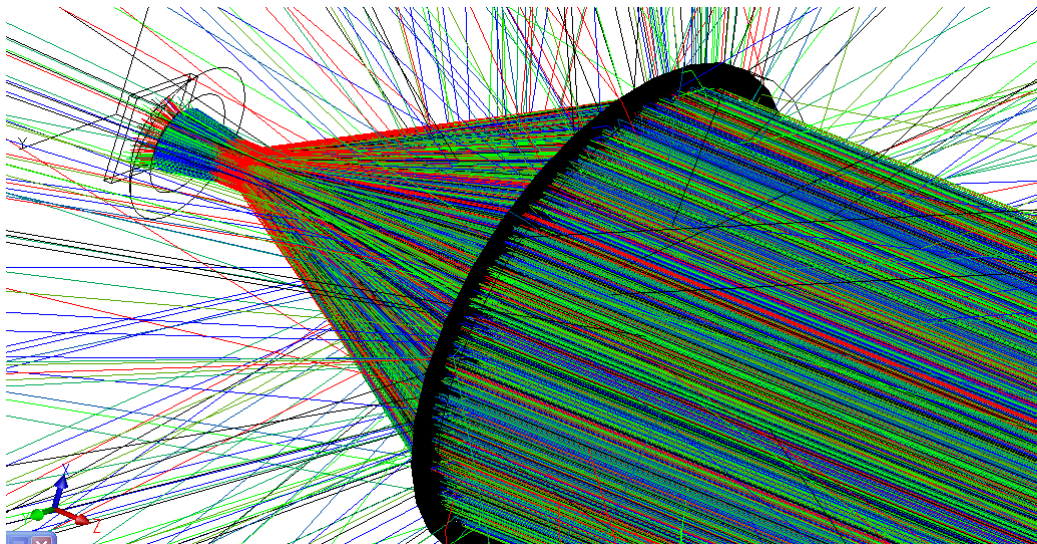
**Figura 10.9** Schema del primo concentratore dicroico simulato

Poiché la lente di Fresnel concentra i raggi in punti diversi a seconda della lunghezza d'onda, è necessario che l'ampiezza dello spettro riflesso dal dicroico non sia troppo vasta: conviene quindi riflettere i raggi sulla cella InGaP, che è efficace per lunghezze d'onda comprese tra i 300÷350 nm e 670 nm piuttosto che sulla cella Si che accetta uno spettro più ampio, da 670 a 1200 nm; in tal modo le perdite ottiche sono molto ridotte, pari a meno del 3%.

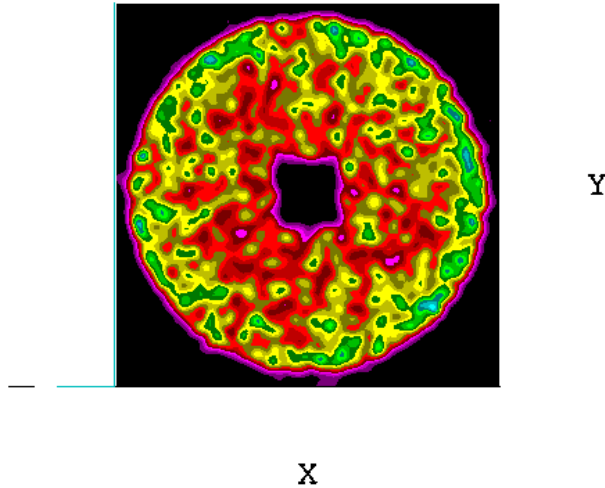
Di seguito sono mostrati i risultati della simulazione:



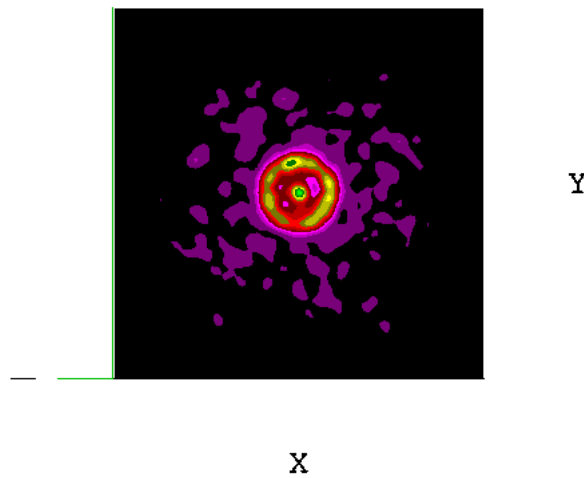
**Figura 10.10** Visione laterale del concentratore solare dicroico



**Figura 10.11** Visione tridimensionale del concentratore solare dicroico



**Figura 10.12** Distribuzione dell'intensità della potenza incidente sulla cella Si: si osserva un foro nella zona centrale dovuto all'ombreggiamento del fascio da parte della cella InGaP

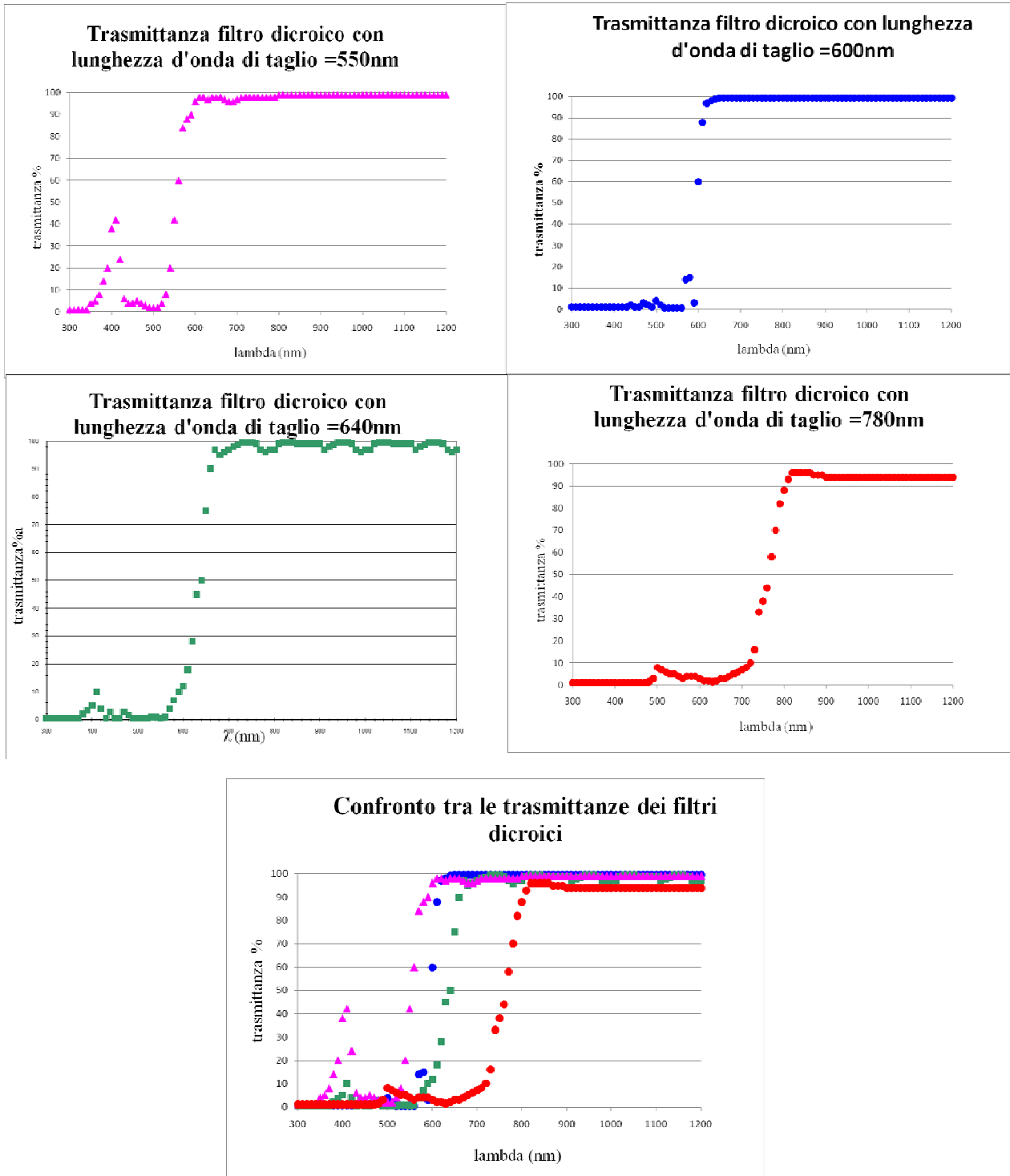


**Figura 10.13** Distribuzione dell'intensità della potenza incidente sulla cella InGaP

Si osserva che l'irradianza sulla superficie della cella InGaP ha una distribuzione piccata che diminuisce la possibilità di generazione di portatori: per risolvere questo inconveniente è possibile applicare uno specchio secondario sulla superficie della cella in modo da rendere omogeneo il profilo della potenza incidente; questo causerà una lieve perdita di efficienza del sistema per effetto della perdita ottica sul secondario.

A seconda della lunghezza d'onda che si sceglie per il filtro dicroico, si avranno efficienze diverse sulle singole celle e di conseguenza efficienze diverse del sistema.

La simulazione è stata effettuata con 4 diversi filtri ognuno con una caratteristica trasmittanza e riflettenza a determinate lunghezze d'onda:



**Figura 10.14** Confronto tra le lunghezze d'onda di taglio dei differenti filtri dicroici usati nelle simulazioni.



Per ogni filtro è stata determinata l'efficienza del sistema: nelle tabelle seguenti sono riassunti i risultati ottenuti.

Nel caso ideale in cui le trasmittanze dei dicroici siano funzioni a gradino si ha:

$\lambda_D$	Efficienza cella Si nel sistema dicroico	Efficienza cella InGaP nel sistema dicroico	Efficienza sistema
550 nm	17.53%	7.00%	24.53%
600 nm	15.61%	9.42%	25.03%
640 nm	13.97%	11.96%	25.93%
780 nm	8.45%	13.56%	22.01%

Considerando invece le trasmittanze reali dei dicroici, la perdite dovuta all'area attiva della lente di Fresnel e la perdita di questa nella concentrazione dei raggi solari (circa 15% del flusso) si ha:

$\lambda_D$	Efficienza cella Si nel sistema dicroico	Efficienza cella InGaP nel sistema dicroico	Efficienza sistema
550 nm	18.28%	4.76%	23.04%
600 nm	16.79%	7.46%	24.25%
640 nm	13.99%	11.17%	25.16%
780 nm	7.54%	13.13%	20.67%

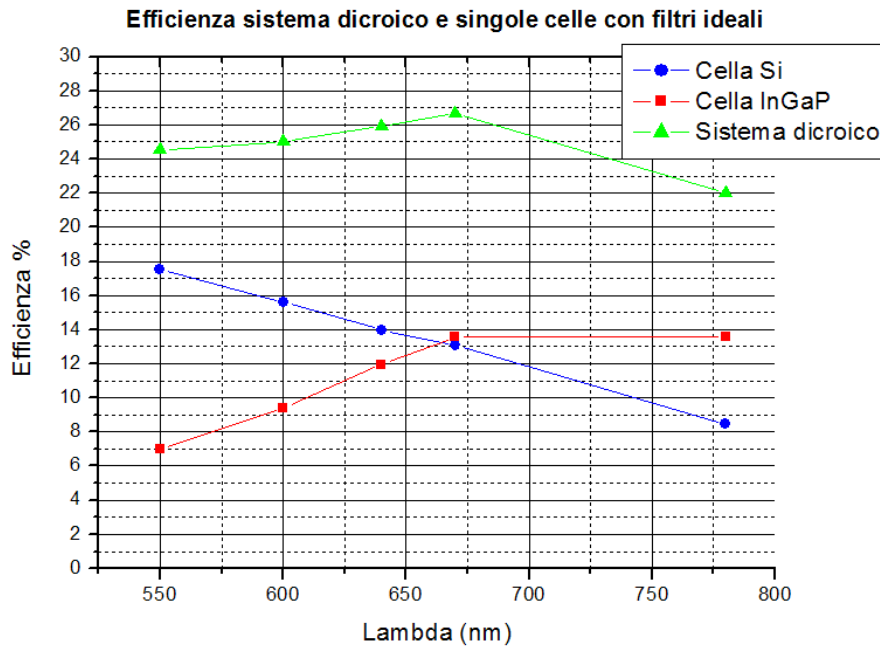
Come era prevedibile le efficienze finali del sistema sono diminuite rispetto all'utilizzo di dicroici ideali. Si osserva inoltre che l'efficienza massima si ha sempre in corrispondenza della lunghezza di taglio per il filtro dicroico pari a  $\lambda_D = 640$  nm.

Considerando un dicroico ideale di  $\lambda_D = 670$  nm si avrebbero i seguenti risultati:

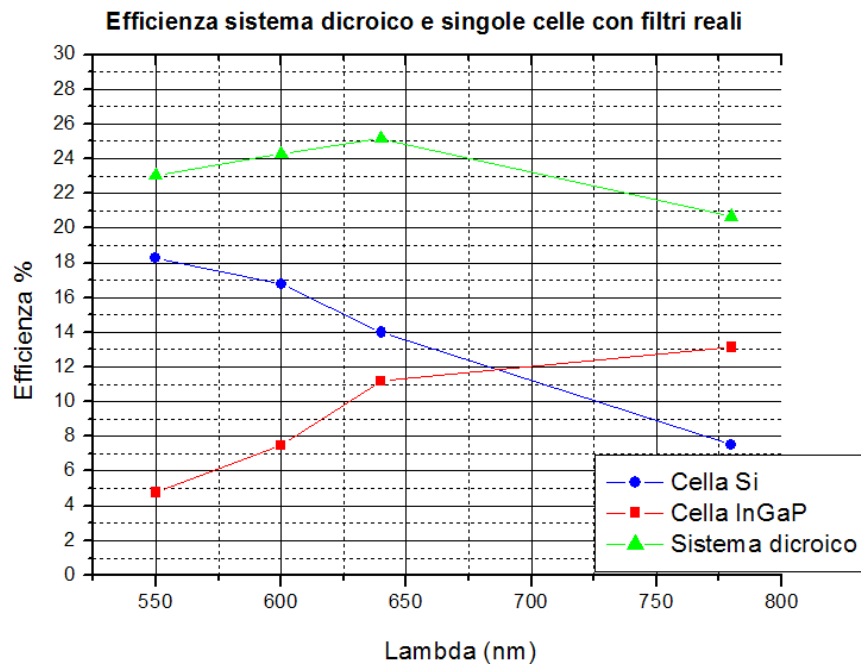
$\lambda_D$	Efficienza cella Si nel sistema dicroico	Efficienza cella InGaP nel sistema dicroico	Efficienza sistema
670 nm	13.11%	13.56%	26.67%

L'efficienza in questo caso è ancora più alta, ed è la massima raggiungibile: infatti per  $\lambda_D > 670$  nm viene mandata sulla cella InGaP una parte di spettro che non può essere usata per generare portatori perché i fotoni incidenti non sono sufficientemente energetici, mentre per  $\lambda_D < 670$  nm viene mandata sulla cella Si una parte di spettro, prima indirizzata sulla cella InGaP, che però per quelle lunghezze d'onda ha una minor capacità di generare portatori.

Qui di seguito sono graficate le efficienze di ciascuna cella nel concentratore e l'efficienza totale del sistema dicroico ottenute con filtri ideali e con filtri reali:



**Figura 10.15** Efficienza del concentratore dicroico e contributo delle singole celle utilizzando dicroici ideali



**Figura 10.16** Efficienza del concentratore dicroico e contributo delle singole celle utilizzando dicroici reali

Si osserva una decrescita quasi lineare dell'efficienza della cella Si, dovuta al fatto che all'aumentare della lunghezza di taglio del dicroico una parte sempre minore di spettro viene destinato alla cella Si. Per l'InGaP invece si osserva un aumento dell'efficienza fino alla lunghezza d'onda di 670 nm, oltre la quale l'InGaP non converte più i fotoni incidenti in coppie di portatori.

Il secondo modello simulato è costituito da 2 superfici paraboliche sulla prima delle quali è applicato un filtro dicroico, mentre la seconda è completamente riflettente.



**Figura 10.17** Schema del secondo concentratore dicroico simulato

Rispetto al caso precedente si è mantenuto lo stesso rapporto tra le aree dei concentratori (uguali tra loro) e quelle delle celle (uguali tra loro), in modo da confrontare le efficienze di sistemi con pari concentrazione.

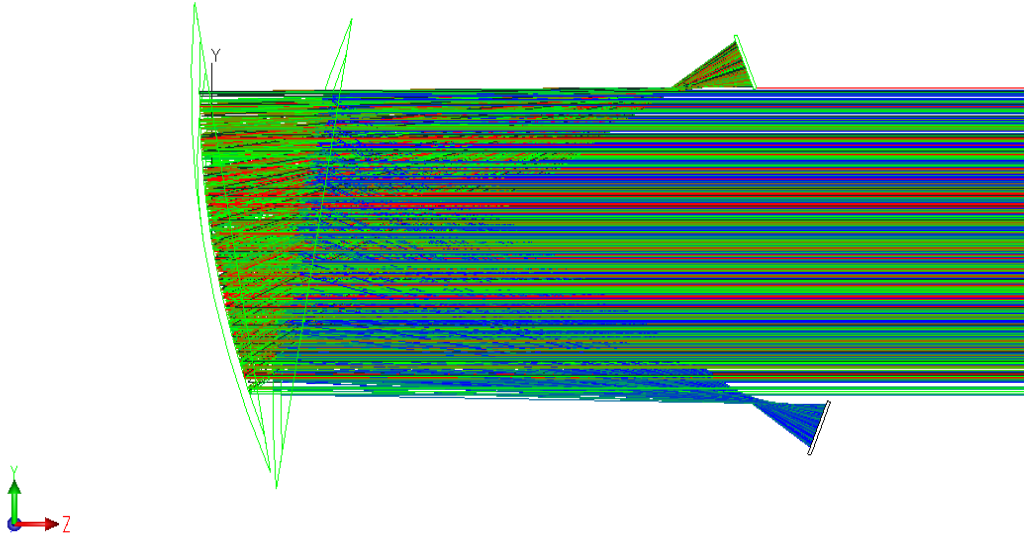
Per semplificare la simulazione si è ipotizzato che le celle non intercettino il flusso incidente prima che questo venga concentrato dalle parabole. Inoltre si è supposto che la seconda parabola sia costituita da uno specchio completamente riflettente.

Le celle utilizzate sono anche in questo caso Si monocristallino e InGaP, quindi valgono i ragionamenti effettuati per il primo modello, con le uniche differenze che:

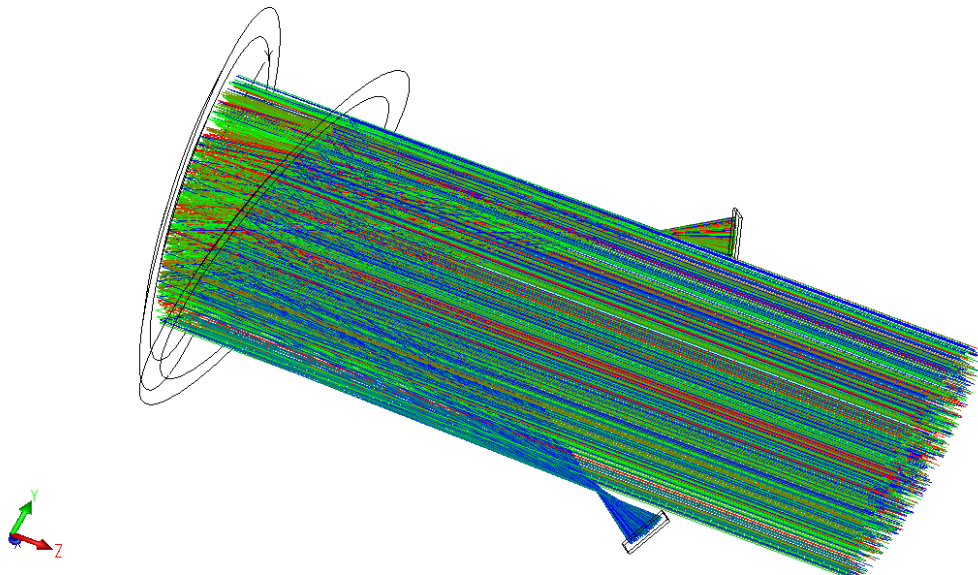
- in questo caso non si ha perdita ottica dovuta all'area non attiva del concentratore, perché tutta l'area è attiva;

- i raggi luminosi che incidono sulla seconda parabola devono attraversare due volte il filtro diecrico, quindi subiranno due volte le perdite ad esso legate.

Immagini della simulazione:



**Figura 10.18** Immagine laterale del concentratore solare diecrico



**Figura 10.19** Immagine tridimensionale del concentratore solare diecrico

Come nel caso precedente determiniamo innanzitutto l'efficienza di ogni singola cella e del sistema in assenza di perdite ottiche, al variare della lunghezza d'onda del filtro diecrico utilizzato, ipotizzato ideale.

$\lambda_D$	Efficienza cella Si nel sistema dicroico	Efficienza cella InGaP nel sistema dicroico	Efficienza sistema
550 nm	20.75%	8.27%	29.02%
600 nm	18.50%	11.11%	29.61%
640 nm	16.53%	14.11%	30.64%
780 nm	10.00%	16.00%	26.00%

Consideriamo adesso le stesse efficienze introducendo i dicroici reali, considerando che i raggi che incidono sulla seconda parabola presenteranno due volte l'effetto del dicroico:

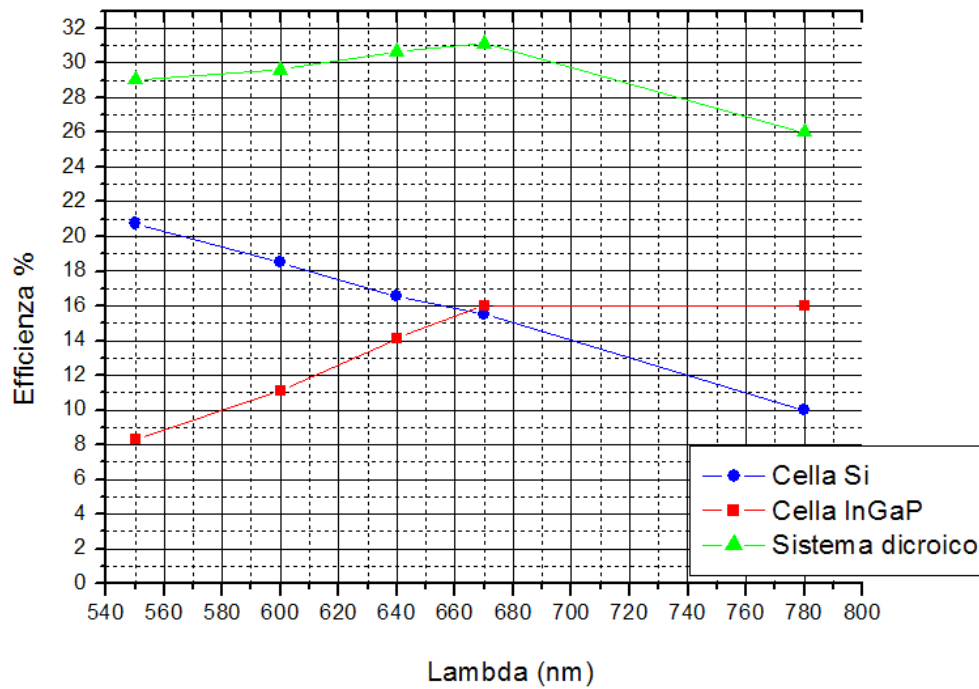
$\lambda_D$	Efficienza cella Si nel sistema dicroico	Efficienza cella InGaP nel sistema dicroico	Efficienza sistema
550 nm	20.73%	5.61%	26.34%
600 nm	19.26%	8.80%	28.06%
640 nm	14.99%	13.18%	28.17%
780 nm	7.31%	15.50%	22.81%

La massima efficienza raggiungibile per il sistema dicroico si ha per un filtro che separa lo spettro a 670 nm: in questo caso si otterrebbe idealmente un'efficienza data da:

$\lambda_D$	Efficienza cella Si nel sistema dicroico	Efficienza cella InGaP nel sistema dicroico	Efficienza sistema
670 nm	15.52%	16.00%	31.52%

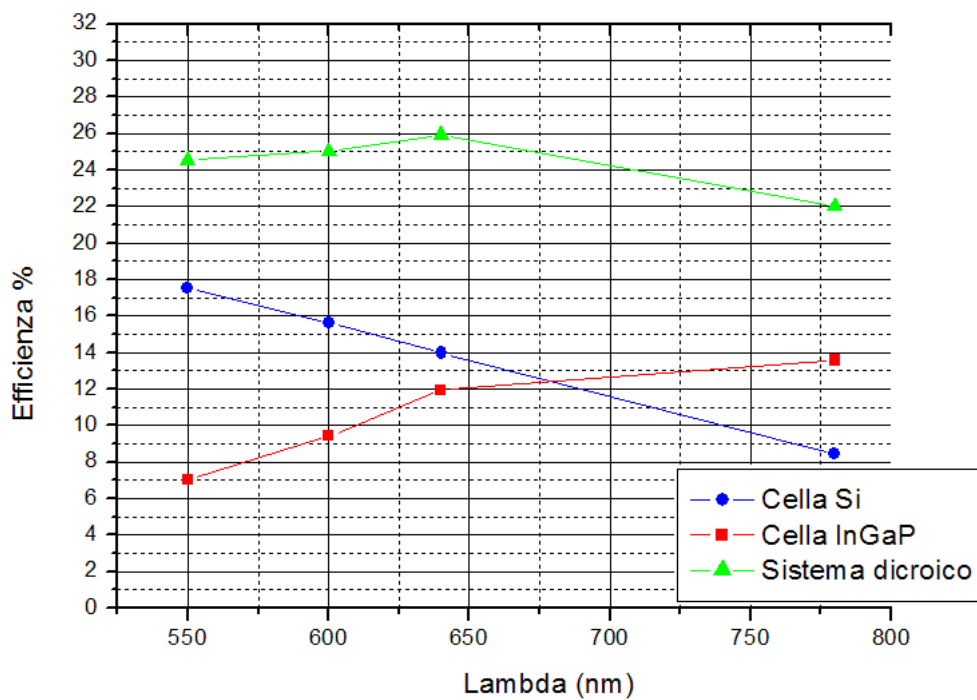
Riportiamo nelle figure che seguono le efficienze ottenute per la seconda simulazione, con dicroici ideali e con dicroici reali:

**Efficienza sistema dicroico a 2parabole e singole celle con filtri ideali**



**Figura 10.20** Efficienza del concentratore dicroico e contributo delle singole celle utilizzando dicroici ideali

**Efficienza sistema dicroico a 2parabole e singole celle con filtri reali**



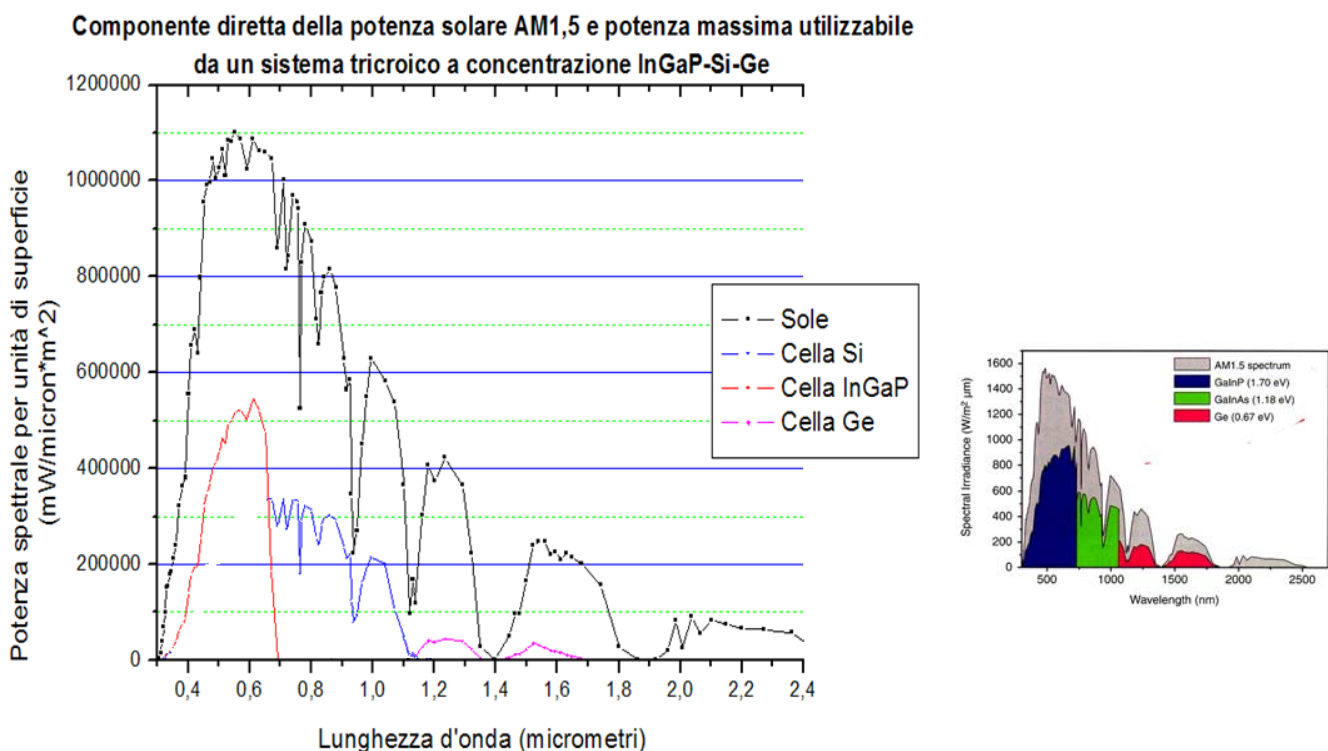
**Figura 10.21** Efficienza del concentratore dicroico e contributo delle singole celle utilizzando dicroici reali

Anche in questo caso si osserva che la massima efficienza si ha in corrispondenza della lunghezza d'onda del diotroico pari alla massima lunghezza d'onda accettabile dall'InGaP.

In questa simulazione però le efficienze determinate sono più alte di quelle del caso precedente, poiché si hanno meno perdite ottiche.

In entrambe le simulazioni, inoltre, non è stato considerato l'effetto del diotroico sulla temperatura: dividendo lo spettro incidente si diminuisce il riscaldamento su ogni cella rispetto a quando tutto lo spettro viene concentrato su di una stessa cella. In questo modo la temperatura resta più bassa e anche questo effetto contribuisce ad innalzare l'efficienza finale di un sistema diotroico rispetto ad una a singola cella, perché diminuiscono le perdite energetiche dovute alla termalizzazione dei portatori caldi.

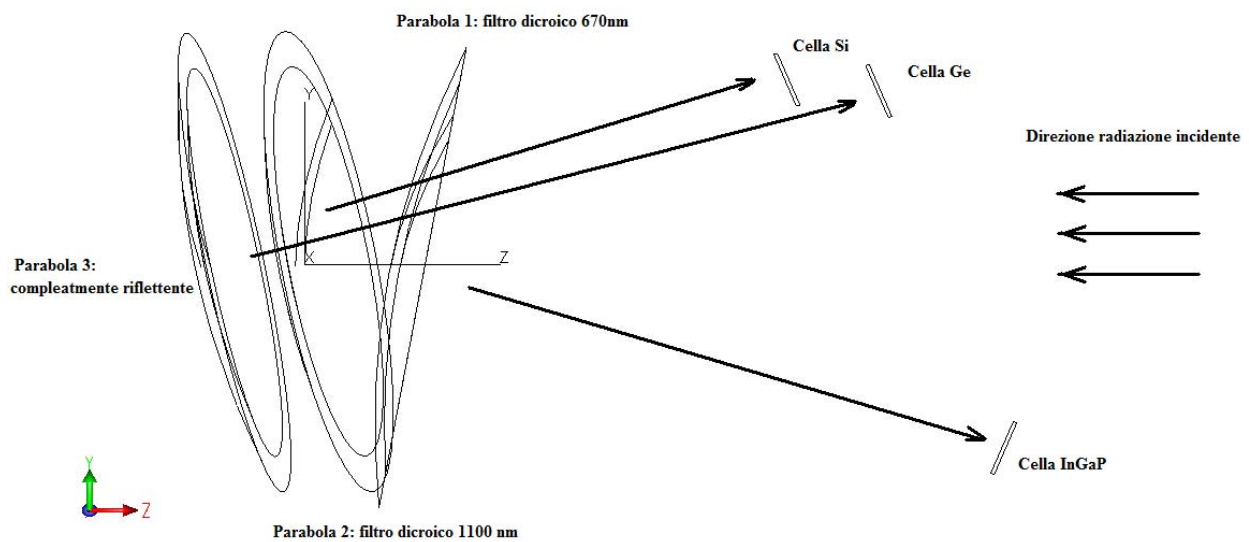
È stato infine simulato un concentratore solare tricotroico costituito da 3 superfici paraboliche che intercettano in sequenza la radiazione solare e la convogliano rispettivamente su una cella Si, una InGaP e una Ge. Anche in questa simulazione è stata considerata una concentrazione di 38 soli. Il germanio ha Energy gap pari a 0.66 eV a cui corrisponde una massima lunghezza d'onda dei fotoni pari a circa 1880 nm. Rispetto alle simulazioni precedenti in questo caso si utilizza anche parte dei fotoni poco energetici dello spettro solare, come si può osservare nella seguente immagine che rappresenta la potenza spettrale solare e la massima potenza spettrale utilizzabile da questo sistema a tre celle.



**Figura 10.22** Potenza massima utilizzabile da un sistema tricotroico a concentrazione, a confronto con la componente diretta dell'irradianza spettrale solare sulla superficie terrestre.

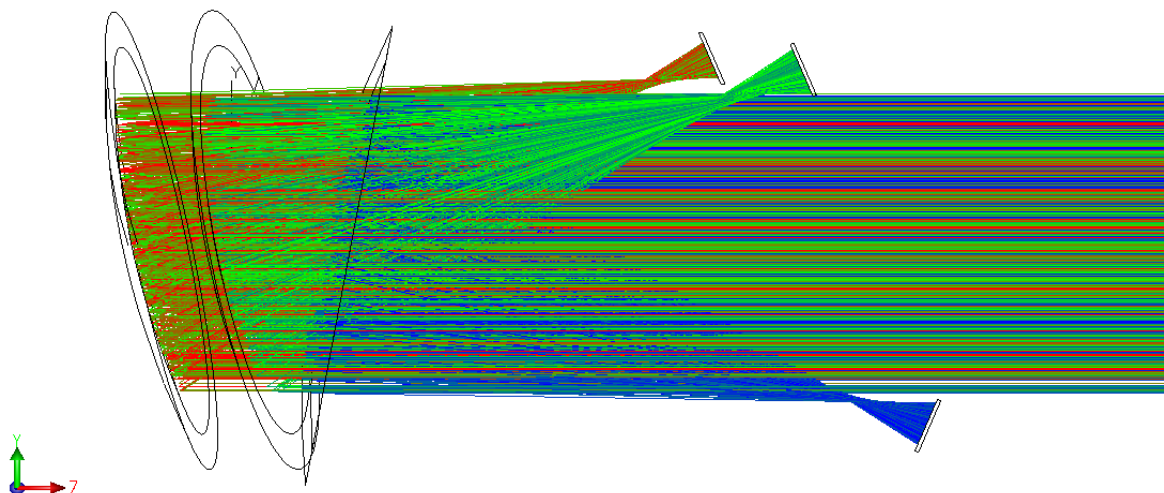
Da questo grafico si osserva che la potenza erogabile da una cella Ge è, a parità di lunghezze d'onda, molto inferiore a quella di una cella al silicio: di conseguenza è conveniente separare la radiazione proprio alla lunghezza d'onda per la quale il silicio non è più in grado di generare portatori, pari a circa 1100 nanometri. Inoltre, seppur il Ge è in grado di assorbire fotoni aventi lunghezza d'onda prossima a 1900nm, da 1700nm in poi il contributo di questi alla potenza è trascurabile.

Per splittare la radiazione solare si fa uso di due filtri dicroici applicati sulle prime due parabole che intercettano la radiazione: il primo serve a separare da tutta la radiazione incidente quella con lunghezza d'onda inferiore, da convogliare sulla cella InGaP; usiamo per questo un filtro con la lunghezza di taglio ottimale ricavata precedentemente pari a 670 nm. Il secondo filtro, invece, viene utilizzato per riflettere le lunghezze d'onda intermedie per le quali il silicio ha una buona efficienza di conversione. La terza parabola infine, è costituita da uno specchio ideale, completamente riflettente che indirizza la radiazione restante sulla cella Ge.

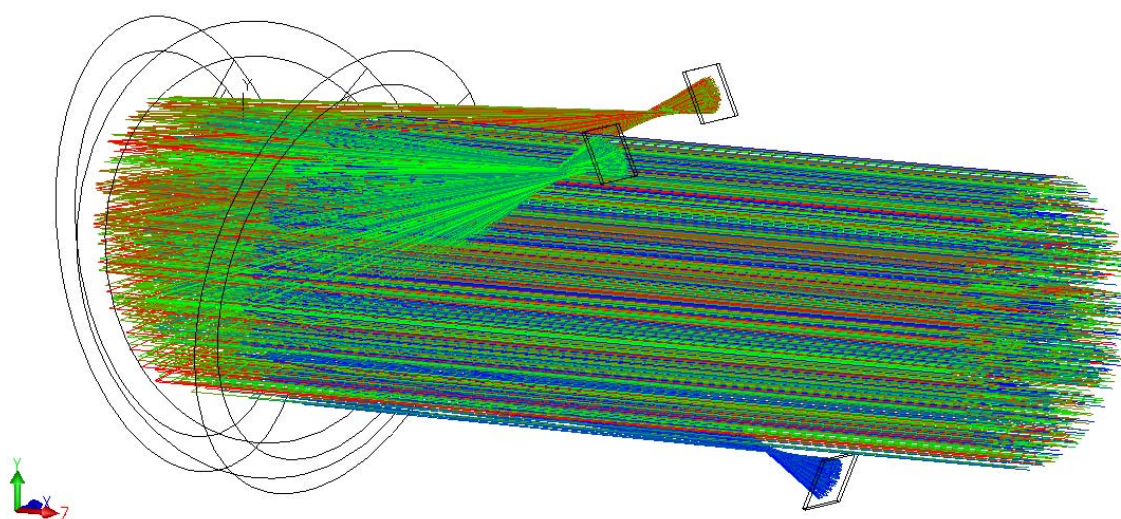


**Figura 10.23** Schema rappresentativo del concentratore solare tricroico di cui è stata effettuata la simulazione





**Figura 10.24** Immagine laterale del concentratore solare tricroico



**Figura 10.25** Immagine tridimensionale del concentratore solare tricroico

Nel caso ottimale in cui i filtri siano ideali e non si abbiano dispersioni del flusso si ha:

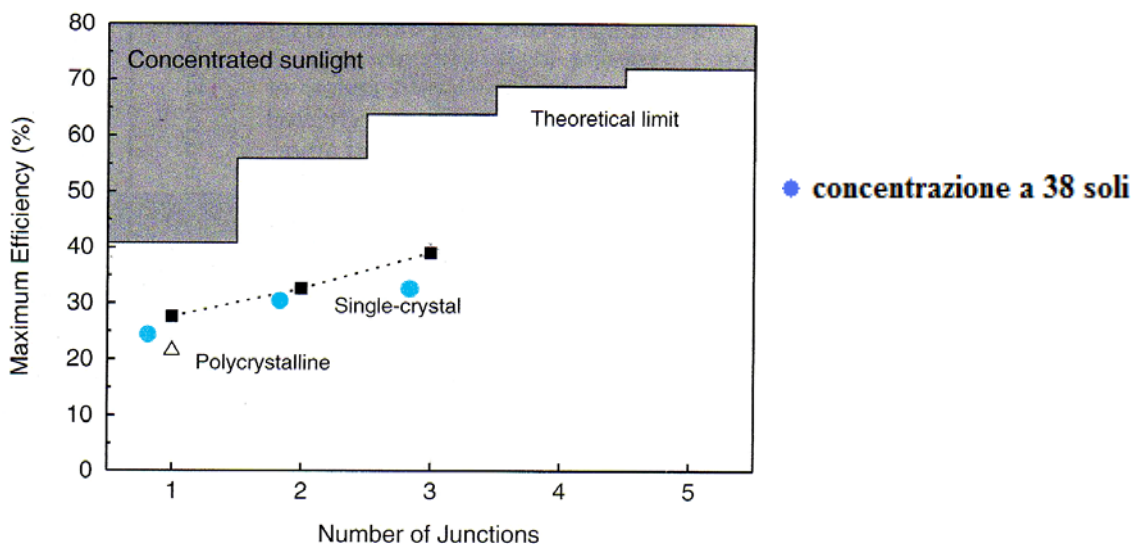
$\lambda_{1D}$ (nm)	$\lambda_{2D}$ (nm)	Efficienza cella Si nel sistema dicroico	Efficienza cella InGaP nel sistema dicroico	Efficienza cella Ge nel sistema dicroico	Efficienza sistema
670	1100	15.52%	16.00%	2.36%	33.88%

Nel caso in cui il sistema tricroico simulato si limiti a separare la radiazione senza concentrarla, si ottengono i seguenti risultati:

$\lambda_{1D}$ (nm)	$\lambda_{2D}$ (nm)	Efficienza cella Si nel sistema dicroico	Efficienza cella InGaP nel sistema dicroico	Efficienza cella Ge nel sistema dicroico	Efficienza sistema
670	1100	13.47%	14.93%	1.44%	29.84%

Le tabelle mostrano un miglioramento dell'efficienza contenuta, passando da un sole alla concentrazione di 38 soli: questo è dovuto al fatto che la concentrazione considerata è piuttosto bassa, al suo aumentare corrisponderà anche un innalzamento dell'efficienza.

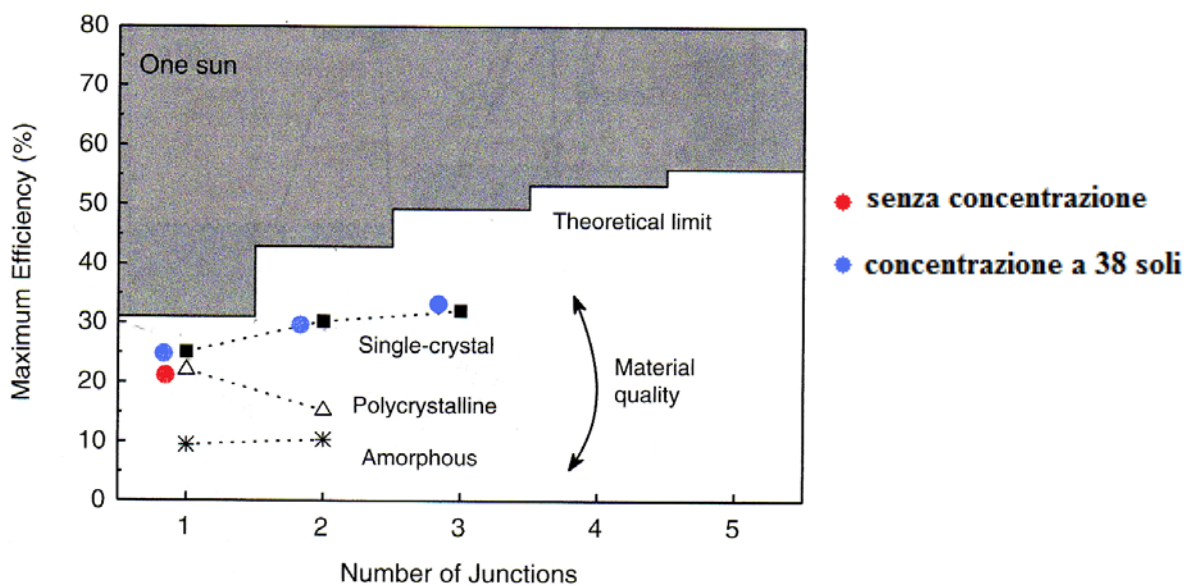
Si osserva inoltre che l'efficienza massima nel concentratore tricroico è aumentata di poco rispetto a quella del concentratore dicroico, poiché il piccolo energy gap del Ge dà luogo ad una piccola tensione in uscita che non permette efficienze alte; inoltre l'efficienza della cella al Ge non è ottimale. D'altra parte, non si ha un incremento rilevante nel passaggio da dicroico a tricroico ad 1 sole e per basse concentrazioni, come nel nostro caso. L'utilizzo di un sistema tricroico diventa infatti vantaggioso per alte concentrazioni, come viene illustrato nelle immagini seguenti.



**Figura 10.26** Efficienza in funzione del numero di giunzioni di un sistema a splittamento spettrale sotto concentrazione

Sul grafico sono stati aggiunti i dati relativi alle simulazioni effettuate per la singola cella, il sistema dicroico e quello tricroico. Questi si discostano da quelli indicati in quanto le simulazioni sono state effettuate ad una concentrazione di 38 soli che rappresenta una concentrazione medio-bassa in ambito fotovoltaico, dove le tipiche concentrazioni sono di centinaia di soli.

Confrontando i risultati ottenuti con quelli di dispositivi fotovoltaici sotto irraggiamento di un sole si osserva invece una buona corrispondenza:



**Figura 10.27** Efficienza in funzione del numero di giunzioni di un sistema a splittamento spettrale ad 1 sole.

Nonostante la loro idealità, le simulazioni effettuate forniscono quindi una buona stima dell'incremento di efficienza in un concentratore dicroico e tricroico, rispetto all'efficienza delle celle considerate singolarmente.

## Conclusioni

Le migliori celle solari a singola giunzione hanno ormai raggiunto efficienze ( $\approx 25\%$ ) paragonabili a quelle massime previste dalla teoria di Shockley-Queisser ( $\approx 31\%$  all'irraggiamento di un sole). Per queste celle le più importanti perdite di efficienza, costituite dalla termalizzazione dei portatori caldi e dall'impossibilità di convertire fotoni sotto soglia, non possono essere ulteriormente abbassate in modo significativo. Ciò fa sì che non ci si aspettino miglioramenti sensibili nel prossimo futuro per questo tipo di celle, pur utilizzando le migliori tecnologie.

La teoria di Shockley-Queisser non è però valida in assoluto: essa infatti fa riferimento ad una cella a singola giunzione, ed anche il limite di efficienza previsto è relativo a questo dispositivo.

Per superare tale limite il fotovoltaico di terza generazione propone differenti tecnologie, ancora in via di studio, quali la separazione spettrale unita al concetto di multigiunzione, le celle a punto quantico e quelle a banda intermedia, i concentratori termofotovoltaici e termofotonici.

Queste nuove tecnologie, che ampliano il concetto di cella a singola giunzione illuminata da luce bianca, puntano ad avvicinare i limiti termodinamici illustrati, che sono molto più alti di quelli previsti per celle ad una giunzione. In questo lavoro di tesi abbiamo studiato la tecnica della separazione spettrale tramite filtri dicroici, unita alla concentrazione solare. Le simulazioni effettuate hanno fornito una buona stima dell'incremento di efficienza nei concentratori dicroico e tricroico, rispetto al caso di cella a singola giunzione.

## Bibliografia

- [1] M. Green “Solar Cells” Prentice-Hall, Englewood Cliffs N.J. (1982)
- [2] W. Schokley, H. Queisser, J. Appl. Phys. **32** (1961) 510-519.
- [3] P. Würfel, Physica E **14** (2002) 18-26.
- [4] J. Minano, J. Opt. Soc. Am. A **3** (1986) 1345-1353.
- [5] P. Landsberg, G. Tonge, J. Appl. Phys. **51** (1980) R1-20.
- [6] H.J.Hovel “Semiconductors and semimetals Vol.11: Solar Cells” Academic Press, New York (1975)
- [7] MRS Bulletin vol.32 n.3 marzo 2007
- [8] A. De Vos, H. Pauwels, Appl. Phys. **25** (1981) 119-125.
- [9] M. Green, Prog. Photovolt. **9** (2001) 123-135.
- [10] A. Luque, A. Martí, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 5014-5017.
- [11] F.Roca Comunicazione Privata
- [12] W. Welford, R. Winston “The Optics of non imaging concentrators”, Academic Press, New York (1978).

## **Ringraziamenti**

Desidero ringraziare innanzitutto il Dottor Antonio Parretta per avermi guidato e seguito in questi mesi di preparazione della tesi e per la grande disponibilità e gentilezza dimostratami.

Ringrazio il Prof. Giuliano Martinelli per avermi concesso l'utilizzo del Laboratorio Sensori e Semiconduttori del Dipartimento di Fisica, presso il quale è stata svolta parte della tesi.

Ringrazio anche i Dottori Andrea Antonini, Mario Tucci e Maurizio Armani per le utili informazioni fornite su aspetti tecnici riguardanti l'attività svolta.

E poi un grazie di cuore alla mia famiglia, mamma papà Silvy Ico Giuly che mi hanno sempre sostenuto e incoraggiato nei momenti più difficili ed impegnativi, come sempre.

Grazie ai miei amici più cari, per esserci sempre e per tutti i grandi momenti trascorsi assieme.

E infine grazie ai nonni ed alla zia, per esserci stati anche quando mancavano.