

Scienza dei Materiali & Nanotecnologie



Celle solari

Dipartimento di Scienza dei Materiali
Università degli Studi di Milano Bicocca

Storia delle celle solari

- 1839 Alexandre E. Becquerel osserva per la prima volta l'effetto fotoelettrico.
- 1883 Charles Fritts costruisce la prima cella solare usando selenio e oro, con un'efficienza inferiore all'1%.
- 1890s depositati i primi brevetti.
- 1904 Albert Einstein pubblica il suo lavoro sull'effetto fotoelettrico; Wilhelm Hallwachs costruisce la prima cella solare a semiconduttore (rame e ossido di rame).
- 1950s i laboratori Bell cominciano la produzione di celle solari per attività aerospaziali.
- 1955 la Hoffman Electronics, su licenza Western Electric, commercializza per la prima volta una cella solare (efficienza del 2%, costo \$ 25 al pezzo, cioè occorre \$ 1785 per produrre 1 W).
- 1960 le celle solari commerciali raggiungono il 14 % di efficienza.
- 1961 conferenza mondiale delle Nazioni Unite sull'energia solare.
- 1976 David Carlson e Christopher Wronski creano la prima cella a silicio amorfo, con un'efficienza dell'1.1%.
- 1977 la produzione mondiale di celle solari supera i 500 kW.
- 1980 prima cella solare a film sottile (solfuri di rame e cadmio) che supera il 10% di efficienza.
- 1985 prima cella al silicio con efficienza del 20%.
- 1991 sviluppo delle celle fotoelettrochimiche: prima cella solare a colorante.
- 1994 costruita una cella a *giunzioni multiple* che supera il 30% di efficienza.
- 1996 prima cella solare fotoelettrochimica che supera il 10% di efficienza.
- 1999 la produzione mondiale di celle solari supera i 1000 MW.
- 2005 moduli di celle solari circa il 17 % delle luce incidente in corrente elettrica.



Materiali ed efficienza

L'efficienza e il costo dei diversi materiali impiegati nelle celle solari variano molto.

L'efficienza viene definita come il rapporto tra la potenza elettrica prodotta e la potenza di luce incidente. In una giornata limpida, la radiazione solare all'equatore raggiunge i 1000 W / m^2 , perciò un modulo fotovoltaico di un metro quadrato con un'efficienza del 10%, riesce a produrre circa 100 W. L'efficienza delle attuali celle solari varia dal 6% per quelle basate su *silicio amorfo* fino al 30% o più per i prototipi di laboratorio a *giunzioni multiple*. Comunque, in altissima efficienza può non essere la scelta più opportuna dal punto di vista economico: celle basate su materiali esotici come arseniuro di gallio o selenuro di indio possono costare anche 100 volte di più di una cella commerciale a silicio amorfo, producendo solo 4 volte più potenza elettrica.

Il materiale di gran lunga più comune per le celle solari è il silicio cristallino. La tecnologia usata ruota attorno alla produzione di *wafer* che vengono in seguito uniti tra loro a formare un *modulo* fotovoltaico.

- *wafer monocristallini*: efficienza dell'ordine del 16-17%. Sono tendenzialmente costosi e, dato che vengono tagliati da lingotti cilindrici, è difficile ricoprire con essi superfici estese senza sprecare materiale o spazio.
- *silicio policristallino*: celle più economiche, ma meno efficienti (15-16%), il cui vantaggio risiede nella facilità con cui è possibile tagliarli in forme adatte ad essere unite in moduli.
- *silicio "ribbon"*: preparate da silicio fuso colato in strati piani. Queste celle sono ancora meno efficienti (13.5-15%), ma hanno l'ulteriore vantaggio di ridurre al minimo lo spreco di materiali, non necessitando alcun taglio.

Un approccio alternativo procede con la ricopertura dell'intero modulo con il materiale desiderato e il successivo disegno delle celle da parte di un laser:

- *silicio amorfo* depositato da fase vapore. Hanno un'efficienza bassa (8%), ma sono molto più economiche da produrre. Il silicio amorfo (Si-a) possiede un *bandgap* (vedi *Teoria*) maggiore del silicio cristallino (Si-c) (1.7 eV contro 1.1 eV): ciò significa che è più efficiente nell'assorbire la parte visibile dello spettro della luce solare, ma fallisce nel raccoglierne la parte infrarossa. Dato che il silicio nanocristallino (con domini cristallini dell'ordine del nanometro) ha circa lo stesso *bandgap* del Si-c, i due materiali possono essere combinati creando una cella a strati, in cui lo strato superiore di Si-a assorbe la luce visibile e lascia la parte infrarossa dello spettro alla cella inferiore di silicio nanocristallino.
- *CIS*, basate su strati di calcogenuri (ad es. $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_2$). Hanno un'efficienza fino all'11%, ma il loro costo è ancora troppo elevato.
- *celle fotoelettrochimiche*: queste celle (dette anche celle di Graetzel), annunciate per la prima volta nel 1991, furono inizialmente concepite per mimare il processo di fotosintesi. Uno strato di ossido di titanio, sensibilizzato da un colorante, agisce da materiale assorbente luce. Questo tipo di cella permette un uso più flessibile dei materiali e la tecnologia di produzione è molto conveniente. Tuttavia, i coloranti usati in queste celle soffrono problemi di degrado se esposti al calore o alla luce ultravioletta, ma nonostante questo problema è una tecnologia emergente con un impatto commerciale previsto entro una decina di anni.

Teoria

Per capire il funzionamento di una cella solare, in particolare la celle a silicio cristallino (Si-c), occorrono alcune conoscenze di fisica dei semiconduttori.

Il silicio (Si) è un atomo del 14° gruppo (più formalmente del gruppo IV) e possiede perciò 4 elettroni di valenza nel guscio più esterno. Atomi di Si si legano tra loro in maniera covalente a formare solidi sostanzialmente di due tipi, amorfo (senza ordine a lungo raggio) e cristallino (dove gli atomi sono disposti in un **reticolo** tridimensionale ordinato). Ci sono diversi termini per definire la struttura cristallina del silicio: poli-, micro- e nanocristallino si riferiscono alle dimensioni dei grani o domini che costituiscono il solido.

Il silicio, dal punto di vista elettronico, è un **semiconduttore**: ciò significa che ci sono degli intervalli di energia, detti *bande*, che gli elettroni nel solido possono possedere (stati con energie permesse) ed intervalli di energia tra queste bande che sono proibiti: questi ultimi sono chiamati *bandgap*. L'insieme degli stati permessi occupati dagli elettroni costituisce la cosiddetta *banda di valenza* che è separata da un *bandgap* dalla successiva banda di stati permessi, detta *banda di conduzione*.

A temperatura ambiente, il silicio puro è un pessimo conduttore elettrico e per ovviare a ciò, esso viene “drogato” con quantità molto piccole di atomi del gruppo III o del gruppo V della tavola periodica. Questi atomi “droganti” sostituiscono il silicio nel reticolo cristallino e si legano ai vicini atomi di Si circa nello stesso modo; tuttavia, dato che gli atomi del gruppo III hanno solo 3 elettroni di valenza e quelli del gruppo V ne hanno 5, c'è sempre un elettrone in più o in meno per occupare i quattro legami covalenti che forma il silicio. Proprio perché questi elettroni extra, o questi elettroni mancanti (chiamati *buche* o *lacune*) non sono coinvolti in alcun legame del cristallo, essi sono liberi di muoversi all'interno del solido. Il silicio drogato con elementi del gruppo III (alluminio, gallio) è chiamato *silicio di tipo p* perché la maggior parte dei portatori di carica (lacune) trasportano una carica positiva, mentre il silicio drogato con elementi del gruppo V (fosforo, arsenico) è chiamato *silicio di tipo n* dato che la maggior parte dei portatori di carica (elettroni) sono carichi negativamente. Occorre puntualizzare che entrambi i tipi di silicio, p ed n, sono elettricamente neutri, hanno cioè lo stesso numero di cariche positive e negative al loro interno: sono le cariche libere di muoversi a caratterizzarne le proprietà.

Generazione di portatori di carica da parte della luce:

Quando un **fotone** colpisce un pezzo di silicio, due cose possono accadere: il fotone attraversa indisturbato il materiale o viene assorbito.

Nel primo caso, l'energia del fotone è inferiore al *bandgap* del silicio, mentre nel secondo caso esso può cedere la propria energia a un elettrone del reticolo cristallino. Generalmente, tale elettrone si trova nella banda di valenza, fermamente legato covalentemente tra atomi vicini e perciò incapace di allontanarsene. L'energia cedutagli dal fotone lo *eccita* portandolo nella banda di conduzione dove è libero di muoversi all'interno del semiconduttore.

Il legame covalente da dove proveniva l'elettrone, ora possiede una *lacuna*, permettendo così agli elettroni dei legami vicini di occuparla, lasciando una buca dietro di sé: la lacuna può così muoversi a sua volta all'interno del semiconduttore. In questo modo, l'assorbimento di un fotone genera quelle che sono chiamate *coppie elettrone-lacuna*.

Come abbia detto, occorre solo che il fotone possieda un'energia superiore al *bandgap* del silicio affinché possa promuovere un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione; la radiazione proveniente dal sole è costituita per la maggior da fotoni con energie molto

maggiori del gap del silicio e questa energia in eccesso viene convertita in calore piuttosto che in corrente utilizzabile.

La giunzione p-n:

Una cella solare è costituita da *giunzione p-n*, il cui funzionamento è più facilmente comprensibile immaginando di avvicinare un blocco di silicio p ad uno di silicio n, anche se le celle non sono fatte realmente in questo modo.

Ciò che avviene è un processo di diffusione degli elettroni dalla regione ad alta concentrazione di elettroni – il lato n della giunzione – verso la regione a bassa concentrazione – il lato p della giunzione: una volta attraversata la giunzione p-n, essi si ricombinano con le lacune del lato p. Questa diffusione di portatore di carica non avviene indefinitamente nel tempo a causa del campo elettrico che si instaura per lo sbilanciamento di carica che questa stessa diffusione crea da entrambi i lati della giunzione.

Gli elettroni provenienti dagli atomi di drogante nel lato n della giunzione diffondono nel lato p lasciando dietro di sé nuclei carichi positivamente, lasciando cioè un eccesso di carica positiva sul lato n della giunzione; contemporaneamente, questi elettroni occupano le lacune sul lato p creando un eccesso di carica negativa su tale lato. Il campo così prodotto si oppone all'ulteriore diffusione di portatori di carica attraverso la giunzione: questa zona della giunzione, dove non vi sono portatori di carica mobili, è chiamata regione di svuotamento.

Separazione dei portatori di carica e generazione di corrente elettrica:

Una volta che la coppia elettrone-lacuna è stata generata dall'assorbimento di un fotone, sia l'elettrone che la lacuna sono entrambi liberi di muoversi in maniera indipendente all'interno del reticolo del silicio. Il campo elettrico nella giunzione porterà gli altri nel lato n e le buche nel lato p.

Contatti ohmici vengono applicati a entrambi i lati p ed n della cella e connessi ad un **carico** esterno: gli elettroni creati nel lato n, o raccolti dalla giunzione e spinti nel lato n, possono così raggiungere il carico ed alimentarlo, proseguendo quindi fino a raggiungere il contatto al lato p della cella (vedi fig.1).

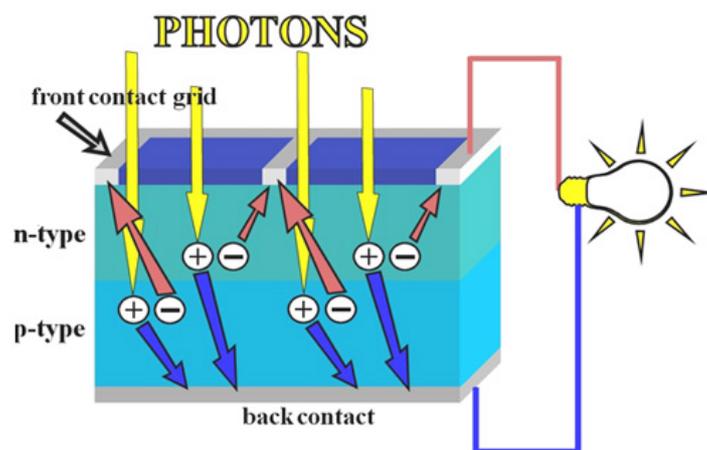


Fig.1.: schema di una giunzione p-n.

Ambiti attuali di ricerca:

La maggior parte della ricerca è volta a rendere le celle solari più economiche e/o più efficienti, in modo da poter competere più efficacemente con le altre fonti di energia, compresi i combustibili fossili:

- sviluppare metodi per ottenere silicio sufficientemente puro
- ridurre il materiale di scarto
- materiali e tecnologie alternativi

Per applicazioni speciali (aerospaziali, ad esempio) celle ad alta efficienza possono essere fabbricate a partire da arseniuro di gallio (GaAs) in giunzione multiple in serie, ciascuna con un diverso *bandgap* di energia in modo da assorbire tutto lo spettro elettromagnetico con efficienza maggiore del silicio: celle solari di questo tipo a tripla giunzione hanno raggiunto un'efficienza del 35.2%, ma il loro costo rimane estremamente elevato.

Celle solari a base di polimeri, chiamata anche celle solari organiche, vengono costruite con strati ultra-sottili (tipicamente 100 nm) di **semiconduttori organici** (PPV, fullereni): il modello della giunzione p-n è molto semplificato per descrivere una cella di questo tipo.

Sono potenzialmente molto più economiche da fabbricare rispetto alle celle al silicio o a quelle inorganiche in generale, ma l'efficienza ottenuta finora è ancora bassa e sono ancora molto sensibili all'aria e allo sporco, rendendo per ora difficile la loro commercializzazione. D'altro canto, questa tecnologia è comunque la stessa che ha permesso lo sviluppo e la commercializzazione dei **LED** e dei display organici.



Fig.2.: celle fotovoltaica flessibile.

La fotosintesi e le celle di Graetzel

La foglia è l'esempio migliore di cella solare, di un dispositivo in grado cioè di trasformare l'energia luminosa proveniente dal sole in una forma di energia più comoda e facilmente accumulabile, dove ogni singolo elemento del processo è stata ottimizzato fino a raggiungere un grado di complessità e di efficienza ancora lontano per la nostra tecnologia. Ciò nonostante, è possibile ricavare diversi suggerimenti dal meccanismo della fotosintesi.

Attraverso una serie di complesse reazioni, gli organismi fotosintetici sono capaci di trasformare l'energia luminosa in energia chimica, in una forma così stabile da poter essere immagazzinata e riutilizzata milioni di anni dopo (combustibili fossili).

Le reazioni che costituiscono il processo di fotosintesi avvengono in piccoli organelli noti come *cloroplasti* dove vengono generati portatori di carica (elettroni e protoni) che servono alla sintesi di carboidrati a partire da biossido di carbonio (l'ossigeno è 'solo' un sottoprodotto).

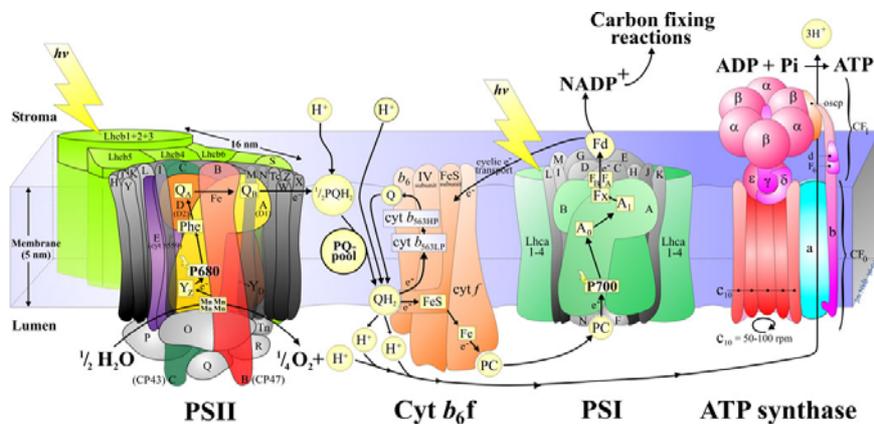


Fig.3.: complesso delle strutture coinvolte nella reazione di fotosintesi.

La fotosintesi avviene primariamente grazie alla luce raccolta da molecole di coloranti (pigmenti) disposti attorno a centri di reazione che agiscono essenzialmente da antenne per raccogliere la luce (vedi fig.X).

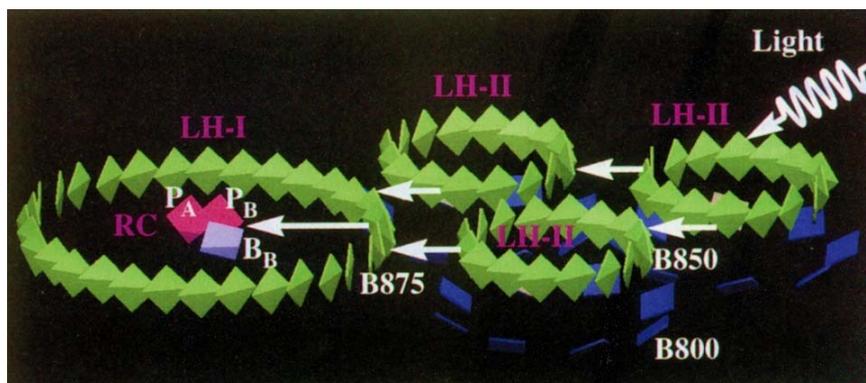


Fig.4.: assorbimento della luce da parte della molecole-antenna e trasferimento dell'energia ai centri di reazione.

L'assorbimento di un fotone da parte di una molecola-antenna eccita una molecola di colorante che acquisisce in questo l'energia necessaria ad innescare il trasferimento di elettroni dall'acqua al NADP (nicotinammide-adenosin-dinucleotide fosfato), tramite il quale avverrà in

seguito la sintesi dei carboidrati. Sia il trasferimento di energia dal fotone ai centri di reazione che il trasporto degli elettroni dall'acqua al NADP, avvengono con un'efficienza altissima: misure accurate hanno dimostrato che, in condizioni ottimali, l'efficienza complessiva con cui le piante raccolgono la luce e la trasformano in energia chimica è vicina al 90%

Le celle di Graetzel, chiamate anche celle fotoelettrochimiche o celle solari sensibilizzate da coloranti, si ispirano concettualmente ai principi della fotosintesi: uno strato sottile di particelle nanometriche di ossido di titanio rimpiazza il NADP ed il biossido di carbonio come accettore di elettroni, mentre lo iodio in soluzione sostituisce l'acqua come fonte di elettroni.