

TESINA PER L'ESAME DI STATO
A.S. 2012/2013

CONVERSIONE FOTOVOLTAICA

di Enrico Fiorenza

ENERGIA E LUCE

Il presente contributo, elaborato dallo studente **Enrico Fiorenza** del **Liceo Scientifico "V. Volterra" di Ciampino (RM)**, è connesso alle attività scientifiche e laboratoriali svolte durante lo "Stage a Tor Vergata", promosso dal MIUR (Direzione Generale per gli ordinamenti scolastici e per l'autonomia scolastica) e tenuto presso il Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Roma Tor Vergata in due fasi:

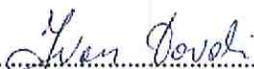
Stage Estivo dal 18 al 22 giugno 2012;

Stage Invernale dal 4 al 8 febbraio 2013.

Le attività didattiche previste dal Programma dello Stage sono state realizzate all'interno di tre gruppi di ricerca, guidati da docenti del Dipartimento di Fisica.

I responsabili delle attività laboratoriali del Modulo "Materiali per la Conversione Fotovoltaica"

Prof. Ivan Davoli

..... 

Dott. Massimiliano Lucci

.....  

Il Direttore degli "Stage a Tor Vergata"

Prof. Nicola Vittorio

.....  

Energia e Luce

L'energia è ciò che permette la vita, l'attività fisica, tutte le funzioni biologiche, l'esistenza dell'universo ed anche il funzionamento dell'odierna società mondiale. Esistono numerose manifestazioni di energia e, tralasciando le più improbabili teorie filosofiche, teologiche e pseudoscientifiche, esse possono essere rintracciate nel lavoro meccanico, nel calore, nell'energia elettrica, in quella luminosa, in quella chimica e nelle masse.

Per poter produrre energia abbiamo bisogno di naturali da cui poterla trasformare.

FONTI DI ENERGIA ATTUALMENTE SFRUTTATE

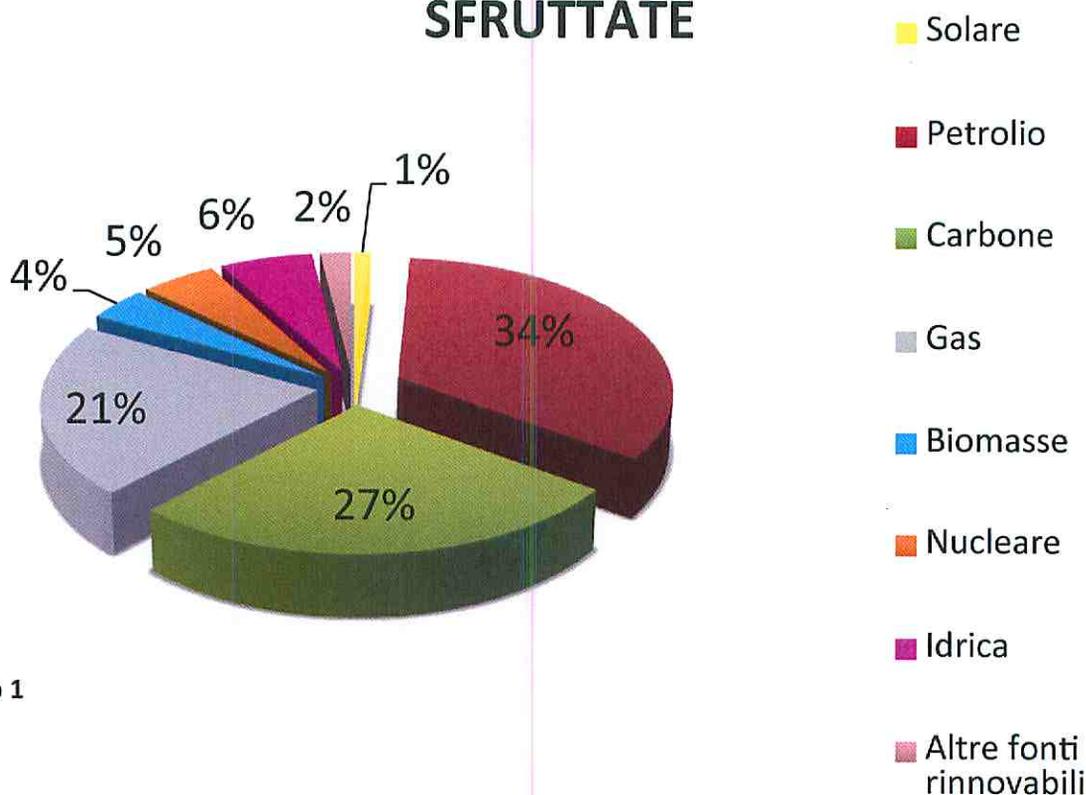


Grafico 1

Particolarmente importante per la sussistenza della odierna società civile, dei processi produttivi, degli equilibri socio-politico-economici globali è il controllo e l'equilibrato sfruttamento di queste fonti.

Come si può notare dal Grafico 1 il nostro consumo energetico è ancora legato per l'82% ai combustibili fossili. In particolare per il 34% l'energia da noi consumata è prodotta con il petrolio. I problemi derivanti da questa realtà sono di ordine politico, economico ed ambientale.

Politico in quanto le zone particolarmente ricche di giacimenti (Medio Oriente) sono spesso luogo di tensioni politiche, tragiche vicende belliche ed enormi conflitti sociali tra il ceto dirigente, che sfrutta ed ha la proprietà dei giacimenti, e l'enorme massa di popolazione abbandonata alla povertà. Non bisogna inoltre dimenticare l'importanza fondamentale che le compagnie petrolifere hanno oggi negli equilibri mondiali, basti pensare al ruolo cardine che negli anni settanta durante l'austerità hanno giocato le cosiddette "Sette sorelle".

Economico in quanto le risorse mondiali stanno velocemente calando, e quindi i costi (gestiti da potentissimi cartelli attraverso una comune e poco liberale gestione dei prezzi) sono destinati a salire sempre di più producendo due conseguenze molto evidenti: la subordinazione degli interessi nazionali alle trattative con gli stati detentori del patrimonio petrolifero e una crescente tensione nelle zone estrattive per il controllo della risorsa, che oggi più che mai, con l'emergere prepotente sulla scena mondiale delle economie in via di sviluppo (India, Brasile e Cina che ha ormai superato gli USA ed è divenuta la prima economia mondiale per volume d'affari), risulta essere fondamentale.

Ambientale in quanto la combustione di tali risorse non rinnovabili produce emissioni solide, liquide e gassose il cui risultato è lo spaventoso inquinamento, di cui oggi siamo purtroppo testimoni.

Anche il 5% dell'energia prodotta con il nucleare determina dei problemi: l'uranio disponibile a prezzi accessibili oggi è valutato essere circa 5000000 di tonnellate localizzate principalmente in Australia, Africa, Kazakistan e Canada; il nucleare produce inoltre delle scorie radioattive il cui decadimento è molto lungo; sussiste quindi il problema del ritrattamento e dello stoccaggio sicuro di tali scorie.

Consumo petrolio

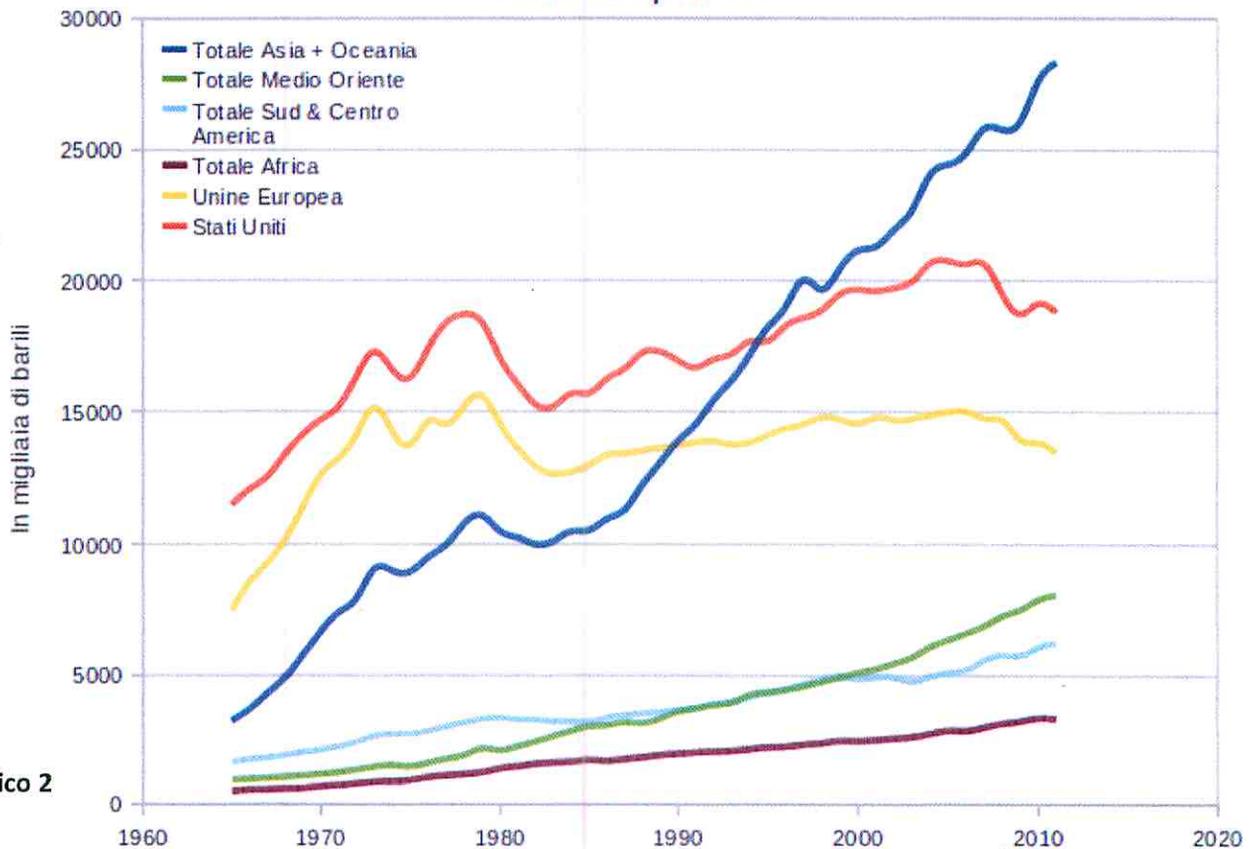


Grafico 2

Considerati questi problemi risulta evidente quanto il campo delle energie rinnovabili abbia un'importanza fondamentale soprattutto in prospettiva futura. Si stima, inoltre, che il fabbisogno energetico mondiale sia destinato a raddoppiare nei prossimi 50 anni.

Che cosa limita lo sviluppo su vasta scala dell'utilizzo di fonti rinnovabili quali per esempio il solare che costituisce solo l'1% (Grafico1) del nostro consumo?

TABELLA 1	Efficienza	Riserve con i consumi attuali	Costo (kWh)	Costo impianti
<i>Petrolio</i>	Alta	40-50 anni	8-11 eurocent.	Medio
<i>Carbone</i>	Alta	200 anni	4 eurocent.	Medio
<i>Gas</i>	Alta	70 anni	6-7 eurocent.	Medio
<i>Biomasse(inclusa legna)</i>	Bassa	Rinnovabili	7 eurocent.	Medio
<i>Nucleare</i>	Altissima	50 anni	4-5 eurocent.	Alto
<i>Solare</i>	Bassa	Rinnovabili	36-50 eurocent.	Alto
<i>Idrico</i>	Alta	Rinnovabili	2 eurocent.	Alto
<i>Altre fonti rinnovabili</i>	Media	Rinnovabili	5-10 eurocent.	Medio

La risposta a questa domanda non è di facile interpretazione, tuttavia, considerando la situazione attuale, si possono individuare alcuni principali fattori limitanti:

- il basso rapporto efficienza/prezzo
- l'alto costo dei processi industriali per produrre le apparecchiature occorrenti
- la difficile integrabilità paesaggistica e urbanistica.

Particolare interesse è oggi destato dal campo del fotovoltaico la cui fonte è praticamente inesauribile(almeno sui tempi umani): IL SOLE.

Il Sole irraggia ogni giorno nello spazio circa 64 MW/m², di questi arrivano sulla terra circa 165000 TW al giorno (3x10²⁴J), che per una località a medie latitudini come Roma (AM 1.5) corrispondono a circa 4,7Kw/m² giornalieri. Questa enorme energia corrisponde a circa 10000 volte il fabbisogno energetico odierno e si stima che usando lo 0.1% della superficie terrestre, ricoprendolo con celle fotovoltaiche con efficienza del 10%, si potrebbe soddisfare tale fabbisogno.

Per i suddetti motivi oggi la ricerca scientifica rivolge la propria attenzione su due punti fondamentali:

- massimizzare l'efficienza (definita come rapporto Potenza elettrica ottenuta/ Potenza della radiazione solare incidente)
- minimizzare i costi di produzione attualmente abbastanza alti (stanno però subendo una spietata concorrenza dalla produzione cinese, che può usufruire di un vasto bacino di manodopera a costi pressoché irrilevanti).

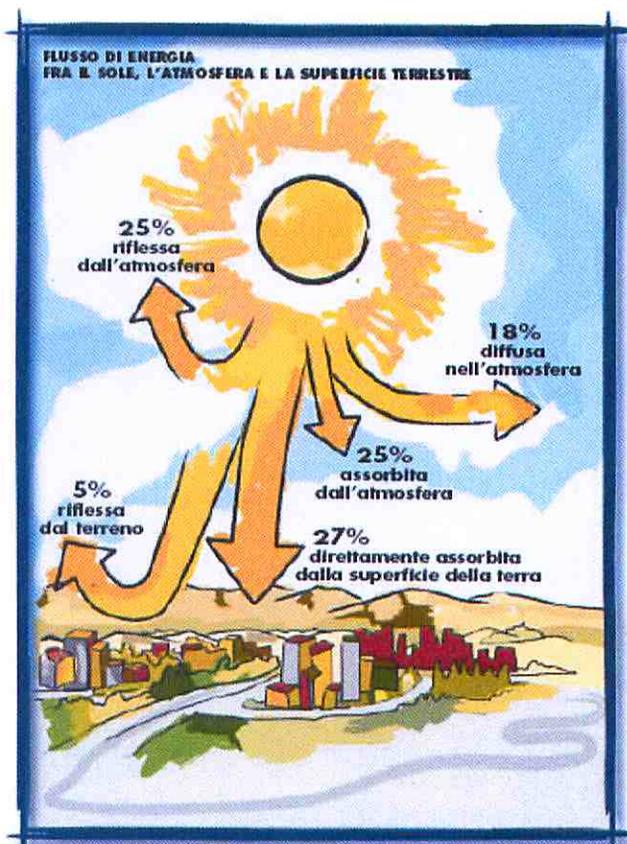


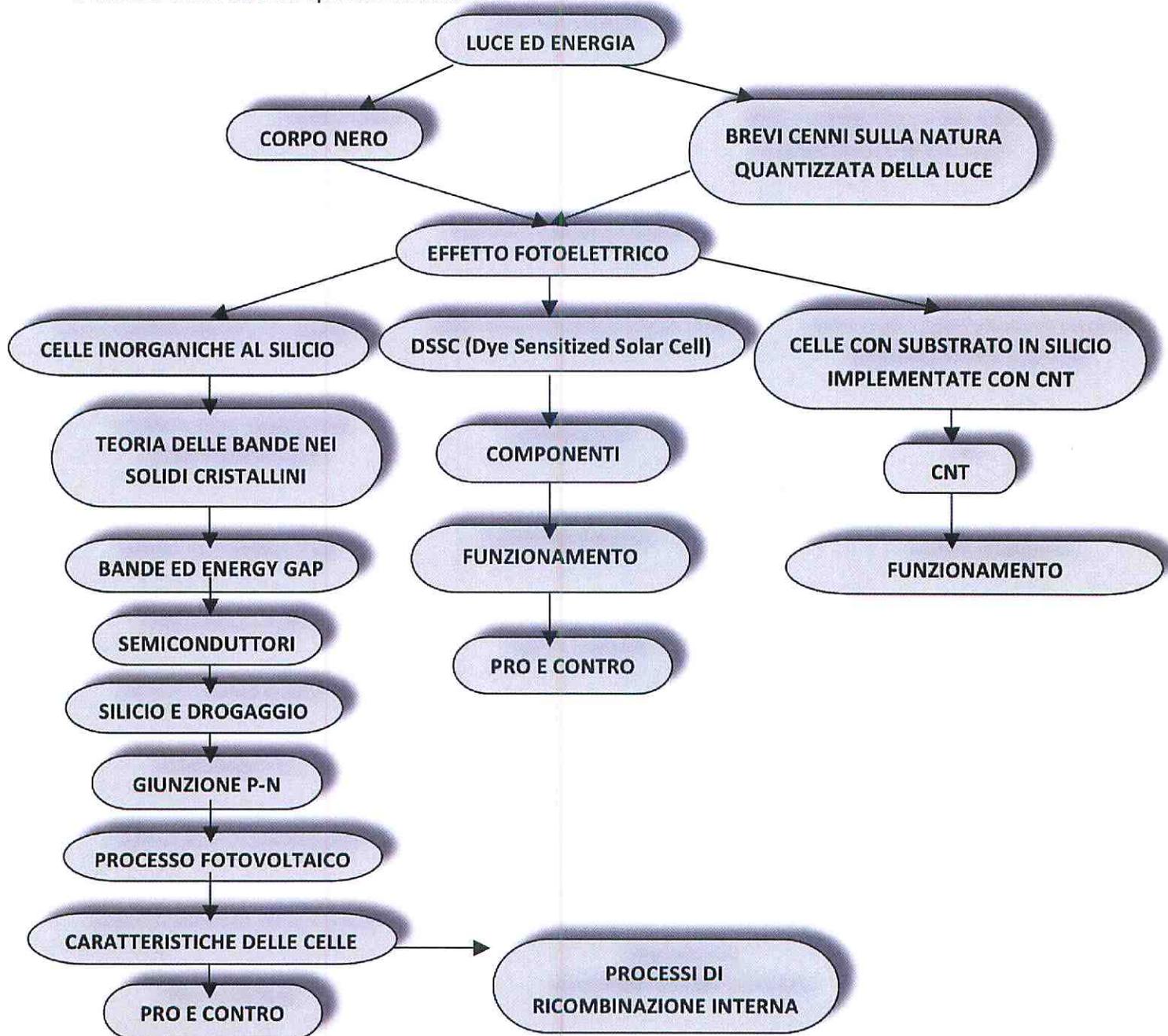
Figura 1

Nell'ottica di questa ricerca si inserisce il progetto promosso dal MIUR : "Stage nelle Università", al quale hanno aderito le Università di Tor Vergata, L'Aquila, Camerino, Calabria. Ho personalmente partecipato alle due fasi dello stage presso l'Università di Tor Vergata nel modulo MATERIALI PER LA CONVERSIONE FOTOVOLTAICA. Durante le due fasi dello stage si sono alternate lezioni teoriche e una vasta applicazione laboratoriale, durante la quale abbiamo realizzato delle celle di Graetzel e delle celle solari con substrato in silicio implementate con nanotubi di carbonio. In questo mio elaborato per motivi relativi alla destinazione dello stesso ometterò le fasi di realizzazione pratica delle suddette celle, conducendo invece (per quanto consentito dalle mie attuali conoscenze scientifiche) una trattazione maggiormente teorica.

Andrò quindi a trattare:

- il modello del corpo nero
- le caratteristiche quantistiche della luce
- il funzionamento delle celle inorganiche al silicio(che sono attualmente quelle maggiormente utilizzate)
- il funzionamento delle celle di Graetzel
- il funzionamento delle celle implementate con CNT

Il mio elaborato sarà dunque così strutturato:



INDICE

1. LUCE

- 1.1 Corpo Nero
- 1.2 Effetto fotoelettrico
- 1.3 La quantizzazione della luce secondo Einstein

2. CELLE INORGANICHE AL SILICIO

- 2.1 Teoria delle bande nei solidi cristallini
- 2.2 Bande ed Energy gap
- 2.3 Semiconduttori
- 2.4 Silicio e drogaggio
- 2.5 Giunzione p-n
- 2.6 Processo fotovoltaico
- 2.7 Caratteristiche delle celle
 - 2.7.1 Processi di ricombinazione interna
- 2.8 Pro e contro

3. CELLE DI GRAETZEL (DSSC)

- 3.1 Componenti
- 3.2 Funzionamento
- 3.3 Pro e Contro

4. CELLE CON SUBSTRATO IN SILICIO IMPLEMENTATE CON CNT

- 4.1 CNT
- 4.2 Funzionamento

5. CONCLUSIONI

BIBLIOGRAFIA

1. LUCE

Dopo 300000 anni dal Big Bang (14 miliardi di anni fa), secondo il modello inflazionario, si assiste al disaccoppiamento della radiazione di fondo. Alle temperature $T < 3-4000K$ possono formarsi i primi atomi stabili (H, He) e la materia passa dallo stato ionizzato (con protoni ed elettroni separati) a quello neutro (con gli elettroni in orbita intorno ai protoni). Le radiazioni si separano dalla materia e non interagiscono più con essa diventando indipendenti: l'universo diviene dunque trasparente alla luce. La luce che per prima partì a 300000 anni dal Big Bang, con la lunghezza d'onda estremamente dilatata dall'espansione dell'universo, è quella che noi oggi captiamo come radiazione "fossile" a microonde. La luce è una

radiazione elettromagnetica la cui velocità è $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$.

1.1 CORPO NERO

Dopo gli studi di Maxwell sull'elettromagnetismo e la definizione delle sue famose equazioni d'onda, rimanevano due grandi problemi irrisolti: la spiegazione dello spettro di un corpo nero e la sistemazione teorica e la spiegazione dell'effetto fotoelettrico.

Con corpo nero si intende un oggetto capace di assorbire completamente tutte le onde elettromagnetiche incidenti, di qualsiasi lunghezza d'onda. Per rendere l'idea, si pensi ad una cavità di un qualunque materiale, tenuta a temperatura costante. Questa cavità portata ad una certa temperatura comincerà anche ad emettere radiazioni elettromagnetiche (per la conservazione dell'energia).

Con degli studi di termodinamica (qui omessi) è possibile dimostrare che questi fenomeni dipendono soltanto dalla temperatura del suddetto corpo.

Utilizzando le equazioni di Maxwell si arriva a definire uno spettro che, per lunghezze d'onda particolarmente piccole, cresceva indefinitamente tendendo all'infinito. Questo tendere all'infinito viene definito dagli studi di Rayleigh-Jeans. Oltre a prevedere la possibilità che il corpo nero potesse assorbire una quantità infinita di energia, questo modello era in netto contrasto con i risultati sperimentali che invece evidenziavano un comportamento totalmente inverso. Ci si accorse, infatti, che lo spettro aveva un grafico a "campana" e che, utilizzando dei λ inferiori al massimo (individuabile attraverso la legge di spostamento di Wien $\lambda_{\max} = \frac{2,90 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot K}{T}$), tale spettro tendeva rapidamente a zero.

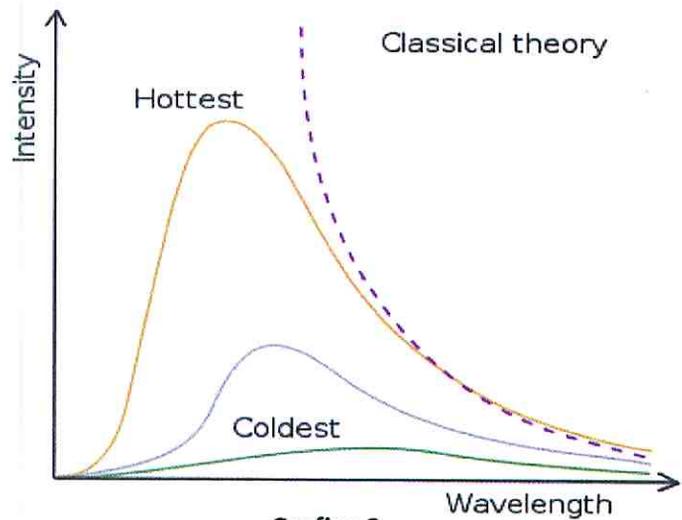


Grafico 3

Questa enorme discrepanza tra teoria e realtà fu risolta nel 1900 dal fisico tedesco Max Planck. Egli confutò l'idea (tipica della fisica classica) che lo scambio di energia tra atomi e la radiazione avvenisse in modo continuo. Ipotezzò quindi che il passaggio di energia tra atomi e radiazione avvenisse attraverso lo scambio di quantità discrete d'energia ("pacchetti d'energia"), i cosiddetti quanti, la cui energia è $E = hf$, dove h è la costante di Planck $h = 6,62607 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ e f la frequenza dell'onda elettromagnetica presa in considerazione.

$$u(f, T) = \frac{8\pi f^2}{c^3} \cdot \frac{hf}{e^{hf/(kT)} - 1}$$

$$U = \sigma \cdot T^4$$

$$E(\text{eV}) = \frac{1,24}{\lambda(\mu\text{m})}$$

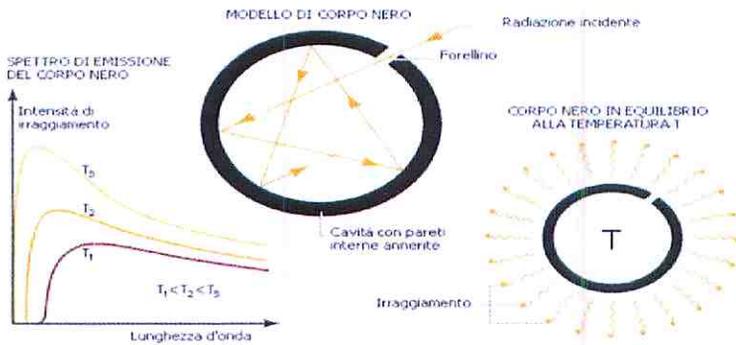


Figura 2

1.2 EFFETTO FOTOELETTRICO

Per effetto fotoelettrico si intende l'emissione di elettroni da un corpo (solitamente metallico), quando esso viene colpito da una radiazione luminosa incidente. Il primo studio dell'effetto fotoelettrico venne condotto nel 1887 da Heinrich Hertz (Ueber den Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung). Va menzionato anche lo studio condotto da Alexandre Becquerel, il quale nel 1839 scoprì l'effetto fotovoltaico, ossia una sottocategoria dell'effetto fotoelettrico: la transizione di un elettrone (se opportunamente eccitato da un fotone) dalla banda di valenza a quella di conduzione del solido colpito dalla radiazione luminosa incidente. Nel 1902 Philipp Lenard mise a punto un apparato sperimentale, con il quale studiò l'effetto fotoelettrico. L'apparato consiste in un tubo a vuoto contenente due piastre fotosensibili collegate ad un generatore collegato ad un potenziometro (generatore di tensione variabile).

Si indica il collettore con C e l'emettitore con E. Quando il potenziale di C è positivo tutti gli elettroni emessi da E vengono raccolti e la corrente cresce stabilizzandosi su un valore detto corrente di saturazione, il quale è direttamente proporzionale all'intensità di radiazione incidente. Se si inverte la polarità degli elettrodi e quindi si assegna a C un potenziale negativo, si verrà a creare un campo elettrico che ostacola il moto degli fotoelettroni. La corrente inizia così a diminuire fino a 0. Quando la corrente fotogenerata assume valore zero, il potenziale negativo applicato a C corrisponde al potenziale di arresto, ossia, $-\Delta V_0$ che non dipende dalla intensità della radiazione incidente, come invece ci si aspettava dalla fisica classica. Se esaminiamo il caso in cui E ha potenziale 0 e C si trova ad un potenziale $-\Delta V_0$, analizziamo il comportamento dell'elettrone emesso da E con energia cinetica K_{max} .

Quando l'elettrone è in prossimità di E si ha

$$K_{iniziale} + U_{iniziale} = K_{max} + (-e) \times (0V) = K_{max}$$

Quando poi l'elettrone si trova ad avere velocità nulla in prossimità di C la sua energia totale è:

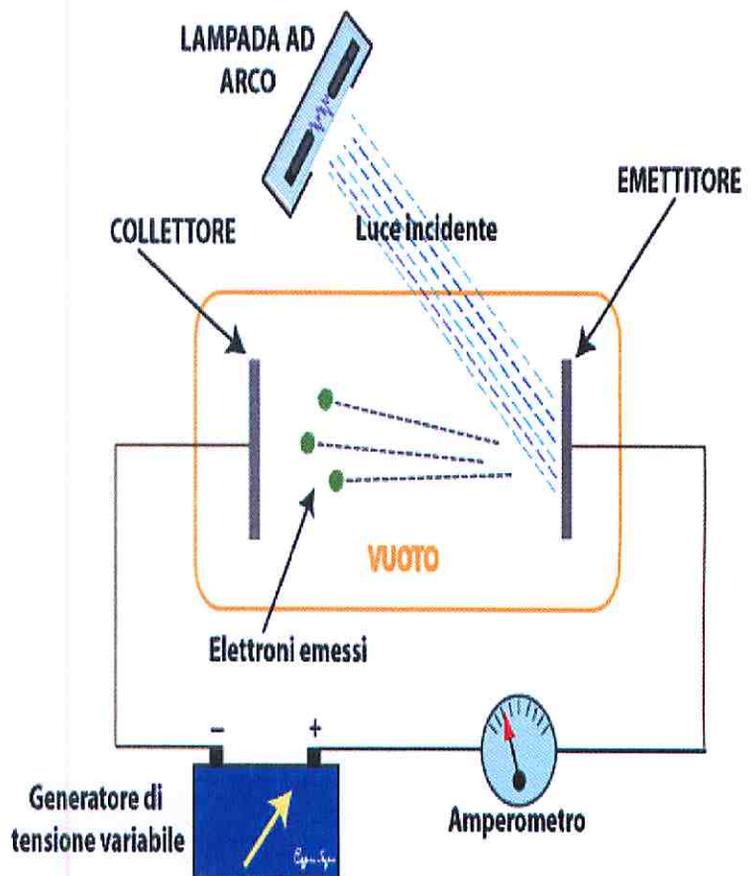


Figura 3

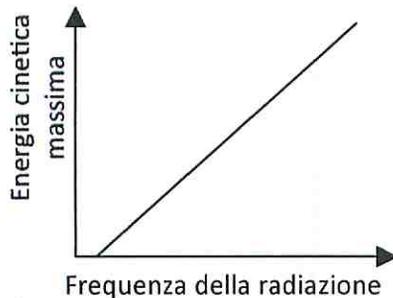
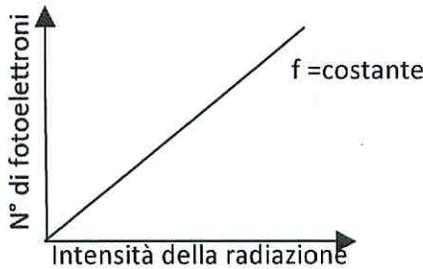
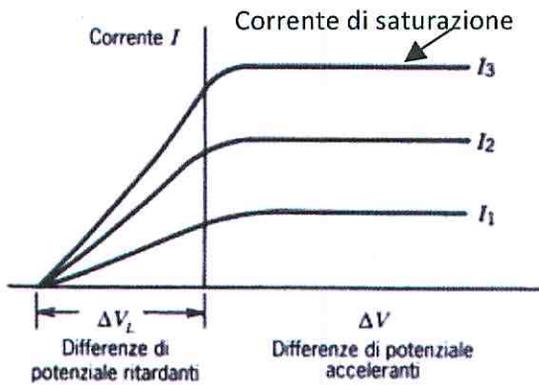


Grafico 4

$$K_{finals} + U_{finals} = 0J + (-e)x(-\Delta V_a) = e\Delta V_a$$

Per la conservazione dell'energia i secondi membri delle equazioni precedenti sono uguali tra loro quindi: $K_{max} = e\Delta V_a$.

Questo dimostra che nemmeno l'energia cinetica massima dipende dalla intensità della radiazione incidente.

Secondo l'elettromagnetismo classico l'energia di estrazione è fornita agli elettroni dal campo elettrico oscillante dell'onda incidente. Ciò farebbe pensare che aumentando l'intensità della radiazione incidente aumenti anche la K_{max} . Quindi secondo l'elettromagnetismo di Maxwell con una qualsiasi radiazione abbastanza intensa si riesce a strappare un elettrone dal metallo, ed all'aumento dell'intensità della radiazione incidente corrisponde un aumento della velocità acquistata dagli elettroni. Queste premesse teoriche vennero però smentite dalla verifica empirica che dimostrò invece che all'aumentare dell'intensità di radiazione aumenta il numero di fotoelettroni emessi, e che l'energia cinetica massima dipende dalla frequenza della radiazione incidente.

1.3 LA QUANTIZZAZIONE DELLA LUCE SECONDO EINSTEIN

Le incongruenze tra modello teorico e risultato empirico vennero risolte da Albert Einstein, che nel 1905 (suo annus mirabilis) pubblicò un articolo concernente l'estrazione di elettroni da un metallo colpito da quanti di luce, ossia da radiazione elettromagnetica. Questo studio gli valse il nobel nel 1921. Einstein generalizzò l'ipotesi di Planck per il corpo nero ed arrivò ad affermare che anche le radiazioni elettromagnetiche sono composte da quantità discrete di energia, denominate fotoni nel 1926. Ogni fotone ha massa nulla ed energia corrispondente a quella formulata da Planck per i suoi quanti: $E=hf$. Non solo l'energia dei fotoni è quantizzata, ma anche la loro quantità di moto (p). Usando calcoli relativistici (qui omessi perché troppo laboriosi e complessi) si può stabilire la relazione tra massa, energia e quantità di moto: $E = \sqrt{c^2p^2 + m^2c^4}$. Avendo il fotone massa nulla, risulta che $E = \sqrt{c^2p^2}$ e quindi $p = \frac{E}{c} \rightarrow p = \frac{hf}{c}$. L'ipotesi einsteiniana fu osteggiata da molti eminenti fisici del tempo, quali per esempio

Hendrik Lorentz, Max Planck e Robert Millikan (vincitori del Premio Nobel per la fisica, rispettivamente, nel 1902, 1918 e 1923). Lo stesso Planck come detto osteggiò tale teoria, pensando che i fotoni fossero un semplice artificio matematico e non un reale fenomeno fisico. Questo scetticismo era motivato dal fatto che i fotoni sembravano reintrodurre la teoria corpuscolare della luce sostenuta da Newton, andando quindi a smentire le evidenze sperimentali, che invece dimostravano che le radiazioni elettromagnetiche si comportano come onde nei fenomeni di interferenza. Il modello dei fotoni di Einstein in realtà non è in contraddizione con la teoria elettromagnetica di Maxwell, in quanto l'enorme numero di fotoni che costituisce un fascio di luce ordinario si comporta proprio come un'onda a livello macroscopico.

Le proprietà dell'effetto fotoelettrico possono quindi essere spiegate se si ammette che l'interazione si ha sempre tra un *singolo* fotone e una *solo* elettrone. L'elettrone può essere strappato solo se il fotone ha

un'energia almeno pari al lavoro d'estrazione (W_e) che corrisponde all'energia che tiene legato l'elettrone al metallo. $E \geq W_e \rightarrow hf \geq W_e \rightarrow f_{min} \geq \frac{W_e}{h}$. Si definisce così una frequenza minima, detta di soglia, senza la quale non avviene l'effetto fotoelettrico. Inoltre per un elettrone dotato di energia cinetica pari a K_{max} la conservazione dell'energia permette di scrivere: $K_{max} = e\Delta V_a = hf - W_e = h(f - f_{min})$. Da ciò si dimostra che K_{max} dipende solo da f ed è ad essa correlata linearmente, si deduce, inoltre, che ΔV_a varia linearmente al variare di f , con pendenza h/e che non dipende né dal materiale irraggiato, né dalle proprietà della

radiazione $\Delta V_a = \frac{h}{e}(f - f_{min})$. Considerando, inoltre, la radiazione elettromagnetica come una corrente di fotoni, la sua intensità è direttamente proporzionale al numero di fotoni che colpiscono perpendicolarmente una superficie per unità di area e di tempo. Si spiega quindi la ragione per cui il numero dei fotoelettroni emessi per unità di tempo è proporzionale alla intensità della radiazione. Vengono risolte in questo modo le tre incongruenze tra previsione teorica e verifica empirica prima citate.

2. CELLE INORGANICHE AL SILICIO

Le celle fotovoltaiche maggiormente usate prodotte e diffuse sono le celle fotovoltaiche inorganiche alla giunzione di silicio, è quindi doveroso dare una breve trattazione su queste ultime e sul loro funzionamento di base.

Evoluzione della produzione di moduli solari basate sulle diverse tecnologie

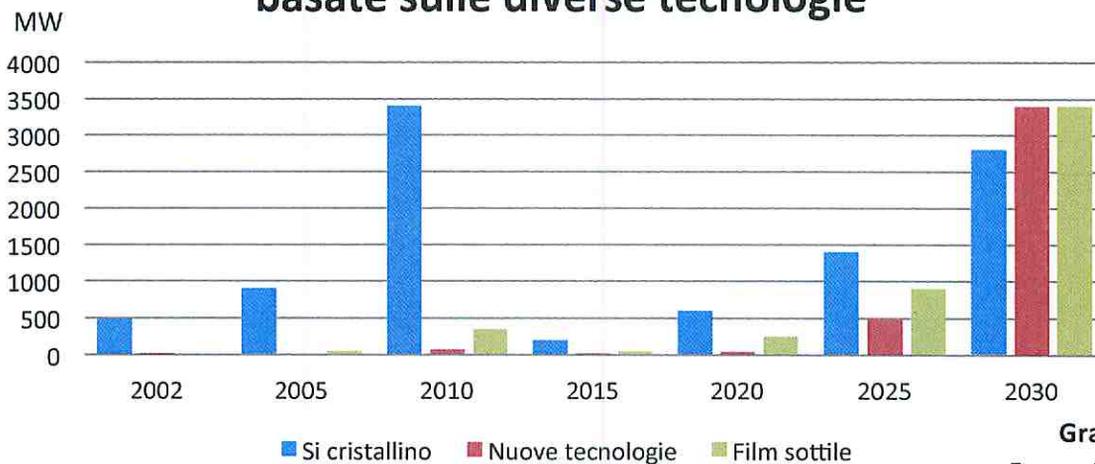


Grafico 5
Fonte: EPIA, 2004

2.1 TEORIA DELLE BANDE NEI SOLIDI CRISTALLINI

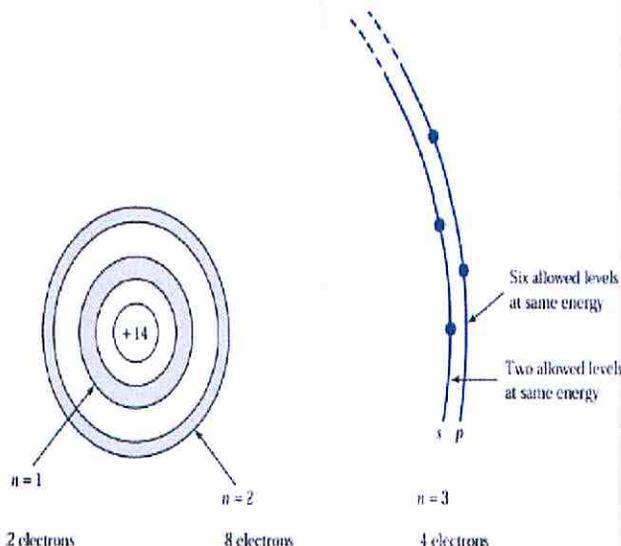


Figura 4

Se analizziamo un atomo isolato, questo presenterà dei livelli energetici ben definiti. Se, invece, cominciamo ad avvicinare due atomi di un dato elemento, i due atomi cominciano ad interagire (in particolare le nubi elettroniche) e le funzioni d'onda degli elettroni tendono a sovrapporsi. Per il principio di esclusione di Pauli, che vieta a due elettroni di occupare uno stesso stato energetico a meno che i loro stati quantici non differiscano per lo spin. I livelli energetici vengono quindi a dipendere dai due possibili valori dello spin, quindi per ogni livello dell'atomo singolo ne corrispondono 2 nella molecola biatomica. Generalizzando se si hanno n atomi sufficientemente vicini, ciascun livello di energia dà origine a n livelli tanto più ravvicinati fra loro, quanto maggiore è n .

Poiché in un campione macroscopico di cristallo n è dell'ordine del numero di Avogadro (10^{23}), al livello dell'atomo isolato corrisponde una banda, composta da livelli talmente fitti, da poter essere considerata continua.

2.2 BANDE ED ENERGY GAP

La banda più elevata contenente elettroni è detta banda di valenza, mentre la banda vuota più bassa è detta banda di conduzione. Un elettrone può compiere transizioni da uno stato quantico all'altro purché questo non sia già occupato da un altro elettrone con spin uguale. Non è permessa invece alcuna transizione che porti l'elettrone nell'intervallo energetico fra le due bande. Quest'ultimo intervallo energetico per la sua proprietà di non poter essere occupato da elettroni viene definito banda proibita o gap. La natura e l'ampiezza di tali bande determina le caratteristiche di conduttività dei materiali, che solitamente sono classificati in tre gruppi: conduttori ($\rho > 10^5 \Omega cm$), semiconduttori ($10^{-3} < \rho < 10^5 \Omega cm$) e isolanti ($\rho < 10^{-3} \Omega cm$). I conduttori presentano una banda di valenza parzialmente piena sovrapposta a quella di conduzione, è quindi molto facile far scorrere una corrente in tali materiali a causa del piccolo valore energetico necessario per la transizione degli elettroni ad uno stato energetico superiore (basta un campo elettrico dell'ordine di $10^{-2} V/m$). Gli isolanti presentano una banda di valenza completamente piena, separata dalla banda di conduzione da un gap di alcuni elettronvolt fino a una decina o più. Questo implica un'enorme difficoltà a far condurre corrente, servirebbero infatti campi estremamente intensi dell'ordine di $10^8 V/m$. I semiconduttori hanno la caratteristica di avere una banda di valenza totalmente piena, ed una banda di conduzione vuota separate da un gap con un'energia dell'ordine di 1 o pochi elettronvolt.

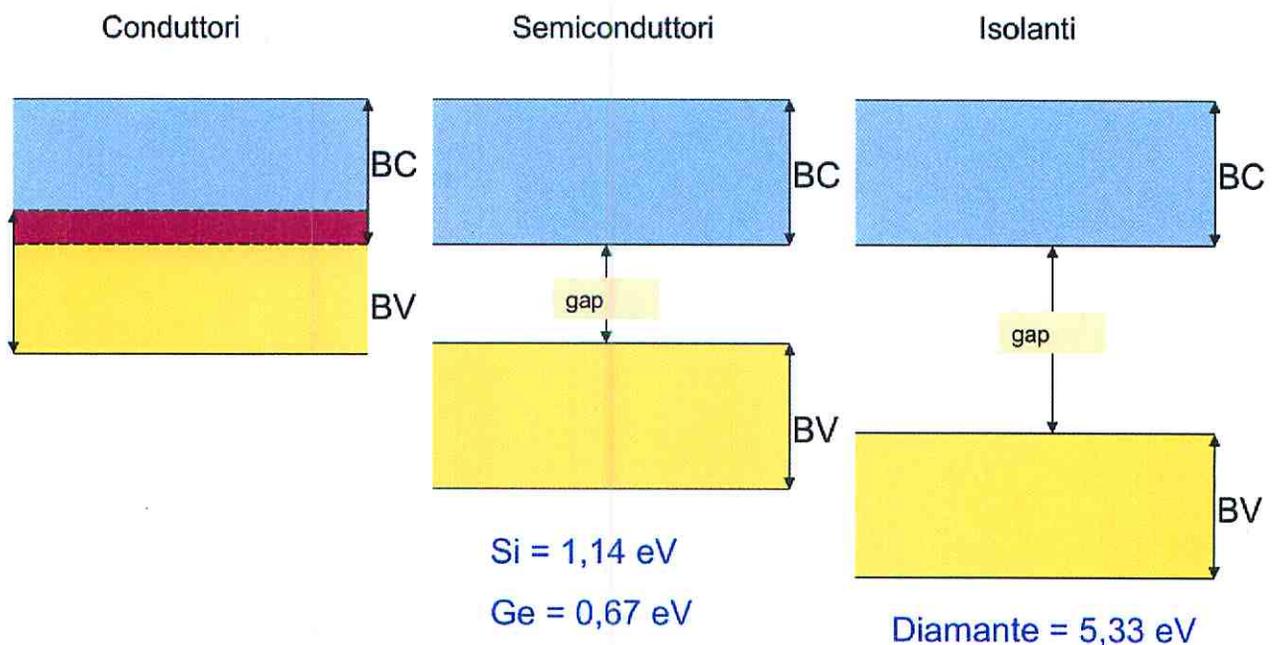


Figura 5

2.3 IMPORTANZA E DROGGAGGIO DEI SEMICONDUTTORI

I semiconduttori sono in genere tetravalenti (Si), i legami covalenti tra atomi vicini sono modestamente forti; anche composti III-V gruppo hanno comportamento simile ai semiconduttori come GaAs (arseniuro di gallio), InP (fosfuro di indio) o il GaN (nitruro di gallio). Nei semiconduttori intrinseci alla temperatura dello zero assoluto l'agitazione termica degli elettroni è nulla, quindi non si possono muovere nel cristallo. Se invece supponiamo che un semiconduttore sia ad una temperatura diversa dallo zero assoluto, l'agitazione termica può produrre la rottura di qualche legame e quindi la transizione di un elettrone nella banda di conduzione. La conducibilità dei semiconduttori cresce quindi con l'aumentare della temperatura (contrariamente ai conduttori e agli isolanti). La conduzione della corrente elettrica nei semiconduttori non è dovuta solamente agli elettroni nella banda di conduzione, ma anche al moto dei "posti" lasciati liberi

dagli elettroni(lacune), assimilate a cariche positive mobili, dotate di carica +e, e massa dell'ordine di quella dell'elettrone.

Volendo calcolare la disponibilità di elettroni utili per la conduzione si deve affrontare un problema statistico risolto nel 1926 da Fermi e Dirac con la distribuzione che da loro ha preso il nome.

Questa distribuzione esprime la probabilità di occupazione degli stati energetici per i fermioni(ossia le particelle a spin semiintero, che seguono il principio di esclusione di Pauli).

$$n = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon - E_F)/(k_B T)}} \text{dove}$$

n è il numero medio di particelle nello stato considerato

ϵ è l'energia dello stato considerato

E_F è l'energia di Fermi

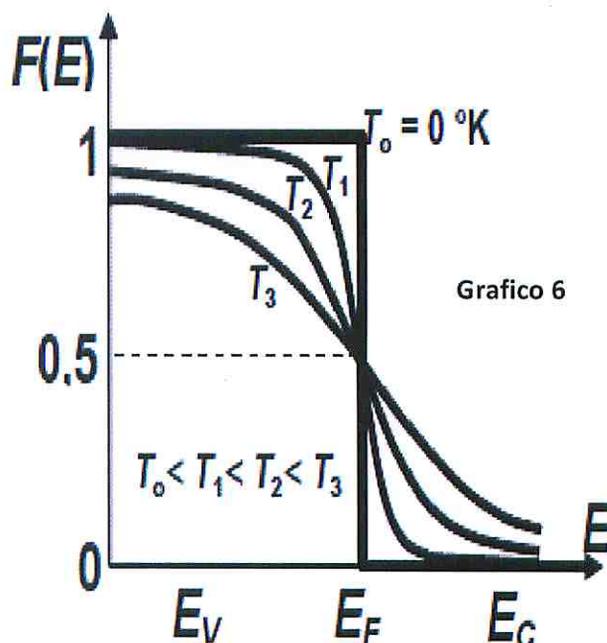
K_b è la costante di Boltzmann

T è la temperatura assoluta misurata in Kelvin

Nella figura è riportato l'andamento della funzione di Fermi per valori differenti della temperatura T , essendo una funzione di probabilità, essa varia tra 0 e 1.

Sono inoltre riportati i valori di E_c e E_v e del livello di Fermi E_F , definito come quel livello di energia che ha il 50% di probabilità di essere occupato da un elettrone e per un semiconduttore intrinseco a temperature

sufficientemente basse si può approssimare $E_F \approx \frac{E_C + E_V}{2}$, cioè si dispone a metà della gap.



2.4 SILICIO E DROGAGGIO



Foto 1

Il materiale più utilizzato per la costruzione delle celle fotovoltaiche è il silicio, un semiconduttore che presenta un insieme di caratteristiche elettrochimiche ed economiche favorevoli a questo tipo di impiego (è il secondo elemento per abbondanza nella crosta terrestre dopo l'ossigeno). Il silicio comunemente usato per le celle fotovoltaiche è cristallino (mono o policristallino), anche se negli ultimi anni si stanno sviluppando delle celle a film sottile di silicio amorfo (che però presentano un tempo di vita o efficienza molto limitato). Il silicio presenta una gap di 1,14 eV. Le proprietà elettriche dei semiconduttori possono essere modificate inserendo nei cristalli delle impurezze, nell'ordine di un atomo ogni milione di atomi di silicio. Si ottiene in questo modo del silicio drogato.

Introducendo per esempio, atomi di arsenico in un cristallo di silicio, si ha una considerevole diminuzione della resistività elettrica. Ciò accade perché ogni atomo di arsenico, essendo pentavalente, oltre a mettere in comune quattro elettroni con altrettanti atomi di silicio, ne libera un quinto. Con un drogaggio con concentrazione $1As/10^6Si$ si ottengono 10^6 elettroni di conduzione per centimetro cubo. In pratica sarà sufficiente appena 0.05 eV per "liberare" tali elettroni e renderli disponibili per la conduzione. In questo

caso avendo una concentrazione maggiore di elettroni, questi saranno le cariche maggioritarie, mentre le lacune saranno le cariche minoritarie. Il semiconduttore è comunque elettricamente neutro, in quanto non appena un elettrone fornito dall'arsenico passa in banda di conduzione, lascia l'atomo di As di provenienza ionizzato. La carica di tale ione è ovviamente positiva e bilancia la carica negativa passata in banda di conduzione. Si noti che a temperatura ambiente, l'energia di 0.05 eV, necessaria per ionizzare l'atomo di fosforo (pentavalente) e portare l'elettrone in banda di conduzione è normalmente fornita dall'agitazione termica stessa. Ciò vuol dire che a temperatura ambiente quasi tutti gli atomi droganti (in questo caso donatori) sono ionizzati. Un semiconduttore avente un eccesso di portatori mobili negativi prende il nome di semiconduttore drogato tipo n.

Se invece il semiconduttore viene drogato con atomi trivalenti (come il boro). Poiché il boro ha solo tre elettroni di valenza, esso si comporta come un portatore di lacune. In altri termini con una spesa energetica sempre dell'ordine di 0,05 eV è possibile strappare un elettrone da uno dei legami silicio-silicio e utilizzarlo per completare il legame dell'atomo di boro (in questo caso accettore), ricostituendo così attorno ad esso la simmetria del reticolo. Un semiconduttore che mostra un eccesso di portatori mobili positivi si chiama semiconduttore drogato tipo p.

I livelli di energia relativi ad atomi donatori, per quanto detto prima, si trovano poco al di sotto della banda di conduzione, cioè 0.05 eV al di sotto della banda di conduzione. Quelli relativi ad atomi accettori di trovano invece poco al di sopra della banda di valenza. Il livello di Fermi non è più situato alla mezzera della gap. In particolare nei semiconduttori di tipo n, all'aumentare del drogaggio, il livello si avvicina sempre di più alla banda di conduzione. Allo stesso modo L_F si avvicina alla banda di valenza all'aumentare del drogaggio p. Come si può vedere nel grafico per un largo range di temperatura la concentrazione degli elettroni provenienti dal drogaggio (n) è costante e pari alla concentrazione dei donatori (N_D). Per temperature molto basse la percentuale di cariche libere diminuisce (perché l'agitazione termica diventa insufficiente a superare la gap), riducendo il valore di n_n . A temperature elevate invece n_i (cariche mobili generate per agitazione termica nel semiconduttore intrinseco) diventa dello stesso ordine o maggiore di N_D e il semiconduttore tende a ridiventare intrinseco. Il grafico descrive la concentrazione di elettroni al variare della temperatura nel silicio drogato con $1,2 \times 10^6$ atomi. donatori per cm^3 .

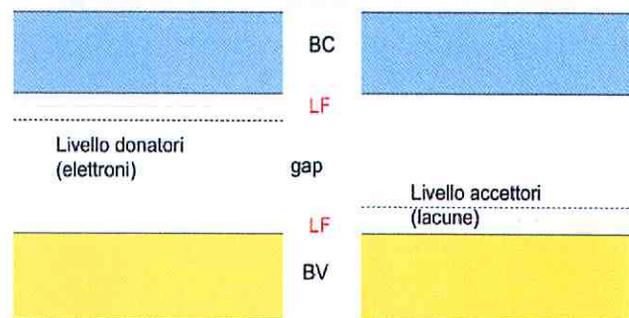
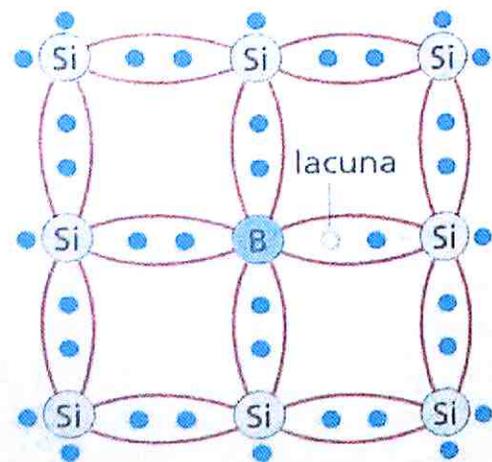
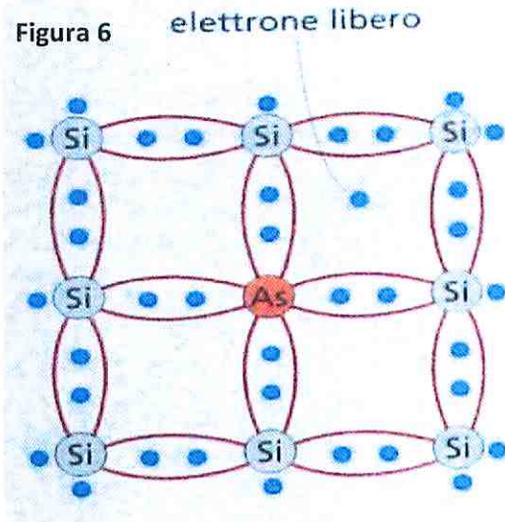
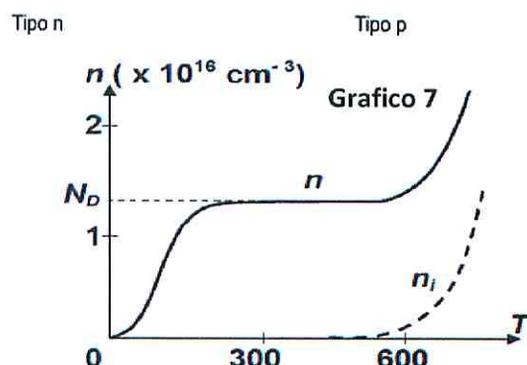


Figura 7



2.5 GIUNZIONE P-N

Per poter utilizzare la coppia elettrone-lacuna fotogenerata, evitando che si ricombini internamente, bisogna utilizzare una giunzione p-n. Se, infatti, in un semiconduttore si crea un brusco passaggio da drogaggio tipo p a drogaggio tipo n, si determina una discontinuità fra le due zone all'interno del campione. Si origina quindi una corrente di diffusione per cui gli elettroni liberi (più abbondanti nella parte n) cominciano a migrare nella parte p mentre le lacune migrano verso la parte n. Gli elettroni che penetrano nella zona p vengono catturati dalle numerose lacune presenti. La lacuna così scompare e l'atomo associato diviene uno ione negativo. Lo stesso ragionamento si può fare anche per le lacune, che, entrate nella zona n, si combinano con gli elettroni associati agli atomi droganti che diventano così ioni positivi. Tutto ciò avviene fino a quando fra le due zone si stabilisce una d.d.p. (differenza di potenziale) che impedisce un ulteriore passaggio di cariche. Questa d.d.p. (dell'ordine di 0.6-0.7V per il silicio e circa la metà per il germanio a 25°C) è dovuta agli addensamenti di ioni, che si vengono a creare ai margini della zona di svuotamento (zona centrale della giunzione, priva di cariche mobili e neutra). Il campo elettrico E associato alla d.d.p. creato dagli addensamenti di carica viene chiamato di built-in ed è "il nucleo" della cella, in quanto è proprio questo campo elettrico che divide le coppie elettrone-lacuna fotogenerate. Con una dimostrazione (qui omessa) si può affermare che il livello di Fermi deve essere sempre orizzontale attraverso tutta la giunzione. A causa di ciò è evidente che le bande di conduzione e di valenza devono incurvarsi in corrispondenza della zona di svuotamento, tuttavia le zone p ed n lontane dalla giunzione hanno una struttura a bande esattamente identica a quella di due normali semiconduttori p ed n, non risentendo dell'influenza della zona di svuotamento.

Giunzione tipo p - tipo n

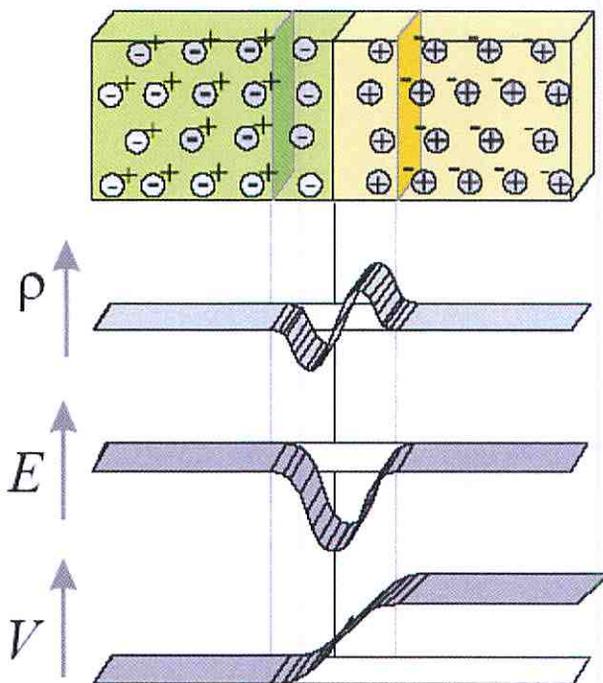


Figura 8

Diagramma schematico di una giunzione p-n, comprendente la densità di carica, l'intensità del campo elettrico e l'andamento della differenza di potenziale

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad \text{Equazione di Poisson}$$

$$E = -\frac{dV}{dx} = \int \frac{\rho}{\epsilon} dx \quad \text{Campo Elettrico}$$

$$V = -\int E dx \quad \text{Potenziale}$$

Nella figura 8 è rappresentata la barriera di potenziale ϕ presente nella giunzione. Questa d.d.p. impedisce agli elettroni liberi della zona n di passare nella zona p. Questa barriera può essere ridotta se si applica una d.d.p. ai capi della giunzione, in modo che il potenziale maggiore si trovi a contatto con la zona p e il potenziale minore con la zona n (in tal caso la giunzione si dice polarizzata direttamente). Al crescere della d.d.p. applicata la barriera di potenziale preesistente si riduce fino ad annullarsi e può quindi riprendere la corrente di diffusione all'interno del semiconduttore. Nel caso in cui, invece, il semiconduttore di tipo p è collegata al polo negativo del generatore e quello di tipo n è collegato al polo positivo, la giunzione è polarizzata inversamente. La d.d.p. applicata in questo caso amplifica la barriera di potenziale ai lati della

giunzione. Le lacune della parte p e gli elettroni di conduzione della parte n sono attratte rispettivamente dal polo negativo e positivo del generatore e, intorno alla giunzione, la zona di svuotamento si allarga. Nella giunzione polarizzata inversamente può passare solo una corrente molto debole detta "corrente di saturazione inversa". Se invece si applica una polarizzazione diretta l'intensità di corrente (i) che scorre nel circuito può essere descritta, in funzione della d.d.p. applicata (V), con l'equazione del diodo:

$$i = i_s (e^{\frac{qV}{\eta k_B T}} - 1)$$

Dove i_s è l'intensità della corrente di saturazione, q la carica dell'elettrone, k_B la costante di Boltzmann, T la temperatura assoluta. Il parametro η è un coefficiente numerico che vale circa 2 per il silicio e circa 1 per il germanio.

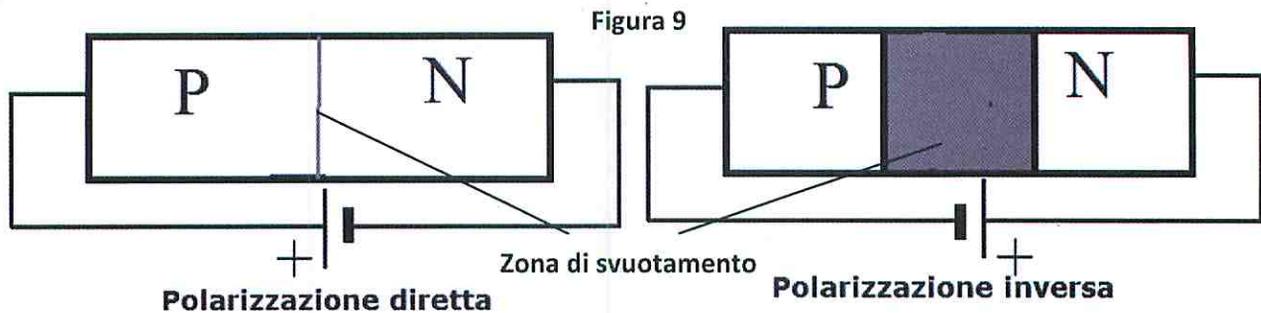


Figura 9

La giunzione p-n, per il fatto di farsi attraversare dalla corrente elettrica pressochè solo in un verso, da p a n, si comporta come un un rettificatore, per questo è anche chiamata diodo a semiconduttore. Nel grafico 8 è rappresentata la curva caratteristica della giunzione cioè la curva $i(V)$, dove V è la d.d.p. applicata.

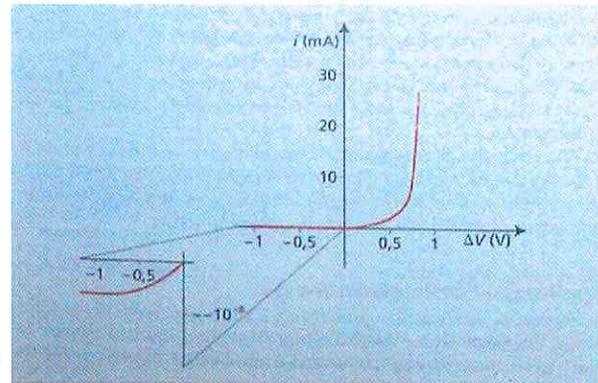


Grafico 8

2.6 PROCESSO FOTOVOLTAICO

Quando una radiazione incide sulla giunzione, se ha un'energia superiore alla energy gap, un elettrone può passare in banda di conduzione, si crea un coppia elettrone-lacuna che viene indirizzata dal campo elettrico di built-in. Gli elettroni sono attratti dall'addensamento di ioni positivi in corrispondenza del bordo della zona n, mentre la lacuna p si muove nel semiconduttore di tipo p. Gli elettroni possono passare dal semiconduttore di tipo n a quello di tipo p attraverso un circuito esterno. Si genera in questo modo una corrente dovuta all'energia solare, che può essere sfruttata tramite l'applicazione di un carico al circuito, oppure può essere convertita in corrente alternata tramite un inverter, ed essere dunque usata per usi domestici.

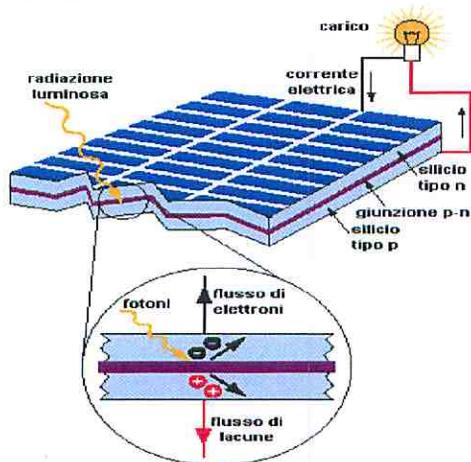


Figura 10

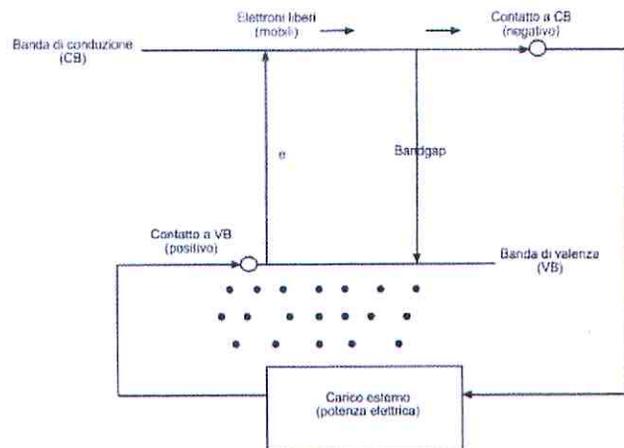


Figura 11

2.7 CARATTERISTICHE DELLE CELLE

Nel grafico 9 è rappresentato l'andamento di una curva $i(V)$ caratteristica di una cella fotovoltaica. La curva blu rappresenta il comportamento della cella in condizioni di buio, mentre quella rossa mostra il suo comportamento alla luce. I_{sc} è la corrente di cortocircuito (corrente che percorre il circuito quando i morsetti del circuito sono collegati fra loro), V_{oc} è il potenziale a circuito aperto, sviluppato dalla cella quando i morsetti del generatore fotovoltaico sono isolati. La cella sviluppa un potenziale compreso tra 0 e V_{oc} generando una corrente I che varia tra 0 e I_{sc} . Dal momento che la corrente è proporzionale all'area illuminata, il parametro rilevante per i confronti è la densità di corrente J_{sc} . La densità di potenza fornita dalla cella è $P=JV$ dove J è la densità di corrente e V il potenziale sviluppato dalla cella. P raggiunge il valore massimo a determinate condizioni di V e I , che rappresentano le coordinate di massima potenza (V_m e I_m). Di una cella fotovoltaica si può definire

il Fill Factor (FF) come $FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}}$. L'efficienza di una cella è il rapporto fra la densità di potenza erogata dalla cella al punto operativo e la densità di potenza della luce incidente (P_s): $\eta = \frac{I_m V_m}{P_s}$.

L'efficienza è inoltre correlata a J_{sc} e a V_{oc} attraverso il fattore di riempimento: $\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_s}$. Queste quattro grandezze (J_{sc} , V_{oc} , FF, e η) definiscono le performance elettriche della cella fotovoltaica e sono quindi le caratteristiche cruciali che vengono misurate per stabilire la producibilità elettrica delle varie celle. Le Standard Test Conditions (STC), a prescindere dal tipo di cella, sono così definite:

- Air mass 1.5 (AM 1.5G)
- $P_s = 1000 \text{ W m}^{-2}$ (1 sole)
- $t = 25^\circ\text{C}$

L'efficienza della cella fotovoltaica è fortemente limitata da vari fattori:

- termalizzazione dell'energia in eccesso fornita da fotoni con energia ($E=hf$) superiore alla energy gap;
- impossibilità di usare fotoni con energia minore della energy gap;
- cattivo funzionamento dei contatti elettrici;
- riflessione o assorbimento della radiazione da parte della superficie che chiude la cella;
- ricombinazione interna delle coppie elettrone lacuna fotogenerate.

L'impossibilità di usare fotoni con energia minore alla energy gap è chiaramente relativa al semiconduttore utilizzato per la realizzazione della cella, per il silicio per esempio risulta che la lunghezza d'onda massima utilizzabile è pari circa a $1,1 \mu\text{m}$ (quindi circa il 25% della radiazione solare incidente non è utile ai fini della conversione fotovoltaica). Questa inefficienza può essere limitata modificando la energy gap dei materiali utilizzati, oppure utilizzando dei materiali con una energy gap minore.

Per il cattivo funzionamento dei contatti elettrici, e per la riflessione delle superfici esterne la soluzione è rappresentata dalla continua ricerca tecnica sui materiali e sui processi di produzione industriale.

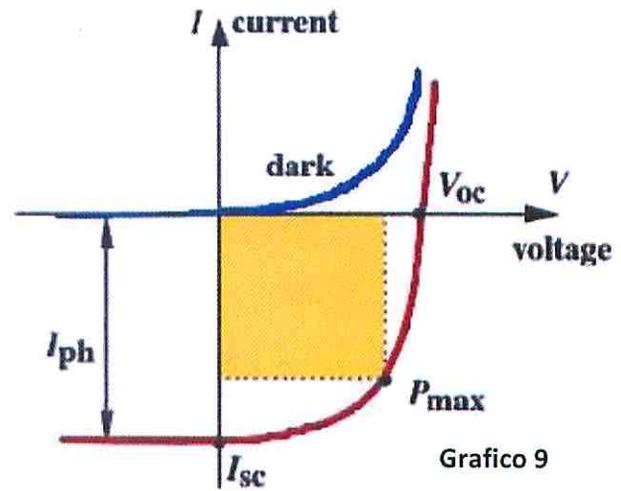


Grafico 9

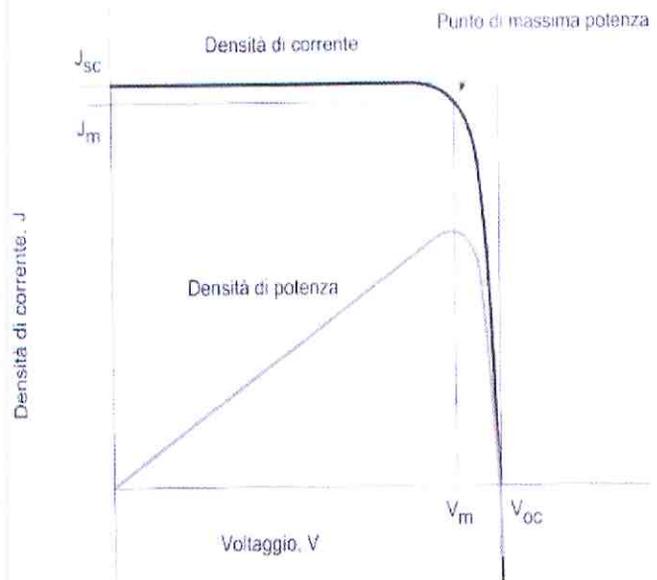


Grafico 10

Nel 1961 fu calcolato il limite d'efficienza da Shockley e Queisser in 31% (per una cella a giunzione singola) per l'illuminazione di 1 sole e 40,8% sotto la massima concentrazione di luce solare(46200 soli), per un energy gap ottimizzato di 1,3 eV e 1,1 eV rispettivamente. Per i normali energy gap di Si e GaAs rispettivamente di 1,14 eV e 1,45 eV l'efficienza limite è circa 29% per luce concentrata. Quindi le efficienze record per un'illuminazione di 1 sole sono circa 24,7% e 25,1 % rispettivamente.

2.7.1 PROCESSI DI RICOMBINAZIONE INTERNA

Un semiconduttore può essere portato fuori equilibrio illuminandolo oppure applicandogli un campo elettrico, per tale sistema fuori equilibrio non varrà più la distribuzione di Fermi e inoltre ci sarà una tendenza naturale del sistema a ritornare in equilibrio. Il rilassamento del semiconduttore fuori equilibrio avviene tramite una serie di meccanismi che provocano la ricombinazione interna di una coppia elettrone-lacuna:

- ricombinazione banda-banda
- ricombinazione non radiativa banda-impurezza
- ricombinazione Auger.

La ricombinazione banda-banda è un processo predominante nei semiconduttori gap diretto: l'elettrone in banda di conduzione decade in banda di valenza, dissipando energia in forma radiativa

La ricombinazione Auger, piuttosto improbabile se non nel caso di materiali molto drogati è un processo a tre corpi in quanto l'energia che l'elettrone perde per potersi ricombinare con una lacuna viene trasferita ad un altro elettrone.

La ricombinazione non radiativa banda impurezza (SHR, Shockley-Read-Hall) è un processo predominante nei semiconduttori a gap indiretta, che sfrutta la presenza di livelli nel gap ad impurezze, e che dissipa l'energia di ricombinazione in forma non radiativa.

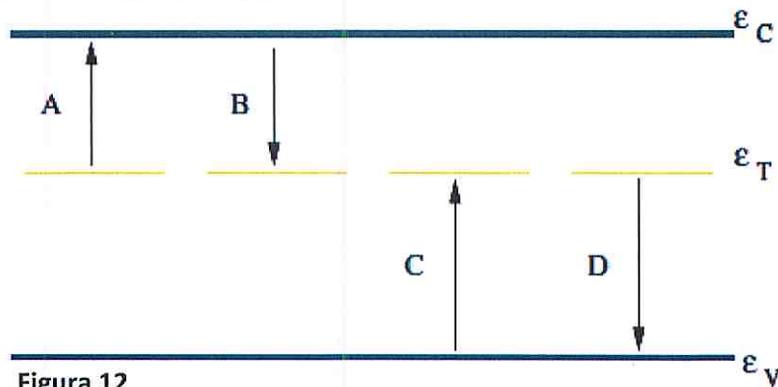


Figura 12

Nell'ambito del meccanismo di ricombinazione SHR è possibile distinguere quattro processi attivi:

- cattura di elettroni (un elettrone si combina con un livello vuoto su un'impurezza);
- cattura di una lacuna (il centro di ricombinazione cattura una lacuna nella banda di valenza);
- emissione termica di elettroni (elettroni sui livelli dell'impurezza possono transire in banda di conduzione);
- emissione termica di una lacuna (elettroni in banda di valenza possono essere eccitati sui livelli del centro di ricombinazione).

2.8 PRO E CONTRO

Vantaggi:

- fonte energetica illimitata (sui tempi umani) e gratuita
- emissioni nulle
- silenzioso
- sicuro
- integrabile in diverse soluzioni architettoniche
- ciclo vitale lungo (20 anni)

Svantaggi

- fonte energetica non concentrata
- mancanza di sistemi economici ed ecologici di accumulo energetico
- costi di installazione elevati
- costi maggiori rispetto ai carburanti tradizionali
- efficienza energetica minore rispetto ai sistemi energetici tradizionali (15-20% per il silicio monocristallino)

3. CELLE DI GRAETZEL (DSSC)

Dagli anni settanta sono stati fatti numerosi tentativi di creare celle solari fotoelettrochimiche basate sugli stessi principi della fotosintesi ad esempio utilizzando la clorofilla che però dava un'efficienza che non superava lo 0,01 % a causa dell'affinità degli elettroni per la clorofilla stessa. Poi nel 1991 in Svizzera alcuni scienziati (O' Regan B, Grätzel M) scoprirono una nanotecnologia capace di risolvere il problema. Invece di usare un singolo cristallo di semiconduttore, misero a punto una superficie nanoporosa (spessa 15-20 μm) formata da particelle ognuna con il diametro di circa 20nm, ricoperta da uno strato estremamente sottile di pigmento fotosensibile. In questo modo furono capaci di aumentare radicalmente l'area effettivamente disponibile per l'assorbimento della luce.

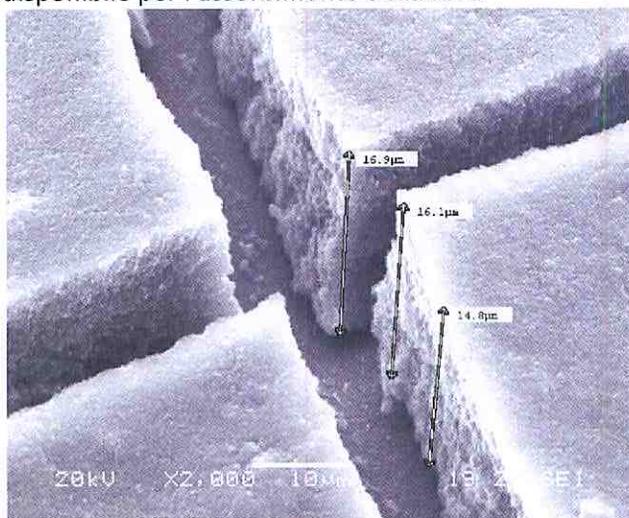


Foto 2

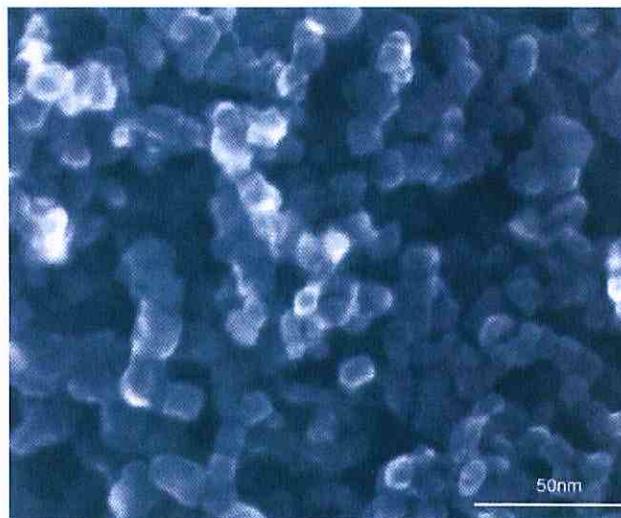


Foto 3

3.1 COMPONENTI

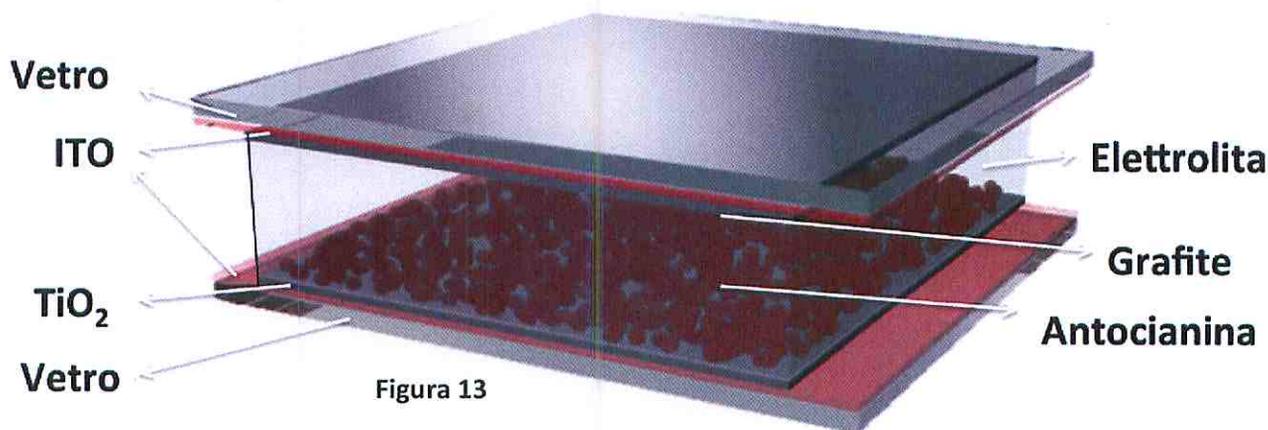


Figura 13

Nella realizzazione delle nostre DSSC (Dye sensitized solar cell) abbiamo usato i seguenti materiali:

- substrato in vetro con un lato reso conduttivo grazie all'applicazione dell'ITO (ossido di indio-stagno), la cui caratteristica principale è la combinazione di buona conducibilità elettrica e trasparenza ottica
- uno strato di grafite che funge da catalizzatore per la reazione di riduzione dell'elettrolita
- l'elettrolita liquido (I₂ e KI), che deve sostenere un ciclo adeguato di ossidoriduzioni
- l'antocianina, ossia il pigmento rosso solitamente presente nei frutti di bosco
- la titania (TiO₂), ossia il semiconduttore.

Risultano particolarmente importanti le scelte del colorante e del semiconduttore in quanto dal loro profilo energetico dipende l'efficienza della cella. In effetti la grande energy gap del TiO₂ (3-3,2 eV) permette di assorbire solo la componente ultravioletta dello spettro solare. Per questo motivo sulla struttura nanoporosa si stende un sottile strato di colorante (antocianine, rutenio) con una bandgap minore, che favorisca l'uso di una maggiore parte dello spettro luminoso disponibile (nell'antocianine è di circa 1,3 eV).

Il colorante è poi selezionato in modo che possa assorbire nel visibile, che si leghi bene alla titania e che sia chimicamente stabile

3.2 FUNZIONAMENTO

La conversione fotovoltaico delle DSSC si basa su un ciclo di ossidoriduzioni e di iniezioni elettroniche:

- 1) Il fotone (con energia superiore a 1.3 eV) incide sul colorante che si eccita e si ossida cedendo (per prossimità) un proprio elettrone alla banda di conduzione della titania che quindi si riduce.
- 2) L'elettrone viene ceduto dalla titania, che si ossida, all'elettrodo e, attraverso un circuito esterno tale elettrone arriva al contro elettrodo.
- 3) L'elettrolita nel frattempo si è ossidato cedendo un proprio elettrone al colorante, che quindi torna allo stato iniziale.
- 4) L'elettrone arrivato al contro elettrodo passa nell'elettrolita, che ritorna allo stato iniziale.

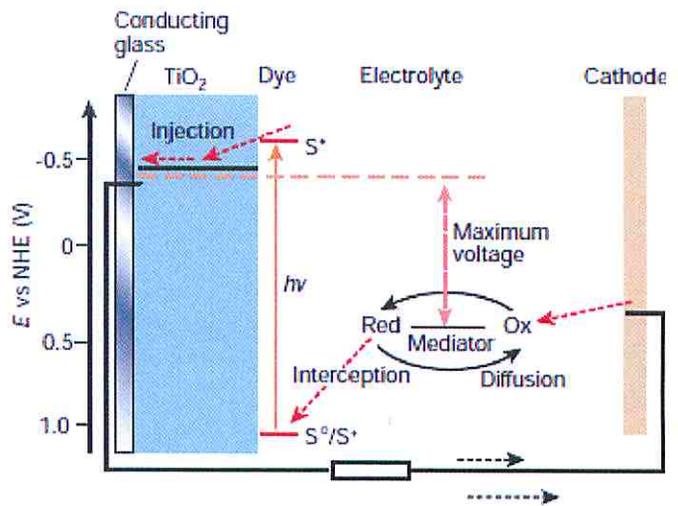


Figura 14

La coppia elettrone lacuna che si genera dal colorante eccitato non viene (come nel caso del silicio) scoppiata da un campo elettrico, ma dalla differente velocità delle ossidoriduzioni. L'eccitamento del colorante e l'iniezione dell'elettrone nella banda di conduzione del TiO_2 avvengono in tempi dell'ordine dei femtosecondi (10^{-15} s), mentre le ossidoriduzioni avvengono in un tempo dell'ordine dei microsecondi (10^{-6} s).

3.3 PRO E CONTRO

Vantaggi:

- processi produttivi (per esempio roll to roll) meno costosi, più efficienti e più semplici rispetto a quelli usati per le celle al silicio
- possibilità di sviluppare le celle su substrati flessibili che permettono un'eccezionale integrazione architettonica
- tempi di utilizzo lunghi e molto simili a quelli delle celle in silicio (20 anni, che corrispondono a circa 10^8 cicli di ossidoriduzione dell'elettrolita)
- facile smaltimento dei materiali usati
- semitrasparenza che permette un'applicazione nel rivestimento dei palazzi o nell'uso all'interno degli infissi
- spettro solare utilizzato molto simile a quello del silicio (le due energy gap di riferimento sono rispettivamente 1,14 eV e 1,3 eV)

Svantaggi

- efficienze più basse rispetto a quelle ottenute con il silicio (11% massimo per le DSSC)
- difficoltà che fa sì che nel tempo non vi siano perdite di elettrolita (si sta cercando di porre rimedio a questo problema con lo sviluppo di nuovi elettroliti in diversi stati d'aggregazione fisica)

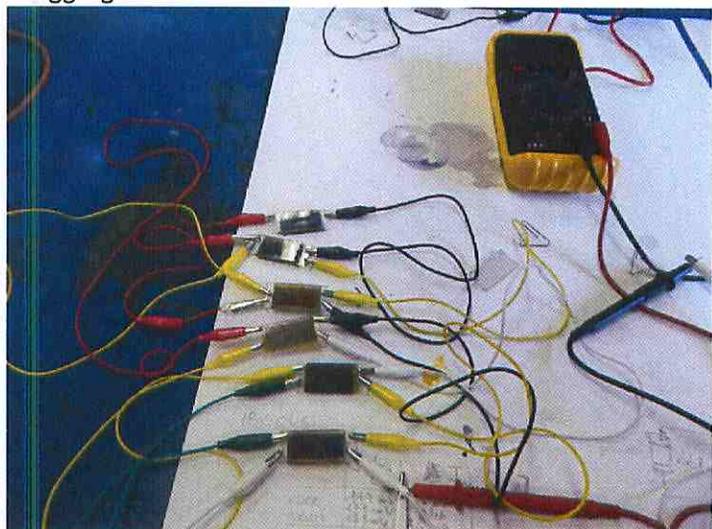


Foto 4

4. CELLE CON SUBSTRATO IN SILICIO IMPLEMENTATE CON CNT

Un nuovo tipo di celle fotovoltaiche è basato su una scoperta abbastanza recente: i nanotubi di carbonio.

4.1 CNT (CARBON NANO TUBES)

I nanotubi di carbonio vengono scoperti nel 1991. Sono costituiti da fogli di grafene (singoli fogli di grafite) arrotolati con diametro nanometrico.

Possiedono delle interessanti proprietà elettriche: a seconda del suo diametro oppure della sua chiralità (cioè il modo con cui i legami carbonio-carbonio si susseguono lungo la circonferenza del tubo) può essere o un conduttore di corrente, come un metallo, o un semiconduttore. I nanotubi possono essere costituiti da una singola parete (SWCNT), oppure da più pareti concentriche (MWCNT).

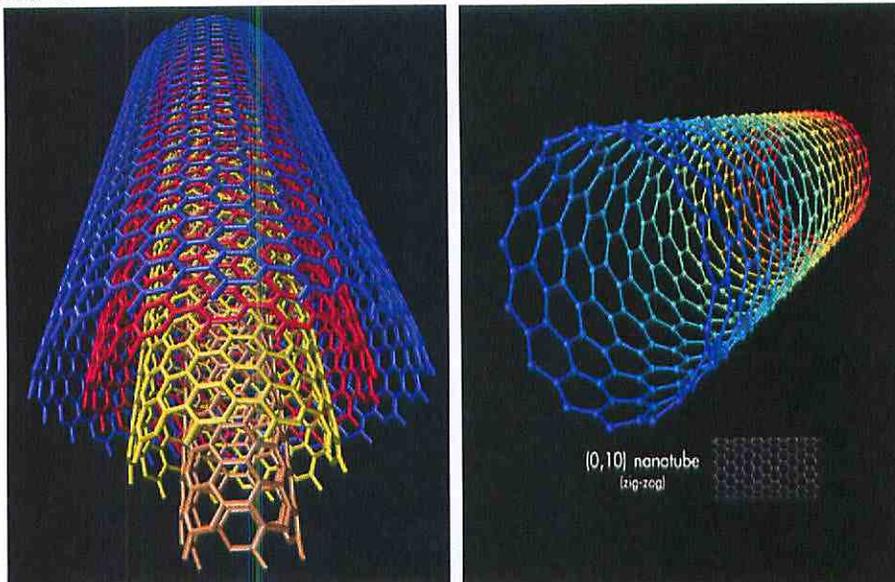


Figura 15

4.2 FUNZIONAMENTO

La cella presenta una giunzione fra nanotubi e silicio tipo n. I nanotubi (potendo assumere una energy gap da 0.1 eV a più di 2 eV) possono facilmente fungere da silicio tipo p. Si ripete così un processo fotovoltaico simile a quello delle normali celle al silicio a giunzione singola.

Oltre ad aver realizzato questo tipo di celle ne abbiamo anche studiato la curva $i(V)$ sotto diverse condizioni di illuminazione.

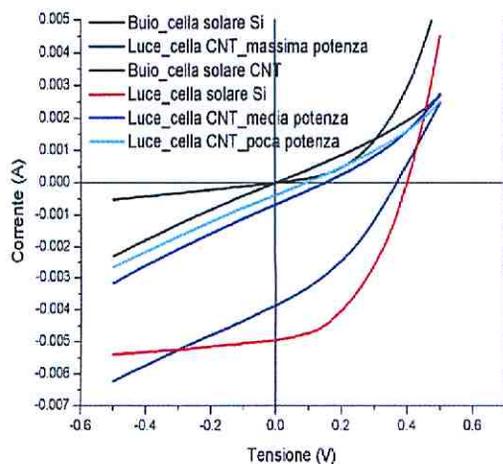


Grafico 11

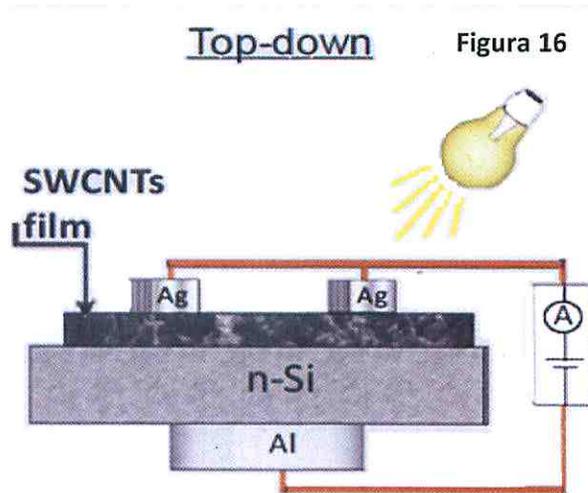


Figura 16



Foto 5

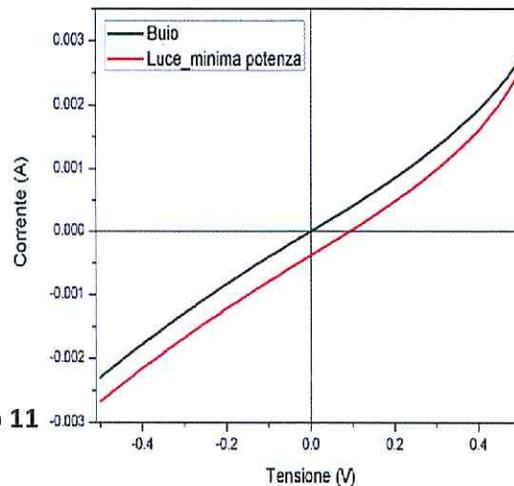
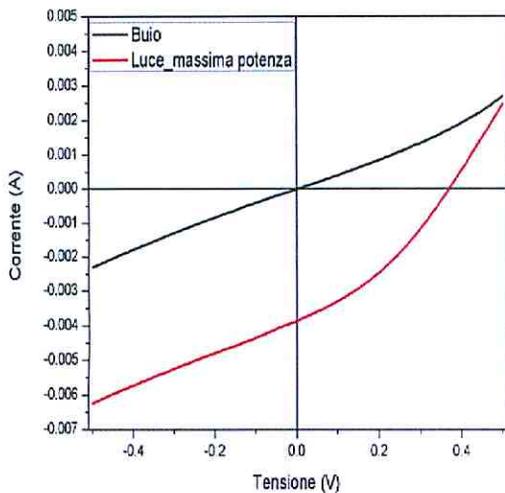


Grafico 11

5. CONCLUSIONI

Tenendo presente i problemi energetici attuali che affliggono il mondo, considerando la difficile congiuntura economica che il mondo occidentale sta attraversando, risulta sempre più importante la ricerca sullo sfruttamento delle energie rinnovabili. In questa direzione vanno i progetti di ricerca attivi nell'ambito dello sviluppo di nuove tecnologie come le DSSC e le celle implementate con CNT.

Questa ricerca ha una funzione strategica per il futuro, soprattutto per nazioni, quali per esempio l'Italia, che dipendono a livello energetico dall'estero e che hanno una grande disponibilità di irraggiamento annuo. Si deve quindi investire in queste ricerche anche in vista del futuro "picco del petrolio" (previsto nei prossimi 50 anni), che porterà all'innalzamento esponenziale del prezzo del petrolio, che già negli ultimi anni ha visto una enorme crescita di prezzo dovuta alla carenza di nuovi giacimenti e al sempre crescente consumo mondiale. Si consideri infine che lo sviluppo di un'economia mondiale basata su fonti d'energia rinnovabili potrebbe parzialmente distendere le tensioni economico-politiche nel Medio Oriente, che, anche a causa degli evidenti interessi economico-strategici dell'area, vive da oltre 40 anni uno straziante stato di guerra.

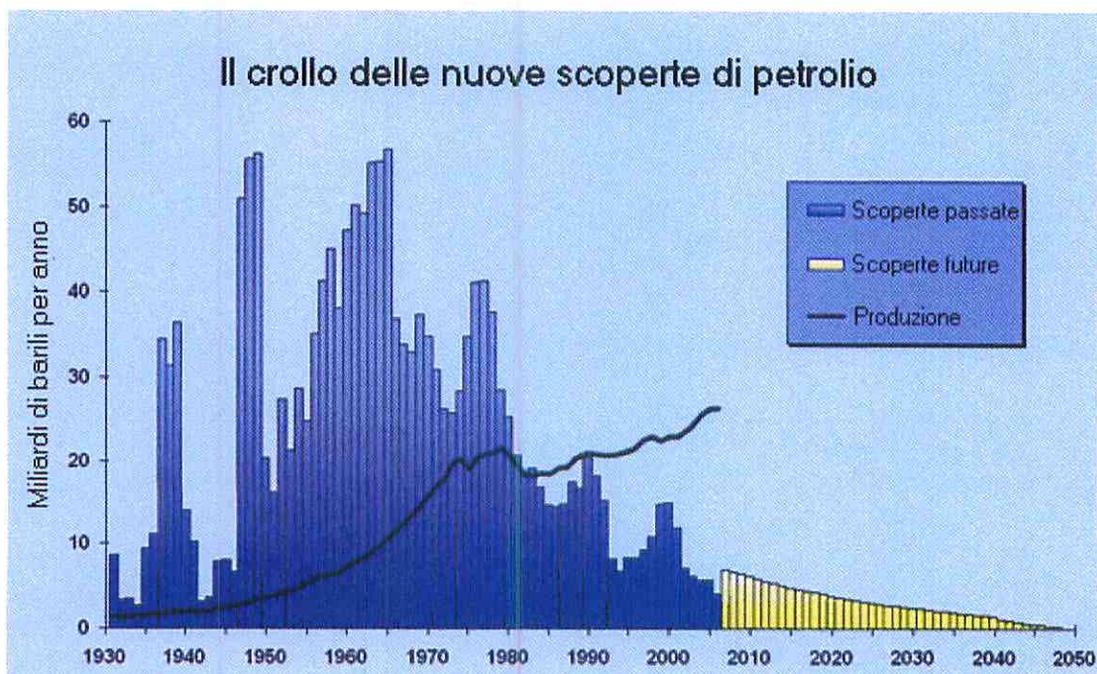


Grafico 12

Bibliografia

- 1) Piero Angela, Lorenzo Pinna - *La sfida del secolo* – Edizioni Mondadori - Milano - 1° edizione Novembre 2006.
- 2) Daniele Cocco, Chiara Palomba, Pierpaolo Puddu - *Tecnologie delle energie rinnovabili* - Servizi Grafici Editoriali - Padova - 1° edizione Marzo 2008, ristampa corretta 2010.
- 3) Mario Pagliaro, Giovanni Palmisano, Rosaria Ciriminna - *Il nuovo fotovoltaico* -Dario Flaccovio Editore - Palermo - 1° edizione Ottobre 2008, seconda ristampa Marzo 2011 .
- 4) Micheal Graetzel - *Nature Vol. 414 Insight review articles* - Macmillian Magazines Ltd - 15 November 2001

Sitografia

- 1) *Fisica dei semiconduttori capitolo 1.*
<http://www.didattica.unitus.it/web/scaricatore.asp?c=rspb0zii9m82nu16y5dbed0y7&par=1>.
- 2) *Appunti di fisica dei semiconduttori .*
<http://www.mater.unimib.it/uploads/intro.pdf>

Figure, grafici, foto

- Fig.1 Slide seminario invernale
Fig.2 Slide seminario invernale
Fig.3 <http://www.fis.unical.it/didattica/fotoelettrico/percorso/approfondimenti/lenardIntro.html>
Fig.4 Slide seminario invernale
Fig.5 Slide seminario invernale
Fig.6 Antonio Caforio, Aldo Ferilli - *Il senso della fisica* - Edizioni Mondadori - Milano - ristampa 2009
Fig.7 Slide seminario invernale
Fig.8 Slide seminario invernale
Fig.9 Mario Pagliaro, Giovanni Palmisano, Rosaria Ciriminna - *Il nuovo fotovoltaico* -Dario Flaccovio Editore - Palermo - 1° edizione Ottobre 2008, seconda ristampa Marzo 2011
Fig.10 Slide seminario invernale
Fig.11 Mario Pagliaro, Giovanni Palmisano, Rosaria Ciriminna - *Il nuovo fotovoltaico* -Dario Flaccovio Editore - Palermo - 1° edizione Ottobre 2008, seconda ristampa Marzo 2011
Fig.12 *Appunti di fisica dei semiconduttori .*
<http://www.mater.unimib.it/uploads/intro.pdf>
Fig.13 Slide seminario invernale
Fig.14 Micheal Graetzel - *Nature Vol. 414 Insight review articles* - Macmillian Magazines Ltd - 15 November 2001
Fig.15 Slide seminario invernale
Fig.16 Slide seminario invernale
Grafico1 Slide seminario invernale
Grafico2 Mario Pagliaro, Giovanni Palmisano, Rosaria Ciriminna - *Il nuovo fotovoltaico* -Dario Flaccovio Editore - Palermo - 1° edizione Ottobre 2008, seconda ristampa Marzo 2011 .
Grafico3 Mario Pagliaro, Giovanni Palmisano, Rosaria Ciriminna - *Il nuovo fotovoltaico* -Dario Flaccovio Editore - Palermo - 1° edizione Ottobre 2008, seconda ristampa Marzo 2011 .
Grafico4 Antonio Caforio, Aldo Ferilli - *Il senso della fisica* - Edizioni Mondadori - Milano - ristampa 2009
Grafico5 Mario Pagliaro, Giovanni Palmisano, Rosaria Ciriminna - *Il nuovo fotovoltaico* -Dario Flaccovio Editore - Palermo - 1° edizione Ottobre 2008, seconda ristampa Marzo 2011
Grafico6 *Fisica dei semiconduttori capitolo 1.*
<http://www.didattica.unitus.it/web/scaricatore.asp?c=rspb0zii9m82nu16y5dbed0y7&par=1>
Grafico7 *Fisica dei semiconduttori capitolo 1.*
<http://www.didattica.unitus.it/web/scaricatore.asp?c=rspb0zii9m82nu16y5dbed0y7&par=1>
Grafico8 Antonio Caforio, Aldo Ferilli - *Il senso della fisica* - Edizioni Mondadori - Milano - ristampa 2009
Grafico9 Slide seminario invernale
Grafico10 Mario Pagliaro, Giovanni Palmisano, Rosaria Ciriminna - *Il nuovo fotovoltaico* -Dario Flaccovio Editore - Palermo - 1° edizione Ottobre 2008, seconda ristampa Marzo 2011
Grafico 11 Grafico elaborato durante il seminario invernale
Grafico 12 Mario Pagliaro, Giovanni Palmisano, Rosaria Ciriminna - *Il nuovo fotovoltaico* -Dario Flaccovio Editore - Palermo - 1° edizione Ottobre 2008, seconda ristampa Marzo 2011
Foto1 Mario Pagliaro, Giovanni Palmisano, Rosaria Ciriminna - *Il nuovo fotovoltaico* -Dario Flaccovio Editore - Palermo - 1° edizione Ottobre 2008, seconda ristampa Marzo 2011
Foto2 Slide seminario invernale

Enrico Fiorenza VG Liceo Scientifico Statale "Vito Volterra"

Foto3 Micheal Graetzel - *Nature Vol. 414 Insight review articles* - Macmillian Magazines Ltd - 15 November 2001

Foto4 Foto personale

Foto5 Foto personale