

**TESINA PER L'ESAME DI STATO
A.S. 2013/2014**

Conversione Fotovoltaica

di *Beatrice Testa*

IL SOLE COME FONTE DI ENERGIA

Il presente contributo, elaborato dalla **studentessa Beatrice Testa** del Liceo Scientifico e Linguistico di Ceccano(FR), 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 24 al 28 Giugno 2013;

Stage Invernale dal 4 al 7 febbraio 2014

Le attività didattiche previste nel Programma dello Stage sono state realizzate in tre gruppi di ricerca, guidati da docenti dell'Università di Roma Tor Vergata

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

Prof. Ivan Davoli

..... *Ivan Davoli*

Dott. Massimiliano Lucci

..... ..



Il Direttore degli "Stage a Tor Vergata"

Prof. Nicola Vittorio

..... *Nicola Vittorio*



IL SOLE COME FONTE DI ENERGIA

Introduzione

La tesina seguente è il risultato di quanto ho appreso partecipando allo stage presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Tor Vergata. Lo stage è stato suddiviso in due parti: una svoltasi nel giugno 2013 e l'altra nel febbraio 2014. Nella prima è stato trattato il tema delle celle solari organiche, mentre nella seconda ci siamo occupati di celle solari implementate con nanotubi di carbonio. Tutte le nozioni che seguono sono perciò frutto di lezioni da me seguite durante lo Stage.

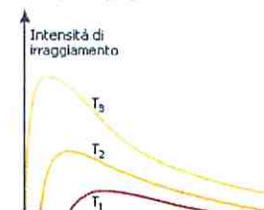
Energia solare

Gran parte dell'energia presente sulla Terra proviene dal Sole. L'energia solare rappresenta sicuramente un'alternativa ai combustibili fossili sia perché si tratta di un'energia rinnovabile e inesauribile, in relazione al ciclo vitale della nostra specie, sia perché essa è un'energia pulita. Infatti l'energia solare viene convertita direttamente in energia elettrica, senza emissione di CO_2 . In media il Sole irradia la nostra atmosfera di 1367 W/m^2 .

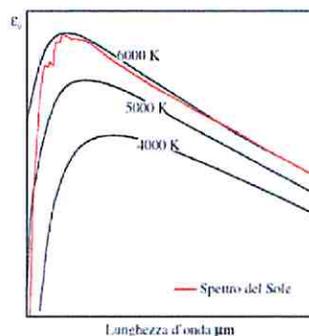
Il Sole come corpo nero

Il corpo nero è un corpo capace di assorbire tutte le radiazioni elettromagnetiche incidenti e, se riscaldato, di riemettere la distribuzione spettrale mostrata in figura. All'aumento della temperatura esso, infatti, cambia colore con una variazione dal rosso al bianco.

SPETTRO DI EMISSIONE DEL CORPO NERO

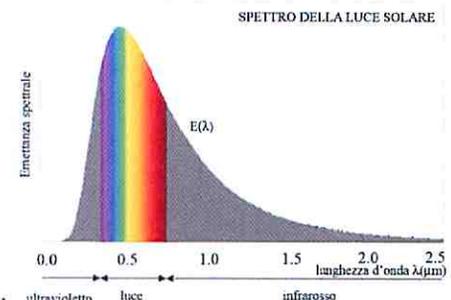


secondo
sua
che va



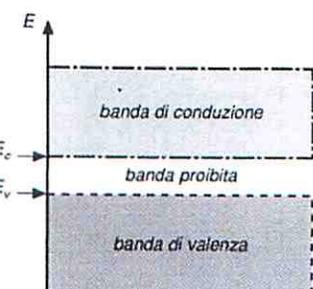
La radiazione solare è distribuita su un ampio spettro con la forma tipica

di una campana che ha il suo picco in corrispondenza dei 500 nm (colore ciano-verde).



Effetto fotoelettrico

Esso è alla base del funzionamento delle celle fotovoltaiche, in quanto l'effetto fotovoltaico ne è una sottocategoria. L'effetto fotoelettrico rappresenta quel fenomeno per il quale una superficie, di solito metallica, colpita da una radiazione elettromagnetica di sufficiente energia, emette elettroni. Lo stesso fenomeno accade nelle celle solari: un elettrone, presente nella banda di valenza, E_v , passa alla banda di conduzione per l'assorbimento di un fotone energetico. Affinché questo avvenga l'energia del fotone deve essere maggiore o uguale all'energy-gap (banda proibita) presente tra le due bande.

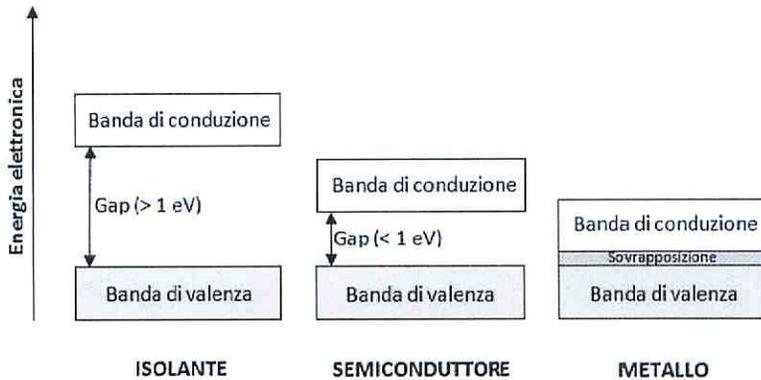


Funzionamento celle solari

Risulta diviso in due fasi: la prima in cui si forma una coppia elettrone-lacuna, la seconda in cui quest'ultima viene separata.

Materiali utilizzabili per la conversione fotovoltaica

Gli unici materiali possibili sono i *semiconduttori*.



Nel caso degli isolanti, infatti, l'energy-gap è tanto ampia da non permettere alla radiazione incidente di separare un elettrone dal nucleo dell'atomo. Nel caso, invece, dei metalli, essendo la banda di valenza e quella di conduzione molto ravvicinate, l'agitazione termica risulta essere sufficiente a creare, ma subito distruggere le coppie elettrone-lacuna. Nei semiconduttori l'energy-gap può essere superata con una piccola d.d.p. (pari a $\sim 1\text{eV}$).

Livello di Fermi

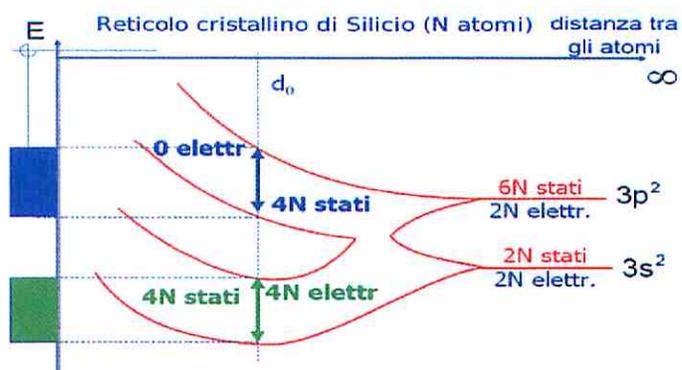
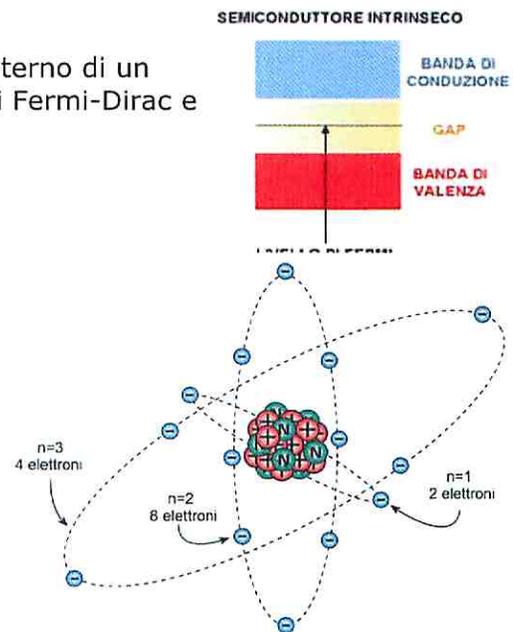
Livello energetico massimo di una particella posta all'interno di un sistema di particelle identiche soggetto alla statistica di Fermi-Dirac e posto alla temperatura dello zero assoluto.

Silicio intrinseco (puro)

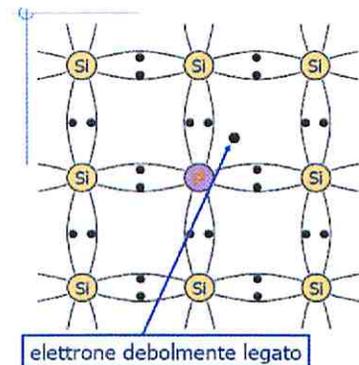
Il Silicio è un semiconduttore con un'energy-gap pari a $\sim 1,1\text{eV}$. In esso il livello di Fermi è collocato a metà dell'energy-gap. Osservando il modello delle orbite elettroniche del Silicio si può notare che in $n=3$, avendo il Si un numero atomico pari a 14, vi sono 4 elettroni; ciò vuol dire che esso può cedere 4 elettroni o può assorbirne altrettanti per raggiungere la condizione di stabilità.

Modello a bande

Partendo da una distanza interatomica tra gli atomi tale da non consentire interazioni, e avendo perciò atomi praticamente isolati, l'energia degli stati elettronici coincide con quella degli elettroni degli atomi liberi: si hanno quindi $2N$ livelli $3s$ degeneri occupati da $2N$ elettroni e $6N$ livelli $3p$ degeneri di cui $2N$ occupati e $4N$ vuoti. Al ridursi della distanza interatomica, le funzioni d'onda $3s$ e $3p$ iniziano a sovrapporsi spazialmente e la conseguente interazione modifica le energie degli stati in questione: si formano "bande di energia" costituite da livelli molto poco



spaziati tra loro. La larghezza della banda cresce al diminuire della distanza interatomica; al di sotto di una certa distanza (d_0) gli stati 3s e 3p iniziano a mescolarsi tra loro formando stati ibridi. Questi si ripartiscono in due bande di "energie permesse" (banda di conduzione e banda di valenza) separate da un intervallo di "energie proibite" (energy gap E_g). Il numero di stati elettronici rimane sempre lo stesso: gli $8N$ stati alla distanza d_0 si suddividono tra le due bande in modo che ognuna di essa sia costituita da $4N$ stati. Alla temperatura dello zero assoluto (0K) i $2N$ elettroni 3s e i $2N$ elettroni 3p degli N atomi di Silicio vanno a occupare gli stati a energia più bassa e riempiono completamente la banda inferiore lasciando vuota quella superiore. Si osservi a questo proposito la figura che segue:



Silicio drogato

Essendo bassa la conducibilità del Silicio intrinseco, si ricorre al drogaggio di esso. Per drogaggio si intende l'introduzione nel reticolo cristallino di alcuni atomi diversi, in concentrazioni molto ridotte. Solitamente si immettono nel Silicio intrinseco impurità di Fosforo, ottenendo Silicio drogato di tipo N, o impurità di Boro, ottenendo Silicio drogato di tipo P. In questo modo la separazione delle coppie elettrone-lacuna, impossibile in celle solari al Silicio intrinseco, avviene grazie alla regione di carica spaziale creatasi dalla giunzione di questi due tipi di semiconduttori (drogato di tipo N e di tipo P).

Silicio drogato di tipo N

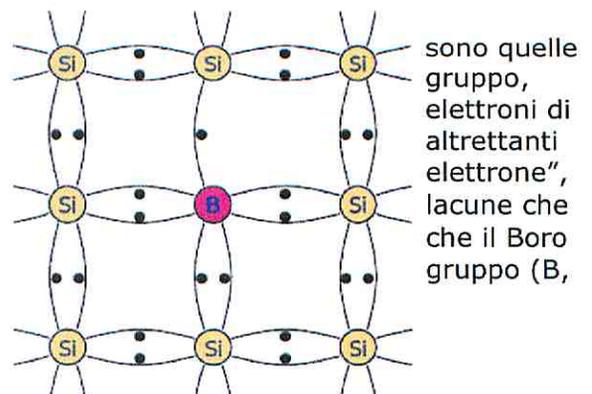
In questo tipo di drogaggio vengono utilizzate impurità pentavalenti, elementi appartenenti al V gruppo, come il Fosforo (P). Il Fosforo presenta cinque elettroni di valenza; di questi solo quattro si legano con altrettanti atomi di Silicio; il quinto rimane "debolmente legato". Si ha così un eccesso di elettroni, che saranno i portatori di carica maggioritari e faranno aumentare la conducibilità del semiconduttore, ma non di lacune. Proprio per il fatto che gli elementi del V gruppo (P, Sb, As) donano elettroni al reticolo cristallino, essi sono detti "donatori".



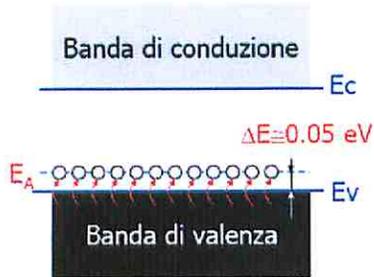
In questo caso il livello di Fermi si posiziona vicino alla banda di conduzione, ciò vuol dire che qui c'è una maggiore probabilità di trovare elettroni. Di conseguenza l'energy-gap passa da 1.1eV a circa 0.05eV.

Silicio drogato di tipo P

In questo tipo di drogaggio le impurità utilizzate sono trivalenti; parliamo di elementi appartenenti al III gruppo come il Boro (B). Questo elemento presenta tre valenze che vengono tutti messi in interazione con atomi di Silicio. Resta pertanto un'"assenza di" ovvero una lacuna. Avremo pertanto un eccesso di lacune che aumentano la conducibilità del semiconduttore. Visto accetta gli elettroni del Silicio, gli elementi del III



Al, Ga) vengono detti "accettori".



In questo tipo di drogaggio l'energia di Fermi del reticolo si sposta vicino alla banda di valenza dove si andranno a collocare le lacune.

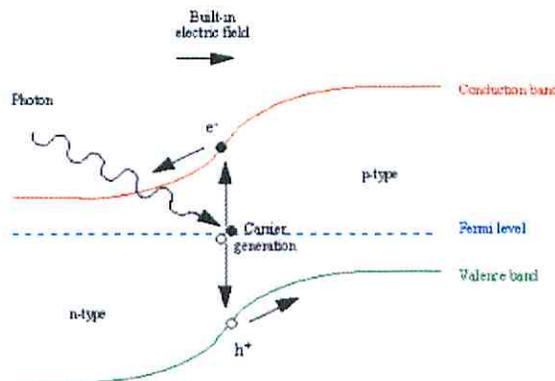
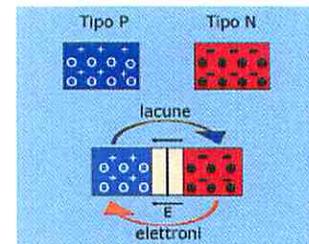
Giunzioni P-N

Mettendo i due tipi di semiconduttori a contatto tra loro si verrà a creare in prossimità della zona di contatto (la giunzione) una zona di carica spaziale, una zona, cioè, in cui si trova un campo elettrico che permetterà la separazione di carica. Infatti creando la giunzione si viene a formare un processo di diffusione per il quale gli elettroni di conduzione del semiconduttore di tipo N migrano verso quello di tipo P, lasciandosi dietro delle lacune. Questo processo verrà a fermarsi quando ci sarà un eccesso di carica negativa in P e di carica positiva in N, causa del campo elettrico che si è venuto a formare.

A questo punto, quando un fotone colpisce la zona di giunzione, esso crea una coppia elettrone-lacuna che viene separata dal campo elettrico, generando così il fenomeno di

diffusione di cui si è parlato prima:

Modello di giunzione p-n



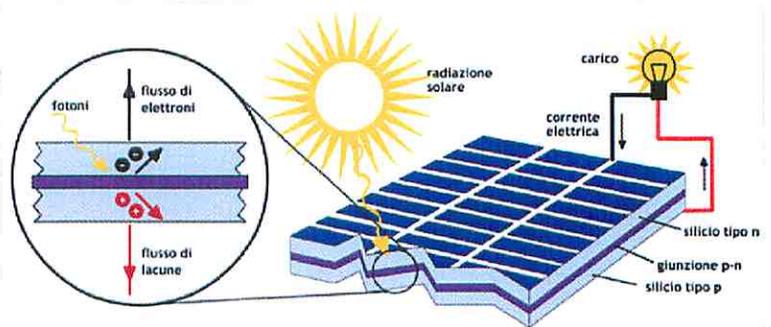
Realizzazione cella al

Silicio drogato

La cella solare è formata da due strati (wafer) di silicio giustapposti, uno di tipo N e uno di tipo P. La radiazione solare che colpisce la giunzione crea coppie elettrone-lacuna che il campo elettrico, generatosi nella zona di carica spaziale, provvede a separare, spingendo elettroni e lacune in direzioni opposte. Le cariche che si sono formate possono essere chiuse, a questo punto, su di un circuito esterno sotto forma di corrente elettrica.

Bisogna però ricordare che non tutta la radiazione luminosa che colpisce la giunzione è in grado di generare coppie elettrone-lacuna. Solo quei fotoni incidenti che hanno un'energia sufficiente, e cioè superiore all'energia di banda (nel caso del Silicio è di 1.1eV), ne sono capaci.

Purtroppo questo ne rappresenta uno svantaggio: la lunghezza d'onda massima utile alla conversione per il Silicio è di 1,1 μm, valore che corrisponde a circa il 25% dello spettro di emissione di radiazione solare.



Efficienza

L'efficienza rappresenta il parametro più importante di una cella fotovoltaica. Esso è definito dal seguente rapporto:

$$\eta = \frac{\text{Potenza elettrica ottenuta dalla cella}}{\text{Potenza della radiazione solare incidente}}$$

Le celle fotovoltaiche più diffuse sul mercato sono quelle al Silicio monocristallino o policristallino. Esse hanno infatti un'efficienza molto alta (rispettivamente 18% e 15%), ma hanno un alto costo di produzione in proporzione alla potenza prodotta, per quanto detto in precedenza sui fotoni incidenti.

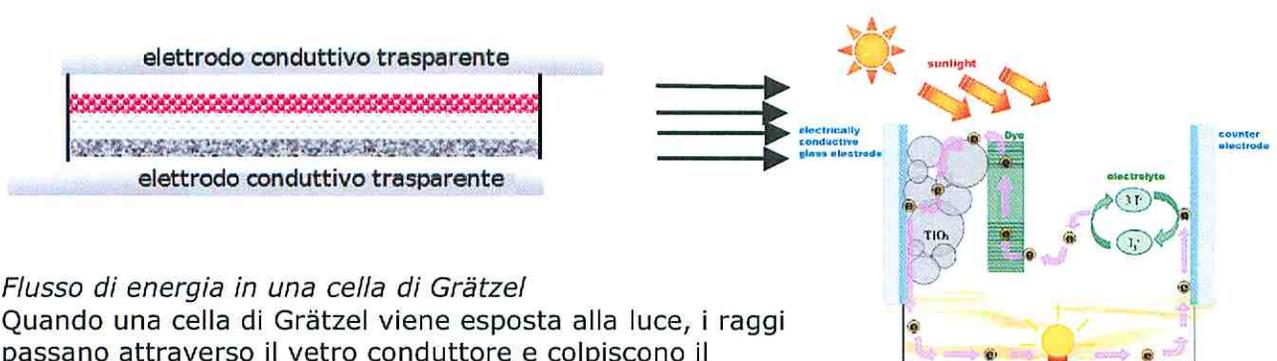


Per questo

motivo si è cercato di ridurre i costi ricorrendo a film sottili di silicio amorfo o di altri semiconduttori (tellurio di cadmio). Un'altra strada che è stata intrapresa è quella delle celle organiche e tra di esse hanno avuto grande importanza le celle solari di Grätzel.

Celle solari di Grätzel o DSSC (Dye Sensitized Solar Cells)

Invece di essere formate dalla giunzione di due tipi di Silicio, sono formate da un materiale organico, che è appunto il dye, e da un materiale semiconduttore. Solitamente una cella di questo tipo è costituita da: livello poroso di nanoparticelle di biossido di titanio (TiO_2), impregnato di colorante (dye=antocianina estratta ad esempio da frutti di bosco o ibiscus), il quale assorbe la luce solare; il biossido di titanio, utilizzato per la sua struttura porosa che fornisce alla cella un'area di assorbimento molto ampia, è immerso in una soluzione elettrolitica, sopra la quale vi è un catalizzatore (in genere a base di grafite o platino); il tutto è, in genere, racchiuso dentro una struttura a "sandwich" formata da due vetri conduttori che fungono da fotoanodo (vetro conduttore+ TiO_2) e catodo (vetro conduttore+strato di catalizzatore).



Flusso di energia in una cella di Grätzel

Quando una cella di Grätzel viene esposta alla luce, i raggi passano attraverso il vetro conduttore e colpiscono il fotoanodo e lo strato di colorante (dye): le molecole di colorante assorbono i fotoni e, fotoeccitandosi, si portano a un livello energetico superiore. Si genera così una coppia elettrone-lacuna. In seguito si ha la separazione delle cariche nell'interfaccia fra colorante e semiconduttore: tramite un processo di ossidazione delle molecole di colorante eccitato, gli elettroni passano nella banda di conduzione del semiconduttore e, da qui, allo strato di ossido conduttivo presente sul supporto di vetro. Tramite un collegamento elettrico esterno si ottiene un flusso di elettroni diretto verso il controelettrodo. Per permettere che il flusso continui e che la reazione non si fermi qui, l'elettrone (tramite il catalizzatore in grafite o platino) viene

ceduto all'elettrolita, il quale contiene una coppia redox: avviene, quindi, una reazione di riduzione, attraverso la quale il colorante, precedentemente ossidato, viene ridotto; si ottiene, così, una continuità di funzionamento della cella e, quindi, una corrente generata.

Vantaggi

- costi di produzione bassi
- realizzazione semplice

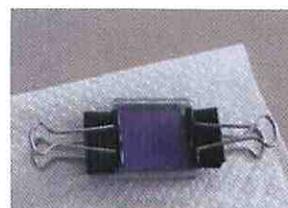
Svantaggi

- durata di vita breve (circa 2 anni)
- efficienza bassa (10 o 11%)

Realizzazione nel corso dello Stage

Durante lo Stage abbiamo realizzato delle celle al dye seguendo tali procedure:

- verifica del lato conduttivo dei vetri con il multimetro
- stesura di uno strato di TiO_2 sul lato conduttivo
- vetri in forno per 30 min a 450° per saldare tra loro le particelle nanometriche del TiO_2
- immersione dei vetri nel dye
- deposizione di uno strato di grafite sul secondo vetrino conduttivo
- unione dei due vetri lasciati separati di circa $50 \mu m$
- introduzione dell'elettrolita liquido nello spazio tra i due vetri



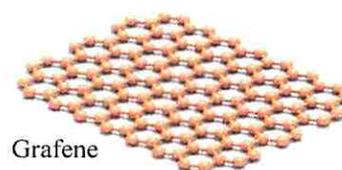
Una volta completate le abbiamo collegate tra loro e esposte al Sole; la corrente prodotta ha premesso il funzionamento di un carillon.

Celle ai nanotubi di carbonio

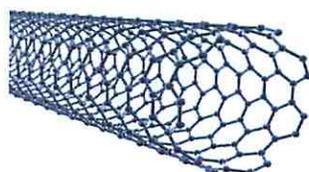
Un'ulteriore strada intrapresa dagli studiosi è quella di celle inorganiche formate da un conduttore e un semiconduttore. A questo proposito si sono rivelati fondamentali i nanotubi di carbonio (NCT).

Nanotubi di carbonio

Sono strutture nanometriche costituite da fogli di grafene arrotolati per formare dei tubi.



Esistono nanotubi che presentano un solo foglio



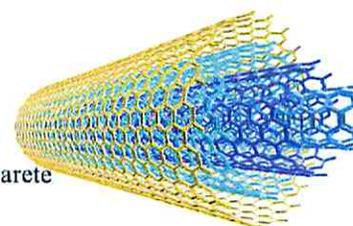
di grafene come parete, chiamati per questo "a parete singola o SWCNT (Single-Walled Carbon NanoTube)":

Nanotubo a parete singola

e nanotubi costituiti da più fogli, uno

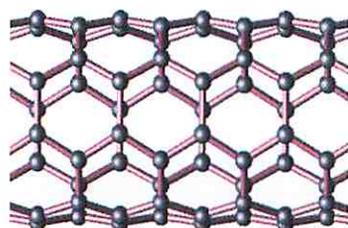
dentro l'altro, detti "a parete multipla o MWCNT (Multi-Walled Carbon NanoTube)"

A seconda del modo in cui i fogli di grafene vengono avvolti, si formano dei vettori di traslazione che attribuiscono ai nanotubi caratteristiche di conduzioni diverse.

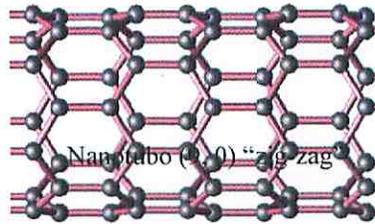


Nanotubo a parete multipla

Ad esempio abbiamo nanotubi "armchair" e "zig-zag".



Nanotubo (10, 10)
"armchair"



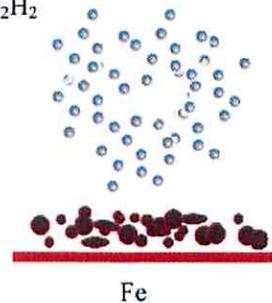
Creazione di CNT

I Nanotubi vengono creati in modi differenti:

- scarica ad arco
- ablazione laser
- deposizione da vapore

Nel corso dello Stage il metodo che abbiamo studiato è quello della deposizione da vapore: Chemical Vapor Deposition (CVD).

Durante questo processo è previsto l'utilizzo di una sorgente di carbonio allo stato gassoso, come il metano CH_4 o l'acetilene C_2H_2 o il monossido di carbonio CO , una sorgente di energia per rompere i legami delle molecole del gas, C_2H_2 , un substrato, che solitamente è un metallo di transizione come Fe, i cui atomi rappresentano i catalizzatori responsabili di diametro e tipologia dei nanotubi. Il carbonio diffonde sul substrato dopo che questo è stato inserito in una camera e portato a una temperatura di 700° . Gli atomi di carbonio, infatti, si depositano sul substrato incandescente, formando i nanotubi.



Vantaggi

- Alta resistenza meccanica
- Elevate proprietà di trasporto termico ed elettronico (si comportano sia da metalli che da semiconduttori)
- Band-gap tra 0 - 1.1eV
- Ampia area superficiale
- Facilità di funzionalizzazione per la morfologia cilindrica.

Svantaggi

- Possibili rischi per la salute.

Durante lo Stage abbiamo creato anche delle celle a nanotubi di carbonio utilizzando una cella di Silicio e procedendo come segue:

- preparazione del film di SWCNT per filtrazione
- rimozione dell'ossido nativo di silicio dalla cella di Si attraverso l'utilizzo dell'acido fluoridrico HF
- deposizione del film di SWCNT su wafer di Si e inserimento della cella su di un fornetto elettrico a 35°
- rimozione della cellulosa dal film di CNT tramite l'immersione della cella in acetone per 10 min.

