

EFFICIENZA QUANTISTICA DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA SOPRA AL 100%

Domenico Coiante – Aspoitalia – 03/01/2012

La notizia

Il 22 dicembre 2011 è stato annunciato che, presso i National Renewable Energy Laboratories USA, l'**efficienza quantistica esterna ed interna** di una cella fotovoltaica aveva raggiunto rispettivamente il valore del 114% e del 130%. (www.electroiq.com/articles/pvw/2011/12/nrel-solar-cell-produces-external-quantum-efficiency-above-100.html).

Quanti hanno compreso che cosa significa realmente questa notizia?

I non addetti ai lavori hanno subito confrontato la cifra con il valore attuale dell'efficienza dei moduli fotovoltaici oggi in commercio, (11 – 16%), ed hanno pensato che questa innovazione consentirà presto di disporre sul mercato di moduli con efficienza molto più alta.

Quelli più smaliziati, che ricordano alcune nozioni base di fisica, come il principio di conservazione dell'energia, sono stati messi in sospetto dal fatto che il valore supera il 100% e ciò appare in contraddizione con tale principio. Allora hanno guardato meglio: così si sono accorti della presenza dell'aggettivo "quantistica" che qualifica il termine "efficienza" e prudentemente hanno evitato di pronunciare giudizi di merito.

Purtroppo, l'equivoco è generato dal fatto che ormai è invalso l'uso di omettere l'aggettivo qualificativo "energetica" accanto al termine efficienza dei moduli fotovoltaici e molti hanno pensato che si trattasse della stessa efficienza. Invece, l'efficienza quantistica e l'efficienza energetica sono due concetti molto diversi fra loro, anche se essi sono correlati. Si ha così che l'efficienza quantistica di un dispositivo di conversione fotovoltaica può anche superare il 100%, ma la sua efficienza energetica si manterrà sempre al di sotto dell'unità.

Definizioni e significato

Si definisce **efficienza energetica** di un qualunque dispositivo il rapporto tra l'energia erogata in un certo tempo e l'energia che è entrata nel dispositivo nello stesso tempo (per unità di area).

Nel caso dei dispositivi di conversione fotovoltaica, l'energia uscente è elettrica e quella entrante è luminosa (radiazione solare).

Consideriamo una componente monocromatica della luce solare di lunghezza d'onda λ e facciamola incidere sulla superficie di una cella fotovoltaica, normalmente coperta da un sottile strato di materiale ottico antiriflettente. Si definisce rendimento quantistico esterno, o **efficienza quantistica esterna**, $Q_e(\lambda)$, il rapporto tra il numero di coppie elettrone-lacuna, generate nell'unità di tempo dalla radiazione per effetto fotoelettrico all'interno della cella e raccolte dagli elettrodi, e il numero dei fotoni che incidono sulla cella (per unità di tempo e di area).

Si definisce **efficienza quantistica interna**, $Q_i(\lambda)$, il rapporto tra il numero delle coppie fotogenerate e raccolte dagli elettrodi e il numero complessivo dei fotoni che penetrano nella cella dopo aver attraversato lo strato antiriflesso (per unità di tempo e di area).

Si definisce **trasmissione** dello strato antiriflesso, $T(\lambda)$, il rapporto tra il numero dei fotoni sopravvissuti dopo l'attraversamento dello strato e quello dei fotoni incidenti (per unità di tempo e di area). A causa dell'assorbimento parziale dei fotoni da parte dello strato antiriflesso, $T(\lambda)$ è sempre minore dell'unità.

Pertanto, tra le due efficienze quantistiche, esterna ed interna, esiste la relazione:

$$Q_e(\lambda) = T(\lambda) \cdot Q_i(\lambda)$$

Se lo strato antiriflesso è fatto particolarmente bene, quasi tutti i fotoni della banda di lunghezze d'onda d'interesse della cella passano indisturbati attraverso lo strato e penetrano dentro la giunzione. Pertanto, in

questo caso (e solo in questo caso ideale) $T(\lambda) \cong 1$ e le due efficienze quantistiche coincidono. Poiché in generale è sempre $T(\lambda) < 1$, nella pratica si ha che $Q_e(\lambda) < Q_i(\lambda)$.

A titolo di esempio, la Fig. 1 mostra il grafico dell'efficienza quantistica interna di una cella a giunzione al silicio. Si può notare che la curva raggiunge al massimo valori appena superiori al 90%. La ragione di ciò è dovuta al fatto che non tutti gli elettroni fotogenerati riescono a raggiungere gli elettrodi e a contribuire alla corrente. Una parte di essi si ricombina con le lacune durante il tragitto e scompare dal bilancio di carica.

Fig.1 – Efficienza quantistica interna calcolata per una cella a giunzione al silicio

L'efficienza quantistica risulta determinante per calcolare la densità della fotocorrente, J_{ph} , generata dalla radiazione solare. Essa è data come:

$$J_{ph} = (q/hc) \int Q_e(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda$$

Dove q è la carica dell'elettrone, c è la velocità della luce e $I(\lambda)$ è la radianza specifica della luce solare. A parità delle altre condizioni, quanto più grande sarà l'efficienza quantistica, tanto maggiore sarà la densità di corrente e, di conseguenza, l'efficienza di conversione energetica. Per questo motivo, l'aumento dell'efficienza quantistica dal 90% al 114% è da considerare un importante risultato perché, qualora fosse esportabile nelle celle fotovoltaiche commerciali, potrebbe produrre un sensibile miglioramento nel valore dell'efficienza energetica.

Generazione multipla di fotoelettroni

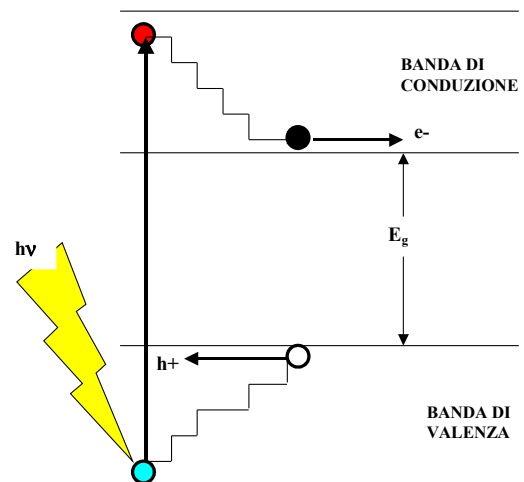
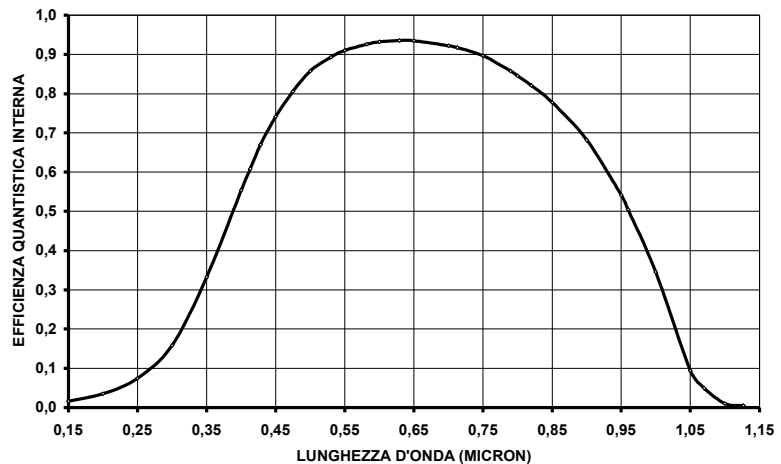
La rappresentazione dell'efficienza quantistica della Fig.1 si riferisce ad una cella al silicio, ma essa può essere considerata tipica anche delle celle a giunzione fatte con altri materiali semiconduttori, come l'arseniuro di gallio, il tellururo di cadmio, o il silicio amorfo, ecc. Il massimo della curva si sposta rispetto alle lunghezze d'onda, ma, per tutti, il suo valore si va a collocare appena sopra al 90%. Nelle celle a giunzione, non esiste traccia di misure d'efficienza quantistica superiore al 100%.

Eppure la notizia del NREL è degna di credito e il risultato è da considerare molto importante, poiché esso verifica sperimentalmente un'ipotesi teorica che ancora non era stata provata: la possibilità di generazione di più elettroni da parte di un singolo fotone della luce incidente.

Per capire come ciò possa accadere, è necessario richiamare brevemente alcune nozioni di fisica dei semiconduttori, facendo riferimento alla Fig.2.

Fig.2 – Rappresentazione schematica dell'interazione fotoelettrica

Come Einstein ha spiegato, dato un certo semiconduttore, caratterizzato da una larghezza della banda energetica proibita (*energy gap*) E_g , solo i fotoni della radiazione solare incidente, che hanno energia $h\nu$ (h è la costante di Planck e ν è la frequenza della radiazione incidente) superiore ad E_g , possono generare elettroni per effetto fotoelettrico. Il fotone colpisce un elettrone del legame covalente del reticolo cristallino e gli cede tutta la sua energia. Il legame si spezza e



l'elettrone liberato sale nella banda di conduzione, dopo aver speso una parte E_g della sua energia $h\nu$ per superare l'energy gap. Nella banda di conduzione l'elettrone, e^- , è libero, nel senso che non è legato ad un particolare atomo, tuttavia esso, pur potendosi spostare nella banda, rimane confinato all'interno del materiale a causa della barriera di potenziale esistente alla superficie (potenziale di estrazione). Nella banda di valenza, il posto vuoto (lacuna) lasciato dall'elettrone si comporta come una carica positiva, h^+ .

In definitiva, un fotone scompare e al suo posto emerge una coppia di cariche: una lacuna nella banda di valenza e un elettrone nella banda di conduzione. Quest'ultimo possiede una notevole energia residua $E = h\nu - E_g$, che si manifesta come energia cinetica. Per tale motivo, l'elettrone è detto "caldo". Esso dissipa l'energia in eccesso come calore negli urti con gli atomi del reticolo cristallino fino a portarsi in equilibrio termico al livello più basso della banda di conduzione (interazioni fononiche). Ciò avviene in un tempo brevissimo, dell'ordine del picosecondo, poi l'elettrone, ormai "termalizzato", sopravvive per un tempo molto più lungo. Se nel semiconduttore esiste un campo elettrico, come quello generato da una giunzione NP, il cammino delle cariche si orienta nella direzione degli elettrodi e va a contribuire alla corrente elettrica esterna al dispositivo.

In conclusione, se ci limitiamo a osservare l'interazione della radiazione elettromagnetica con il semiconduttore nel campo delle basse energie (luce visibile e infrarossa), possiamo dire che l'effetto fotoelettrico domina la scena: entra un fotone, poi esso scompare ed al suo posto appare una coppia di cariche, elettrone e lacuna. In questo caso, il numero delle coppie è sempre uguale al numero dei fotoni, che producono l'effetto fotoelettrico ed è associato al valore dell'energy gap.

Nel caso più generale, però, l'interazione tra radiazioni e materia può avvenire anche per effetto della formazione di coppie di carica per **ionizzazione** del mezzo. Le radiazioni elettromagnetiche (fotoni, raggi X e gamma), come pure le particelle nucleari (elettroni e alfa), quando attraversano la materia, possono interagire per urto con gli atomi strappando loro un elettrone, cui cedono una parte della loro energia. L'elettrone è libero di spostarsi all'interno del materiale sotto l'azione dell'agitazione termica, mentre l'atomo a cui apparteneva perde la sua neutralità divenendo uno ione positivo. E' questo il modo usuale con cui le radiazioni, cosiddette ionizzanti, perdono energia all'interno della materia e possono venire fermate.

Torniamo, ora, alla cella fotovoltaica e supponiamo che l'energia cinetica dell'elettrone caldo, appena generato per effetto fotoelettrico, che chiameremo elettrone primario, abbia un valore maggiore di E_g . Assumiamo, cioè, che $(h\nu - E_g) > E_g$ e quindi che il fotone iniziale avesse energia $h\nu > 2E_g$. Possiamo ritenere, pertanto, che il nostro elettrone primario si muova nel mezzo come una particella di energia più alta rispetto a quella termica del reticolo cristallino.

Durante il suo percorso, l'elettrone può urtare un legame del reticolo cristallino e cedere, nell'impatto, all'elettrone di valenza una quantità di energia pari ad almeno E_g , creando una nuova coppia lacuna-elettrone. In questo caso, l'elettrone primario non scompare come fa il fotone nell'effetto fotoelettrico, ma è deviato dalla sua traiettoria nell'urto e prosegue il suo cammino con un'energia cinetica diminuita ulteriormente di una quantità pari all'energia ceduta nel processo di ionizzazione. L'elettrone secondario che emerge dall'urto possiede a sua volta una quantità di energia che gli permette di passare nella banda di conduzione con una piccola parte di energia cinetica residua in linea con il bilancio del processo di diffusione. Il risultato finale è che da un fotone iniziale si sono formati due elettroni, invece che solo uno. In tal caso, l'efficienza quantistica può essere superiore al 100%.

Ma allora perché tale effetto non si manifesta nelle celle a giunzione in silicio che noi conosciamo?

La risposta è nelle seguenti considerazioni. Come si è visto, per poter dar luogo alla produzione di un elettrone secondario, è necessario che il fotone iniziale abbia un'energia $h\nu$ maggiore di $2E_g$, cioè maggiore di 2,2 eV, cosa che, in termini di lunghezza d'onda, corrisponde a $\lambda < 0,56$ micron.

La Fig.3 mostra il grafico della radianza specifica della luce solare in funzione della lunghezza d'onda. La linea rossa segna il limite dello spettro per l'effetto fotoelettrico nel silicio.

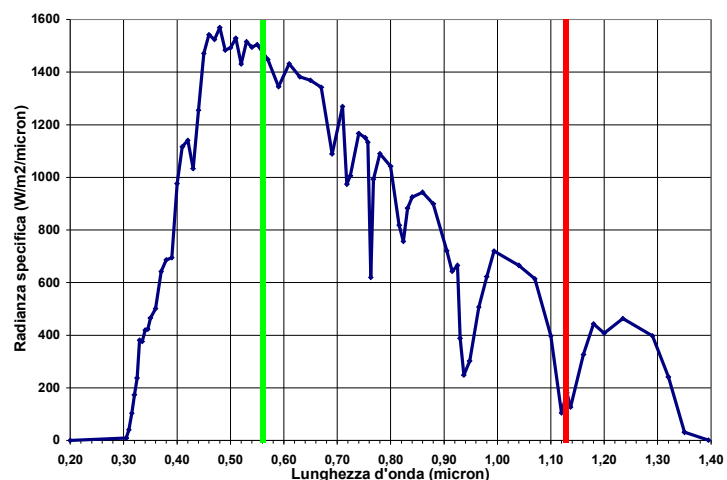


Fig.3 – Spettro solare standard IEC al suolo in condizioni AM1,5 su piano inclinato a 37°

Possiamo vedere che tutta la parte dello spettro alla sinistra della linea rossa è valida per generare la fotocorrente ed è questa parte che è sfruttata per la conversione fotovoltaica.

La linea verde segna il limite per la lunghezza d'onda dei fotoni in grado di dar luogo all'effetto di produzione multipla di elettroni.

Solo radiazioni di lunghezza d'onda inferiore a 0,56 micron possono creare elettroni secondari ed esse si trovano in una parte piccola dello spettro solare, ma ancora consistente. Pertanto, dovremmo osservare nella risposta spettrale delle celle al silicio un altrettanto consistente contributo dovuto agli elettroni secondari.

Purtroppo, tale effetto non è mai stato rilevato, perché esso non riesce ad aver luogo a causa del tempo estremamente breve che l'elettrone primario, caldo, ha a disposizione per compiere il processo di ionizzazione. Come si è già accennato, l'elettrone caldo perde rapidamente energia, raffreddandosi, per le interazioni fononiche con il reticolo cristallino in un tempo brevissimo di qualche picosecondo. Avviene nella pratica che non c'è tempo sufficiente per dar luogo all'impatto ionizzante.

Stando così le cose, possiamo concludere che il valore del 114%, ottenuto per l'efficienza quantistica esterna, non è realizzato utilizzando l'effetto di ionizzazione secondaria, ma deve essere frutto di un meccanismo fisico diverso. Nella notizia, infatti, si accenna brevemente ad un dispositivo che interagisce con la luce attraverso uno "strato di *quantum dots* di seleniuro di piombo, trattati con etanoditolo ed idrazina".

La spiegazione esauriente del fenomeno, che vede implicati i *quantum dots* e quindi la fisica delle nanotecnologie, si trova sull'articolo scientifico pubblicato dai numerosi ricercatori del NREL (ben sette), che hanno ottenuto il risultato, nel fascicolo del 16 dicembre della rivista Science Magazine dal titolo: "Peak External Photocurrent Quantum Efficiency Exceeding 100 percent via Multiple Exciton Generation in a Quantum Dot Solar Cell". E per il momento questo è tutto.

Se riusciremo a leggere il lavoro citato, sarà nostra cura fornire ai lettori maggiori dettagli.