

Celle fotovoltaiche a nanocristalli quantistici con generazione multipla di cariche

Domenico Coiante – ASPO - 01/02/2012

Introduzione

I National Renewable Energy Laboratories USA hanno comunicato con una nota d'agenzia del 22 dicembre 2011 che un nuovo tipo di celle fotovoltaiche era stato messo a punto dai propri ricercatori (www.electroiq.com/articles/pvw/2011/12/nrel-solar-cell-produces-external-quantum-efficiency-above-100.html). Si afferma nel comunicato che i nuovi dispositivi hanno dimostrato un'efficienza quantistica interna pari al 130%, il che significa che ogni fotone che penetra all'interno della cella produce in media 1,3 elettroni, raccolti agli elettrodi. Le celle sono state chiamate dispositivi a generazione multipla di cariche, cioè celle fotovoltaiche MEG (= Multiple Exciton Generation), o anche celle a moltiplicazione di portatori CM (= Carrier Multiplication).

Questo tipo di dispositivi di conversione era stato previsto fin dal 1972 (Deb et al., 1972), (Green, 2003a), ma ogni tentativo di realizzazione finora aveva dato deludenti risultati. Per capire le cause del fallimento passato e le ragioni per le quali le nuove tecnologie (nanotecnologie), nel frattempo intervenute, ne permettono il superamento, è necessario richiamare alcuni concetti di fisica dei semiconduttori.

Energia in eccesso nell'interazione fotoelettrica

Un fotone di energia $h\nu$ (dove $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Joule-sec è la costante di Planck e ν è la frequenza della luce) può interagire con un materiale semiconduttore cristallino mediante l'effetto fotoelettrico interno. Il fenomeno consiste nell'urto del fotone con un elettrone del legame chimico che unisce gli atomi del cristallo e nella cessione di tutta la sua energia a questa particella, che diviene libera di circolare negli interstizi del reticolo cristallino.

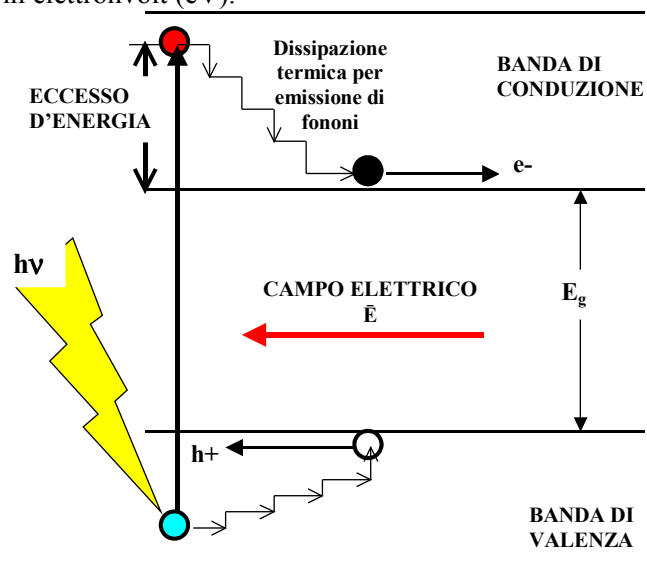
In un semiconduttore, gli stati energetici permessi all'elettrone sono raggruppati in più bande, separate da zone di energia proibita. Nel caso dell'interazione fotoelettrica, il fenomeno riguarda solo due bande, quelle dette di *valenza* e di *conduzione*, separate fra loro da una zona proibita di ampiezza pari a E_g , che generalmente è indicata come *energy gap* e misurata in elettronvolt (eV).

La situazione è schematizzata visivamente nella Fig.1, dove l'interazione fotoelettrica è tracciata nelle sue linee essenziali.

Fig.1 – Effetto fotoelettrico nei semiconduttori

Un fotone $h\nu$ urta un elettrone della banda di valenza, gli cede tutta la sua energia e lo libera dal legame che lo unisce all'atomo del semiconduttore. A questo punto l'elettrone libero possiede un'energia cinetica, che gli permette di muoversi nel reticolo cristallino. Solo se l'energia $h\nu$ è maggiore dell'*energy gap*, sarà permesso all'elettrone di accedere alla banda di conduzione. Valori di energia inferiori a E_g non possono dar luogo all'effetto fotoelettrico, ma producono soltanto un aumento delle vibrazioni del reticolo cristallino senza la rottura dei legami chimici. Pertanto, per gli elettroni che raggiungono la banda di conduzione, tutto il processo è riassumibile nella formula di Einstein:

$$E = h\nu - E_g \quad (1)$$



L'energia cinetica, E , posseduta dall'elettrone fotogenerato è uguale all'energia del fotone incidente diminuito dell'*energy gap*. Tale energia è in eccesso rispetto a quella, E_g , necessaria a portare l'elettrone nella banda di conduzione e, come vedremo in seguito, è sprecata ai fini della formazione della corrente fotovoltaica.

In realtà, le cose vanno in modo più complicato di come le abbiamo rappresentate. Quando l'elettrone, e^- , si libera dal legame, lascia al suo posto un vuoto, una lacuna, h^+ , che si comporta come una carica positiva. Pertanto, l'energia del fotone viene ceduta alla coppia di cariche, elettrone-lacuna, ripartita fra loro in ragione inversa alle rispettive masse efficaci. Dato che la massa dell'elettrone è molto piccola in confronto a quella della lacuna, la maggior parte dell'energia è ceduta ad esso. Per questo motivo e per non rendere il discorso troppo complicato, porremo la nostra attenzione quasi esclusivamente sugli elettroni. Terremo tuttavia presente che le due cariche, pur essendo separate sul piano energetico dall'*energy gap*, continuano a mantenersi sul piano spaziale abbastanza vicine. In assenza di un campo elettrico imposto, l'attrazione coulombiana, che si continua ad esercitare tra di esse, contrasta l'agitazione termica che tenderebbe a separarle, cosicché la distanza reciproca si mantiene sempre entro un certo valore, detto "raggio di Bohr" e, per questo motivo, la coppia fotogenerata è considerata come se fosse una singola particella chiamata "eccitone".

La vita media degli eccitoni dipende dalla velocità del processo di ricombinazione elettrone-lacuna, che nei semiconduttori di nostro interesse è determinato essenzialmente da tre fenomeni concomitanti (Green, 1982). In ordine d'importanza essi sono:

1. Ricombinazione per effetto *Auger*, dove l'elettrone scende dalla banda di conduzione a quella di valenza unendosi alla lacuna e cedendo la sua energia E_g ad un secondo elettrone o lacuna, che a loro volta disperdono poi tale energia in fononi, senza emissione di fotoni;
2. Ricombinazione attraverso i livelli trappola presenti all'interno della banda proibita, dove l'elettrone può essere catturato e trattenuto per un certo tempo, scomparendo così dal bilancio temporaneo di carica;
3. Cattura radiativa, dove l'elettrone scende nella banda di valenza e si unisce alla lacuna con emissione di un fotone di energia pari ad E_g .

Con riferimento alla Fig.1, si può vedere che in generale l'elettrone, appena creato, possiede una quantità di energia cinetica E in eccesso rispetto al livello minimo della banda di conduzione. In un tempo brevissimo, dell'ordine del picosecondo (Green, 2003b), esso dissipa tale eccesso negli urti con il reticolo cristallino, portandosi in equilibrio termico con il cristallo, al livello minimo della banda di conduzione. Un processo analogo avviene per la lacuna, che si porta vicino al massimo della banda di valenza. A questo punto, la coppia di cariche si muove sotto l'azione dell'agitazione termica, mentre i processi fisici sopra esposti agiscono per far ricombinare le due cariche. A causa di tali processi la vita media delle cariche, in assenza di un campo elettrico, ha un valore dell'ordine di una decina di microsecondi.

Se nel semiconduttore è presente un campo elettrico, \bar{E} , come è il caso delle celle fotovoltaiche a giunzione NP, le due cariche possono essere separate e spinte verso i rispettivi elettrodi di raccolta. In questo caso, la ricombinazione della coppia avviene nel circuito esterno, senza emissione radiativa, perché l'energia posseduta da ogni coppia è ceduta al carico sotto forma di lavoro elettrico qV_B , dove q è la carica dell'elettrone e V_B è l'altezza della barriera di potenziale della giunzione NP.

Limite all'efficienza energetica di conversione

Si definisce efficienza energetica, o rendimento, di una cella solare il rapporto tra l'energia elettrica erogata in un certo tempo e l'energia della radiazione solare entrata nel dispositivo nello stesso tempo (per unità di area). Per convenzione, l'efficienza energetica è data dal rapporto tra la densità della potenza elettrica massima erogata dalla cella, ($P_m = J_{ph} \cdot V_m$) e la densità massima di potenza della radiazione solare incidente sulla cella, P_{in} , come la si riscontra alle ore 12 dei giorni secchi con cielo limpido.

$$\eta = (J_{ph} \cdot V_m) / P_{in} \quad (2)$$

Dove J_{ph} è la densità della corrente fotogenerata e V_m è la tensione ai capi della cella quando eroga il massimo di potenza.

La densità della fotocorrente è calcolabile mediante la seguente relazione:

$$J_{ph} = (q/hc) \int Q_e(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda = (q/hc) \int Q_i(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda \quad (3)$$

Dove:

- q è la carica dell'elettrone = $1,6 \cdot 10^{-19}$ coulomb;
- c rappresenta la velocità della luce = $3 \cdot 10^8$ m/s;
- $Q_e(\lambda)$ è l'efficienza quantistica esterna, definita come il rapporto tra il numero degli elettroni fotogenerati, raccolti dagli elettrodi e quello dei fotoni incidenti sul primo degli strati protettivi della cella (vetro, antiriflesso, elettrodo trasparente, ecc.); $Q_e(\lambda) = [Q_i(\lambda) \cdot T(\lambda)]$ con $Q_i(\lambda)$ che rappresenta l'efficienza quantistica interna e $T(\lambda)$ è la trasmittanza complessiva di tutti gli strati trasparenti depositi sopra la superficie della cella.
- $I(\lambda)$, in $W/(m^2 \cdot \mu m)$, è la distribuzione spettrale della densità della radiazione solare al suolo in funzione della lunghezza d'onda λ , in μm .

L'espressione (3) ci dice che, a parità delle altre condizioni, quanto più grande è l'efficienza quantistica $Q_e(\lambda)$, tanto maggiore è la fotocorrente e, stante la (2), l'efficienza di conversione energetica.

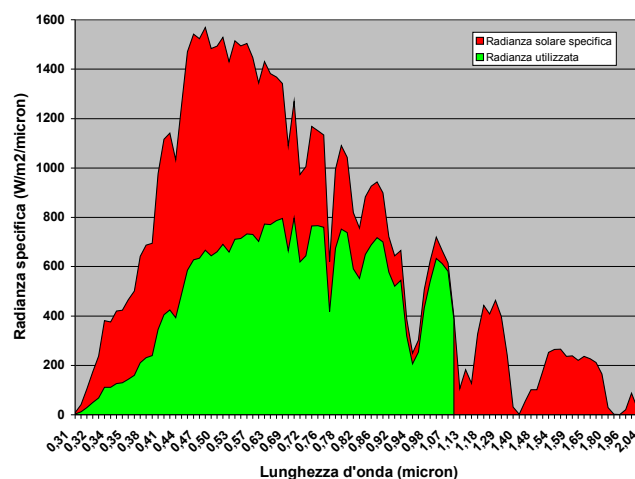
La linea di ricerca, illustrata nel seguito, si propone come obiettivo l'aumento dell'efficienza quantistica mediante la creazione di cariche multiple, ottenibili dal recupero dell'energia cinetica in eccesso posseduta dai fotoelettroni.

Tale energia non contribuisce alla formazione della fotocorrente (e, quindi, all'erogazione di potenza elettrica al carico) e rappresenta una causa di limitazione dell'efficienza energetica delle celle. Ciò si vede bene se osserviamo la Fig.2, che mostra la distribuzione spettrale della radiazione solare al suolo confrontata con la distribuzione della parte di radiazione utilizzata dall'effetto fotoelettrico nel caso del silicio ($E_g = 1,1$ eV; $\lambda_g = 1,13$ micron).

L'area sottesa dalle due curve rappresenta la densità di potenza. L'area in verde è la potenza utilizzata per creare la fotocorrente e l'area in rosso è quella in eccesso, dissipata sotto forma di calore nel silicio. Si nota chiaramente come la potenza sprecata sia maggiore (più del 50%) di quella utilizzata per la conversione fotoelettrica. Al di sopra della lunghezza d'onda di soglia per l'effetto fotoelettrico (1,13 micron) non si ottiene più alcun contributo dallo spettro solare.

Il risultato, qui ottenuto per il silicio, costituisce un aspetto generale anche per tutti gli altri semiconduttori, quando siano usati per realizzare le usuali celle fotovoltaiche a giunzione singola.

Fig.2 – Confronto tra la radianza specifica dello spettro solare al suolo (in rosso) con la parte utilizzata per la conversione fotoelettrica nel caso del silicio (area verde). Lo spettro solare è quello standard di riferimento del Comitato Elettrotecnico Internazionale, misurato al suolo su superficie inclinata di 37° in condizioni atmosferiche AM1,5.



In conclusione, la dissipazione termica rappresenta il limite principale per il conseguimento di alte efficienze in questo tipo di dispositivi. Per questo motivo le celle monogiunzione NP sono confinate, in teoria, a valori di rendimento non superiori a circa il 30% e, nella pratica industriale, sotto al 20%.

Superamento del limite

La via storica, seguita per superare questa limitazione, è quella dei dispositivi fotovoltaici a giunzioni sovrapposte, anche detta delle celle multigiunzione, in cui si usano materiali semiconduttori con diversi *energy gap*, depositi a strati sovrapposti e opportunamente drogati in modo da realizzare più giunzioni NP. Le caratteristiche optoelettroniche dei diversi materiali usati sono tali che ciascuna giunzione sfrutta soltanto una piccola fascia dello spettro solare (nel modo più efficiente), quella la cui energia è appena sufficiente a creare l'effetto fotoelettrico, mentre permette il passaggio indisturbato del resto della radiazione, che a sua volta verrà sfruttata dalle giunzioni successive (per maggiori spiegazioni vedi Coiante, www.aspoitalia.it/archivio-articoli/attachmens/212). Con tre giunzioni sovrapposte, la società Spectrolab ha ottenuto celle con un'efficienza di circa il 41%, valore che costituisce il record mondiale attuale per questo parametro, dimostrando nei fatti che è possibile superare il limite della dissipazione termica. In teoria, con un numero molto grande di giunzioni sarebbe possibile sfruttare appieno lo spettro solare e ottenere un'efficienza vicina a quella teorica massima, prevista dalla termodinamica del processo di conversione, che è dell'86%.

Per contro, la sofisticata tecnologia delle giunzioni multiple limita le dimensioni delle celle commerciali ad un'area dell'ordine del cm^2 con un costo di produzione molto alto. Ne segue che le applicazioni commerciali sono praticabili soltanto nel segmento di nicchia del mercato fotovoltaico, quello dei sistemi solari ad alta concentrazione. La relativa scarsità in natura dei materiali semiconduttori che si possono usare per questo tipo di tecnologia (arseniuro di gallio, fosforo d'indio, ecc.) aggiunge un ulteriore elemento di svantaggio. La conclusione è che difficilmente questa tecnologia potrà raggiungere la competitività economica generale e, di conseguenza, avere una diffusione su larga scala.

D'altra parte, la condizione *sine qua non* per far compiere al fotovoltaico il salto di quantità fino al mercato energetico generale (competitività con i combustibili fossili) si può realizzare soltanto con l'aumento dell'efficienza di conversione dei dispositivi commerciali ad oltre il 20% e con costi di produzione delle celle inferiori a 0,5 €/Wp.

Occorre, pertanto, cercare vie alternative per ottenere dispositivi di conversione a più alta efficienza e a più bassi costi. La tecnologia dei nanocristalli quantistici (o *quantum dots* = QD) offre, oltre all'opportunità di realizzare dispositivi a giunzioni sovrapposte, come quelli sopra descritti, anche la possibilità di realizzare dispositivi ad effetto MEG per recuperare l'energia in eccesso.

I *quantum dots* (QD)

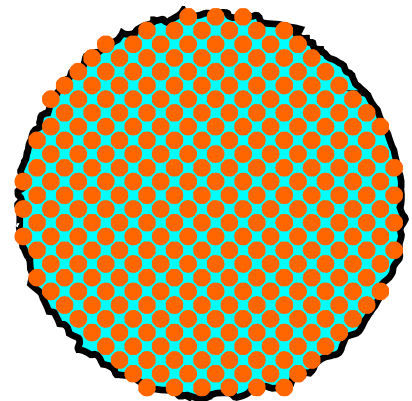
In alcuni precedenti lavori riguardanti la tecnologia dei dispositivi fotovoltaici di III Generazione, si è parlato diffusamente dei QD, realizzati con materiali semiconduttori diversi (Coiante, 2006, 2008).

Un QD è un aggregato cristallino di atomi di materiale semiconduttore, in genere a forma sferoidale e di dimensioni

comprese fra 1 nm e 50 nm. Il numero di atomi contenuti in un QD può oscillare tra circa 1000 e 10000 unità.

La Fig.3 rappresenta indicativamente una sezione piana di un QD, in cui i singoli atomi sono schematizzati come piccole sfere di colore rosso.

Fig.3 – Rappresentazione in sezione di un QD di forma pressoché sferica. Il suo diametro può variare tra 1 e 50 nm. Gli atomi di semiconduttore contenuti al suo interno, rappresentati da sferette rosse, possono raggiungere il numero di qualche migliaio e sono sistemati in una struttura cristallina.



Quando le dimensioni dei cristalli semiconduttori sono ridotte alla scala nanometrica, emergono proprietà fisiche di particolare interesse per lo scopo del presente lavoro. Ne elenchiamo alcune qui sotto.

- 1) Partendo dal valore normale che assume E_g nel semiconduttore massiccio, l'ampiezza dell'*energy gap* può essere aumentata variando le dimensioni del QD. L'incremento di E_g risulta all'incirca inversamente proporzionale alle dimensioni del QD. Ad esempio, E_g nel silicio massiccio vale 1,1 eV; nei QD di silicio, E_g può essere fatto variare fino a raggiungere 1,9 eV per dimensioni di qualche nanometro. Questa caratteristica ci permette di deporre strati sovrapposti di QD di differente *energy gap* in modo da sfruttare in cascata tutte le componenti dello spettro solare, realizzando dispositivi analoghi alle celle multigiunzione sopra menzionate.
- 2) Il raggio di Bohr degli eccitoni creati dall'interazione fotoelettrica nel QD è più lungo delle dimensioni del nanocristallo. Ciò dà luogo ad un effetto quantistico di confinamento degli elettroni appena creati all'interno del QD, che rallenta significativamente il fenomeno di dissipazione termica, responsabile della perdita dell'energia in eccesso. Si ha così un notevole aumento della vita media delle coppie nel loro stato eccitato. A questo punto, diviene altamente probabile l'interazione dei fotoelettroni caldi con quelli degli atomi del reticolo cristallino e può avere luogo il fenomeno della "ionizzazione" dell'atomo da impatto secondario.
- 3) Gli stati permessi alle cariche, sia nella banda di valenza, sia in quella di conduzione, si trovano su livelli energetici discreti. Le transizioni degli elettroni tra le due bande possono avvenire rispettando soltanto il principio di conservazione dell'energia, senza essere vincolate al rispetto di quello del momento. Segue che in tutti i QD, anche in quelli realizzati con semiconduttori a transizione indiretta (come il silicio), tutte le transizioni interbanda sono dirette e, pertanto, la spesa energetica minima è sempre pari all'*energy gap*.

Generazione multipla di cariche nei QD

Abbiamo visto come l'elettrone emergente dall'interazione fotoelettrica possieda un'energia cinetica più alta di quella media posseduta dal reticolo cristallino alla temperatura ambiente. Traducendo questo fatto in termini termici, possiamo dire che tipicamente la temperatura del fotoelettrone può arrivare anche a 6000 K contro i 300 K dell'ambiente. Per tale motivo gli elettroni primari sono chiamati "caldi".

Abbiamo anche sottolineato il fatto che nei semiconduttori normali prevale il processo di raffreddamento rapidissimo delle cariche attraverso le interazioni fononiche con il reticolo cristallino, per cui la probabilità di creazione di cariche secondarie per ionizzazione è estremamente piccola.

La seconda proprietà sopra elencata dei QD ribalta questa situazione rendendo molto probabile proprio il processo di ionizzazione e la creazione di cariche secondarie. La Fig.4 illustra schematicamente il fenomeno MEG (Multiple Exciton Generation).

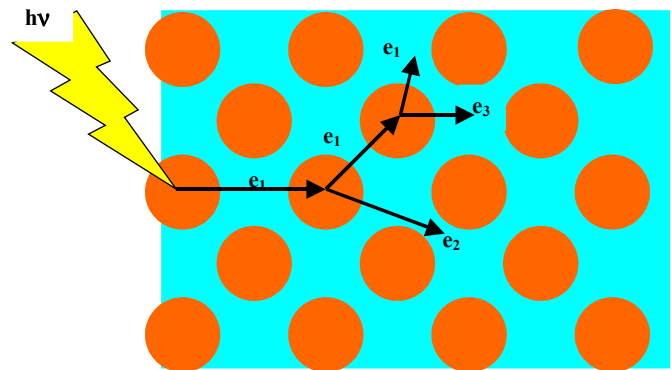


Fig.4 – Creazione multipla di cariche

Siamo in una zona ingrandita all'interno del QD. Un fotone $h\nu$ colpisce un legame atomico e crea per effetto fotoelettrico una coppia elettrone-lacuna (eccitone), a cui cede tutta la sua energia. Nel disegno la lacuna è omessa per questioni di chiarezza, ma essa va tenuta presente sia in questa, che nelle interazioni successive.

Supponiamo ora che l'energia cinetica E dell'elettrone primario e_1 sia maggiore di E_g . Cioè che sia:

$$E = h\nu - E_g > E_g.$$

In tal caso, e_1 può urtare il legame di un atomo vicino, cedere ad esso una parte della sua energia, strappando un elettrone secondario e_2 dalla banda di valenza e facendolo saltare nella banda di conduzione. Questo tipo di interazione è detto "ionizzazione da impatto". In questo caso, l'elettrone primario non scompare, ma subisce un brusco cambiamento di direzione ed una perdita parziale della sua energia, che è ceduta in parte all'elettrone e_2 e in parte alla lacuna secondaria come energia cinetica e al reticolo cristallino come energia fononica.

Per studiare in modo esauriente la dinamica delle interazioni optoelettroniche nei semiconduttori massicci, i livelli energetici permessi alle cariche sono rappresentati graficamente nello spazio energia – momento. In questa rappresentazione, i bordi delle bande di conduzione e di valenza hanno un andamento parabolico. Avviene, quindi, che per alcuni materiali, il minimo della banda di conduzione è allineato con il massimo della banda di valenza. In tal caso, la transizione da una banda all'altra può avvenire in modo diretto, con il minimo dispendio di energia, pari a E_g . In altri semiconduttori, il minimo della banda di conduzione è disallineato rispetto al massimo della banda di valenza e la transizione avviene in modo indiretto con la creazione di uno o più fononi per il bilancio dei momenti. In tali semiconduttori, la spesa energetica per la creazione di elettroni secondari è molto maggiore dell'energy gap a causa della necessità di conservare il momento. Ad esempio nel silicio (semiconduttore tipico a transizione indiretta) sono necessari 3,6 eV per produrre un evento di ionizzazione secondaria e, pertanto il fotone incidente dovrebbe avere un'energia minima di almeno 4,7 eV (1,1 eV per il fotoelettrone + 3,6 eV per l'elettrone secondario). Nello spettro solare al suolo questa alta energia è assente e ciò spiega perché l'effetto MEG non si osserva nelle celle al silicio.

Nei QD, invece, anche in quelli realizzati con semiconduttori a transizione indiretta, la ionizzazione da impatto può avvenire a prescindere dalla conservazione del momento. In questo caso, l'unica condizione da rispettare è quella del bilancio energetico, per cui l'energia residua E_r del fotoelettrone dopo l'impatto diviene:

$$E_r \leq (E - E_g) \leq (h\nu - 2E_g)$$

In definitiva, da un fotone iniziale si sono creati due elettroni, che si muovono nella banda di conduzione del QD e che sono disponibili per un tempo sufficientemente lungo per essere raccolti da un campo elettrico per la generazione di potenza.

Si può dare il caso ulteriore che, dopo la ionizzazione, l'energia residua di e_1 , E_r , sia ancora maggiore di E_g : allora può aver luogo una seconda interazione di ionizzazione con la creazione di un elettrone terziario. Pertanto, se le condizioni energetiche lo permettono, il processo di ionizzazione può essere reiterato n volte fino a che l'energia residua dell'elettrone primario non si riduce al di sotto di E_g .

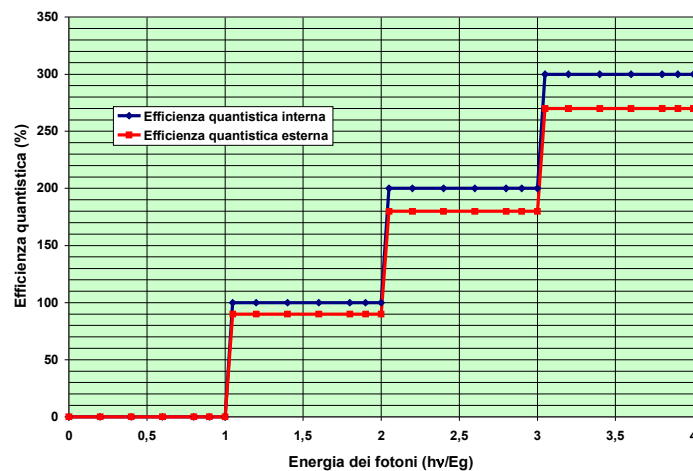
Se traduciamo queste considerazioni in termini di efficienza quantistica interna ed esterna nel caso dei QD, ci dobbiamo aspettare per Q_i e Q_e in funzione del rapporto $(h\nu/E_g)$ la situazione ideale illustrata in Fig.5. Fino a che l'energia dei fotoni non supera la soglia dell'effetto fotoelettrico ($h\nu/E_g = 1$), non si ha produzione di elettroni ($Q_i = 0$). Assumiamo che, appena superata questa soglia e per tutti i valori ($h\nu/E_g \leq 2$), tutti i fotoni che giungono all'interno della cella producano altrettanti elettroni e che questi siano tutti raccolti dagli elettrodi ($Q_i = 100\%$). Quando l'energia dei fotoni incidenti supera la soglia di $2E_g$ e fino a $3E_g$ ciascun fotoelettrone può produrre un elettrone secondario per ionizzazione da impatto e quindi $Q_i = 200\%$ e così via.

Fig.5 – Efficienza quantistica ideale in funzione dell'energia dei fotoni normalizzata rispetto all'energy gap per i QD. Si è ipotizzata una trasmittanza totale fissa pari al 90%.

Una piccola parte dei fotoni incidenti ($\approx 10\%$ se le cose sono fatte bene) si perde nell'attraversamento degli strati trasparenti posti a protezione della cella, per cui $T(\lambda) = 90\%$ e di conseguenza $Q_e = 90\%$, per $h\nu/E_g$ compreso tra 1 e 2, e $Q_e = 180\%$, per $h\nu/E_g$ compreso tra 2 e 3, e così via.

In conclusione, il fotone iniziale può produrre n elettroni se la sua energia soddisfa alla relazione:

$$h\nu \geq n \cdot E_g$$



Il numero degli elettroni creati è sempre:

$$n \leq (h\nu/E_g)$$

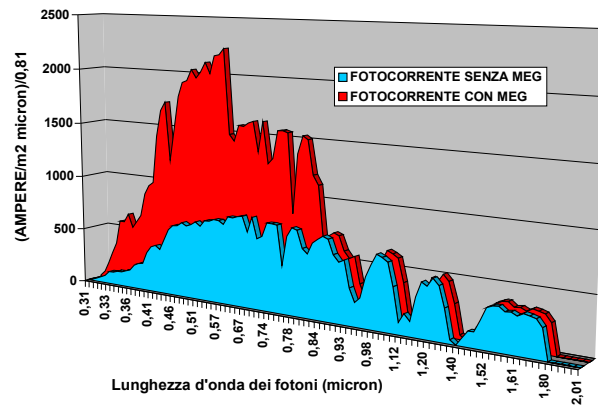
Pertanto, per avere un grande numero n di elettroni, (e quindi un aumento significativo dell'efficienza quantistica) a parità di energia dei fotoni incidenti, è necessario utilizzare QD con piccoli valori di E_g . In termini un po' più pratici, poiché l'energia più grande dei fotoni dello spettro solare al suolo è di circa 3,6 eV, il numero di elettroni sarà sempre:

$$n \leq (3,6/E_g)$$

In definitiva, la tecnica MEG deve essere basata sui semiconduttori a bassa *energy gap*, come per esempio il germanio ($E_g = 0,67$ eV), il solfuro di piombo (PbS) ($E_g = 0,34$ eV), o il seleniuro di piombo (PbSe) ($E_g = 0,27$ eV). E' proprio su questi materiali che le ricerche in corso stanno ottenendo interessanti risultati di conferma della teoria. Ad esempio, con il PbSe è possibile realizzare QD con vari *energy gap*, a partire da 0,5 eV fino a circa 1 eV. Di conseguenza, con questo materiale potremmo ottenere in teoria un numero di elettroni n compreso fra 3 e 7 (ovviamente soltanto dai fotoni più energetici dello spettro solare).

A titolo di esempio, la Fig.6 mostra la risposta spettrale della densità della corrente fotogenerata nei due casi, in assenza di moltiplicazione di carica (area celeste) e in presenza dell'effetto MEG (area rossa), calcolata per una cella a QD di PbSe aventi un *energy gap* di 0,72 eV.

Fig.6 – Distribuzione spettrale della densità di corrente fotogenerata nei due casi, senza MEG (area celeste) e con MEG (area rossa). Il coefficiente numerico $1/0,81$ deriva dal fattore q/hc posto a moltiplicare l'integrale della (3)



Il calcolo è stato eseguito ipotizzando l'efficienza quantistica esterna ideale a gradini mostrata nella Fig.5. La corrente fotogenerata nei due casi è data dalla misura delle rispettive aree. Si può verificare che l'area in rosso, cioè la densità della fotocorrente corrispondente all'effetto MEG, è pari a $88,94 \text{ mA/cm}^2$, contro $52,64 \text{ mA/cm}^2$ senza moltiplicazione di carica. L'aumento della corrente dovuto alla moltiplicazione di carica è dunque pari a circa il 69% (attenzione: con MEG vale l'area in rosso più quella celeste)

Poiché il numero di cariche secondarie è inversamente proporzionale a E_g , scegliendo i QD a *energy gap* sempre più piccoli, potremmo avere un numero di elettroni secondari sempre più grande. Sembrerebbe allora di poter aumentare a piacere la corrente fotogenerata attraverso il meccanismo MEG e, di conseguenza, di aumentare come vogliamo l'efficienza di conversione secondo la (2), (ammesso che V_m si mantenga costante).

Purtroppo non è così, perché quando E_g cala, diminuisce V_m e, pertanto, anche l'efficienza tende a calare. Nel prodotto $J_{ph}V_m$ siamo in presenza di due funzioni complementari: all'aumentare di E_g , J_{ph} cala e V_m cresce. Pertanto, esiste un valore ottimale di E_g che rende massima l'efficienza di conversione.

Il grafico di Fig.7 mostra il risultato del calcolo dell'efficienza energetica sotto illuminazione a 1 sole per diversi valori della moltiplicazione di carica.

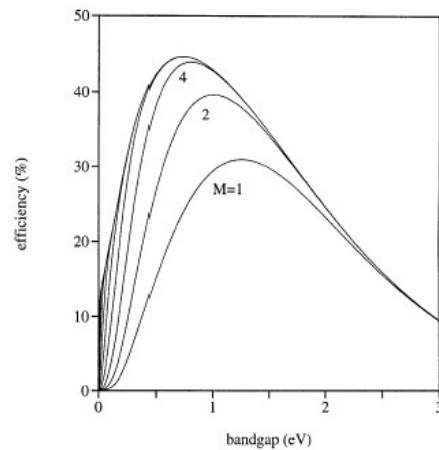


Fig. 3. Detailed balance efficiency of a solar cell at $C = 1$.

Fig.7 – Andamento dell'efficienza di conversione in funzione dell'energy gap e per diversi fattori di moltiplicazione M della carica in condizioni di illuminazione a 1 sole. Fonte: (De Vos et al., 1998)

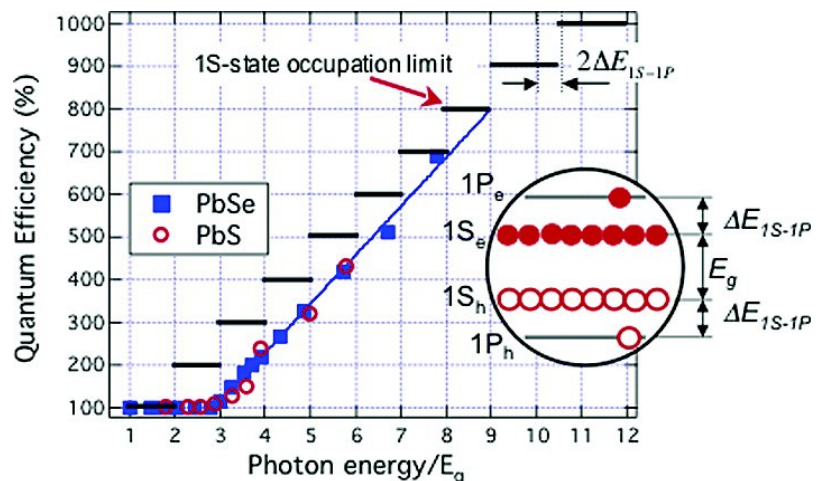
L'efficienza raggiunge il suo valore massimo, 45%, in corrispondenza di un *energy gap* di 0,76 eV. Si tratta di un valore teorico ideale, che tuttavia presenta un margine tale da lasciar prevedere, nella pratica, la realizzazione di dispositivi con efficienza intorno al 20-30%, valori certamente più alti di quelli offerti dalle celle convenzionali attuali. (Per il silicio il massimo teorico previsto per l'efficienza è intorno al 26% e il record ottenuto in laboratorio è pari a circa il 24%).

Risultati sperimentali

L'evidenza sperimentale dell'effetto MEG è datata fin dai primi studi sui semiconduttori negli anni '50, ma solo recentemente sono state messe a punto tecniche di misura particolarmente veloci e sensibili, come la TAS (*Transient Absorption Spectroscopy*) ultraveloce, che ha permesso di indagare a fondo il fenomeno nei QD. Ad esempio, nel caso dei QD in PbSe, si può far riferimento al grafico di Fig.8, che riporta le misure dell'efficienza quantistica interna su un ampio spettro di energia fotonica (Schaller et al., 2006).

L'efficienza quantistica aumenta linearmente a partire da un valore di soglia per l'energia dei fotoni pari a circa 2,9 volte il valore dell'energy gap. A energie più alte, i valori si vanno via via ad accostare alla gradinata prevista dalla teoria della ionizzazione da impatto come in Fig.5.

Fig.8 – Andamento sperimentale dell'efficienza quantistica interna in QD di PbS e PbSe in funzione del rapporto tra l'energia fotonica e l'energy gap. (Fonte: Schaller et al., 2006)



Si nota che il livello di soglia per la moltiplicazione di carica va a capitare a $h\nu \cong 2,9 \cdot E_g$, mentre esso è teoricamente atteso a circa $2 \cdot E_g$. Questo spostamento della soglia si presenta sistematicamente nelle misure e su di esso la discussione è tuttora in corso. La spiegazione non è stata ancora trovata. In ogni caso le misure confermano la possibilità di produrre anche 7 elettroni per ciascun fotone incidente.

I risultati sperimentali più recenti, specifici per le celle fotovoltaiche, sono stati ottenuti presso i National Renewable Energy Laboratories (USA) e pubblicati il 16 dicembre 2011 sul Vol.334 della rivista Science con un articolo dal titolo: "Peak External Photocurrent Quantum Efficiency Exceeding 100% via MEG in a Quantum Dot Solar Cell" a firma di sette ricercatori tra cui il Prof. Arthur J. Nozik, pioniere degli studi di elettrochimica quantistica applicata alle celle solari (Semonin O. E. et al., 2011).

Le misure si riferiscono alla struttura mostrata indicativamente nello schema di Fig.9. I fotoni penetrano nello strato dei QD della cella dopo aver attraversato lo strato antiriflesso (non rappresentato in figura) posto sul vetro, il vetro stesso e gli elettrodi trasparenti e conduttori ITO e ZnO (ITO = Indium Tin Oxide; ZnO = ossido di zinco).

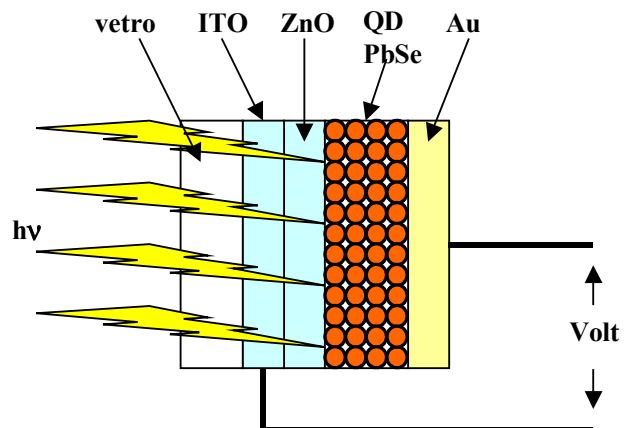


Fig.9 – Struttura indicativa in sezione di una cella a QD a moltiplicazione di carica [ricostruzione dell'autore sulla base della fotografia al microscopio elettronico SEM pubblicata su (Semonin O. E. et al., 2011)].

Nella rappresentazione, la zona attiva è composta da un solo strato di QD di PbSe dello spessore di circa 50 – 250 nm nei vari campioni. L'elettrodo posteriore è realizzato con uno strato d'oro in modo da sfruttare la barriera superficiale di potenziale dovuta all'effetto Schottky (giunzione metallo/semiconduttore).

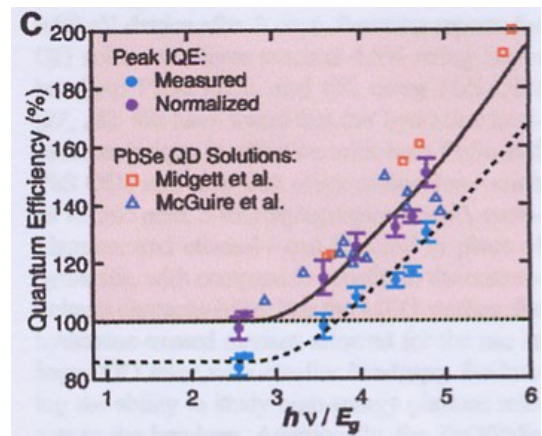
I QD di PbSe avevano diametro variabile tra 3,0 e 5,6 nm nei vari campioni, cui corrispondevano rispettivamente *energy gap* compresi fra 0,98 eV e 0,72 eV. In particolare, sono state studiate le risposte spettrali di 18 dispositivi con QD di diametro leggermente variabile intorno a 5,6 nm e con *energy gap* di 0,71 eV, 0,72 eV e 0,73 eV.

La tecnica di deposizione dei QD prevede l'uso di una soluzione colloidale di nanocristalli di PbSe in etanoditiolo o idrazina e la successiva spalmatura ed essiccazione in più strati successivi su un supporto di vetro trattato con ossidi trasparenti e conduttori (ZnO-ITO). La scelta del legante per la soluzione assume una particolare importanza perché esso svolge una funzione attiva a livello dei singoli QD, permettendo un duplice beneficio: la stabilizzazione della superficie contro il processo di degrado ossidativo ambientale a cui i nanocristalli sono sottoposti e la riduzione del fenomeno d'intrappolamento delle cariche fotogenerate nei difetti cristallini che si concentrano sulla superficie del QD.

Come è possibile vedere, il processo di costruzione delle celle, in linea di principio, è molto simile alla verniciatura e, pertanto, esso è a bassissimo costo.

La Fig.10, riprodotta dalla pubblicazione già citata, riassume la situazione dei risultati sperimentali. Il grafico riporta le curve che descrivono le misure dell'efficienza quantistica interna massima ottenuta in funzione del rapporto $h\nu/E_g$. La linea tratteggiata si riferisce ai risultati sperimentali e quella continua alla normalizzazione dei valori misurati avendo assunto come riferimento la piattaforma di partenza per $h\nu/E_g = 1$, dove il valore di Q_i dovrebbe essere pari al 100% in assenza di perdite parassite.

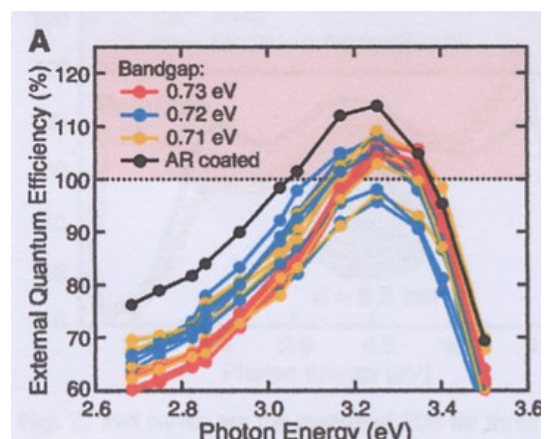
Fig.10 – Andamento sperimentale dell'efficienza quantistica interna dei QD di PbSe in funzione del rapporto $h\nu/E_g$ (curva tratteggiata = risultati delle misure; linea unita = valori normalizzati). Sono riportati anche alcuni dati di autori diversi (Fonte: Bibl., Semenin et al., 2011).



Anche in questo caso si ha la conferma dei risultati già mostrati in Fig.8. L'effetto MEG si comincia a notare a partire dalla soglia posta a circa $h\nu = 2,9 \cdot E_g$ e poi l'andamento si dispone in modo lineare come previsto.

Le misure dell'efficienza quantistica esterna delle varie celle fotovoltaiche studiate sono riportate nella Fig.11.

Fig.11 – Efficienza quantistica esterna di celle fotovoltaiche fatte con QD di PbSe di $E_g = 0,71 - 0,72 - 0,73$ eV (curve colorate) in funzione dell'energia dei fotoni incidenti. La curva in nero rappresenta l'efficienza quantistica di una cella a cui è stato applicato uno strato antiriflesso. (Fonte: Bibl., Semenin et al. 2011)



Tutte le curve evidenziano la crescita di Q_e , dal livello normale (circa 60 – 70% senza effetto MEG) verso valori più alti quando l'energia dei fotoni supera la soglia $2,9 \cdot E_g$, che nel grafico corrisponde a circa 2 eV.

Le curve raggiungono un massimo (107% nel campione migliore) in corrispondenza di circa 3,25 eV, cioè a energia fotonica pari a 4,5 volte E_g . Il livello di partenza, relativamente basso, si spiega con la cattiva raccolta delle cariche da parte degli elettrodi e con la bassa trasmittanza degli strati anteriori.

La curva in nero è ottenuta dopo aver applicato alla superficie del vetro che protegge la cella uno strato antiriflesso: il massimo dell'efficienza quantistica esterna si porta al 114%. Partendo da questo dato ed applicando la correzione dovuta alle perdite di fotoni per assorbimento dei materiali inattivi (strato antiriflesso, vetro, elettrodi trasparenti, ecc.), posti prima dei QD, si può calcolare che l'efficienza quantistica interna abbia un valore intorno al 130%.

Nonostante questo indubbio successo per l'incremento della fotocorrente, che conferma la fattibilità delle celle MEG, l'efficienza di conversione misurata è stata nel caso migliore pari al 4,5%. Purtroppo avviene che l'altro parametro, da cui dipende l'efficienza, V_m , subisce un naturale abbassamento dovuto al basso valore dell'*energy gap* dei QD di PbSe, ma soprattutto la caratteristica JV delle celle mostra la presenza di un notevole valore della resistenza parassita in serie, che determina l'abbassamento del massimo di tensione ai capi della cella. A questo proposito occorre sottolineare che, dato il valore particolarmente alto della densità di fotocorrente nei dispositivi MEG, l'effetto della resistenza serie produce una caduta di tensione ohmica rilevante, che rappresenta la causa principale della bassa efficienza qui ottenuta.

Conclusioni

Aver mostrato la possibilità di realizzare dispositivi fotovoltaici a bassissimo costo, che riescono a sfruttare lo spettro solare quasi per intero, costituisce di per sé un notevole risultato. Purtroppo l'efficienza misurata è ancora bassa, pari al 4,5%. Tuttavia, bisogna ricordare che le prime celle fotovoltaiche al silicio, sperimentate nel 1953 ai Bell Labs, avevano un'efficienza intorno al 3-4% e in pochi anni furono migliorate fino a portarle nel 1960 al 12-13%. E' prevedibile che, una volta comprese le ragioni fisiche del malfunzionamento, la tecnologia possa essere migliorata e l'efficienza portata ai valori interessanti previsti dalla teoria.

In ciò siamo confortati dalle prestazioni delle celle elettrochimiche di Graetzel, realizzate con i QD e una tecnologia molto simile a quella da noi esposta. Queste celle ormai sono diventate commerciali e vendute in moduli di efficienza intorno al 10-11%. Ulteriori miglioramenti delle prestazioni sono possibili mediante l'adozione della tecnologia multigiunzione (celle tandem) con i suoi pregi e difetti.

Nel nostro caso, invece, le prestazioni delle celle MEG potrebbero essere migliorate più semplicemente raffinando la tecnologia presente della cella singola, che in linea di principio promette efficienze pratiche del 20-30%.

Osserviamo, infine, che la tecnologia utilizzata rientra nella classe dei moduli a film sottili e i materiali usati sono tutti a basso costo. Pertanto, è prevedibile che l'obiettivo di costo di 0,5 €/Wp possa essere raggiunto e con esso la competitività completa del kWh fotovoltaico.

Ringraziamento

Ringrazio il Prof. Giovanni Vittorio Pallottino dell'Ist. di Fisica dell'Università di Roma per aver contribuito con i suoi commenti e suggerimenti a rendere più chiaro il testo.

Bibliografia

- Coiante D., 2006, *Il fotovoltaico di terza generazione*,
<http://www.aspoitalia.it/images/stories/coiante/coiantefotovoltaico.pdf> , 25/10/2006
- Coiante D., 2008, *Nanotecnologia ed efficienza delle celle fotovoltaiche*, [http://www.aspoitalia.it/archivio-
 articoli/204-nanotecnologia-ed-efficienza-delle-celle-fotovoltaiche](http://www.aspoitalia.it/archivio-articoli/204-nanotecnologia-ed-efficienza-delle-celle-fotovoltaiche), 22/02/2008
- Deb S., Saha H., 1972, *Secondary Ionization and Its Possible Bearing on the Performance of a Solar Cell*,
 Solid State Electronics 15:89-1391
- De Vos B.; Desoete B., 1998, *On the Ideal Performance of Solar Cells with Larger-than-unity Quantum
 Efficiency*, Solar Energy Materials and Solar Cells 51 (1998), pp.413-424
- Green M. A., 1982, *Solar Cells*, Ed. Prentice-Hall, Enlewood Cliffs (N.J.) 1982, pp.50-55
- Green M. A., 2003a, *Third Generation Photovoltaics, Advanced Solar Energy Conversion*, Ed. Springer-
 Verlag, Berlin 2003, pp.81-93

- Green M. A., 2003b, *Third Generation Photovoltaics, Advanced Solar Energy Conversion*, Ed. Springer-Verlag, Berlin 2003, p.70
- Schaller R. D., Sykora M., Pietryga J. M., Klimov V. I., 2006, *Seven Excitons at a Cost of One: Redefining the Limits for Conversion Efficiency of Photons into Charge Carriers*, Nano Letters, 2006, Vol.6, No.3, pp. 424-429
- Semonin O. E., Luther J. M., Choi S., Chen H. Y., Gao J., Nozik A. J., Beard M. C., 2011, *Peak External Photocurrent Efficiency Exceeding 100% via MEG in a Quantum Dot Solar Cell*, Science, Vol.334, 16 dec., pp.1530-33