

# Progetto Luce

Come catturare l'energia della luce  
solare

# Luce - Energia

- Tutta l'energia disponibile sulla terra ci proviene dal Sole
- Il Sole emette energia con la distribuzione spettrale di un corpo nero
- Di questa energia solo una parte è “visibile”
- La conversione di questa energia in corrente elettrica è la speranza del nuovo millennio

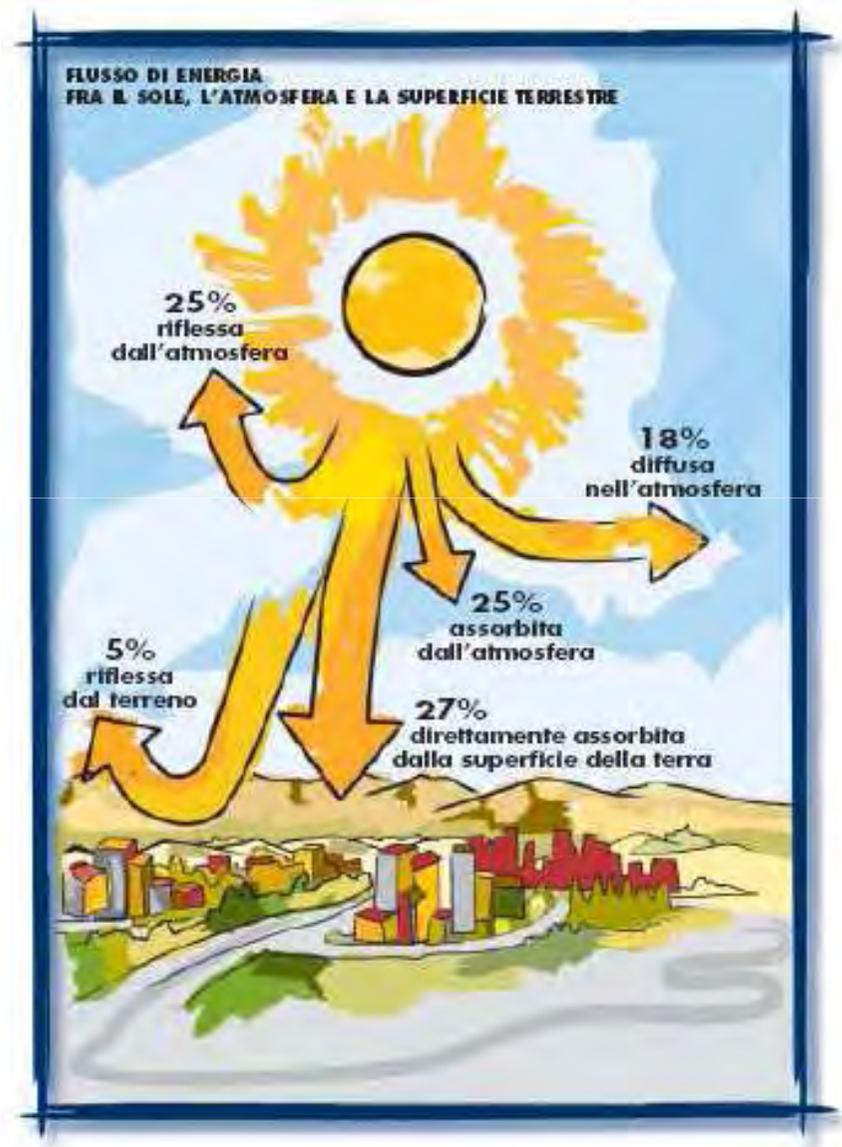
# Energia del sole sulla terra

- Il sole emette nello spazio un flusso di energia pari  $64 \text{ MW per m}^2$
- L'energia irradiata dal sole si propaga nello spazio, e dopo aver attraversato l'atmosfera arriva al suolo con una intensità media pari a  $165000 \text{ TW/ giorno}$
- Ovvero circa 10.000 volte il consumo globale giornaliero

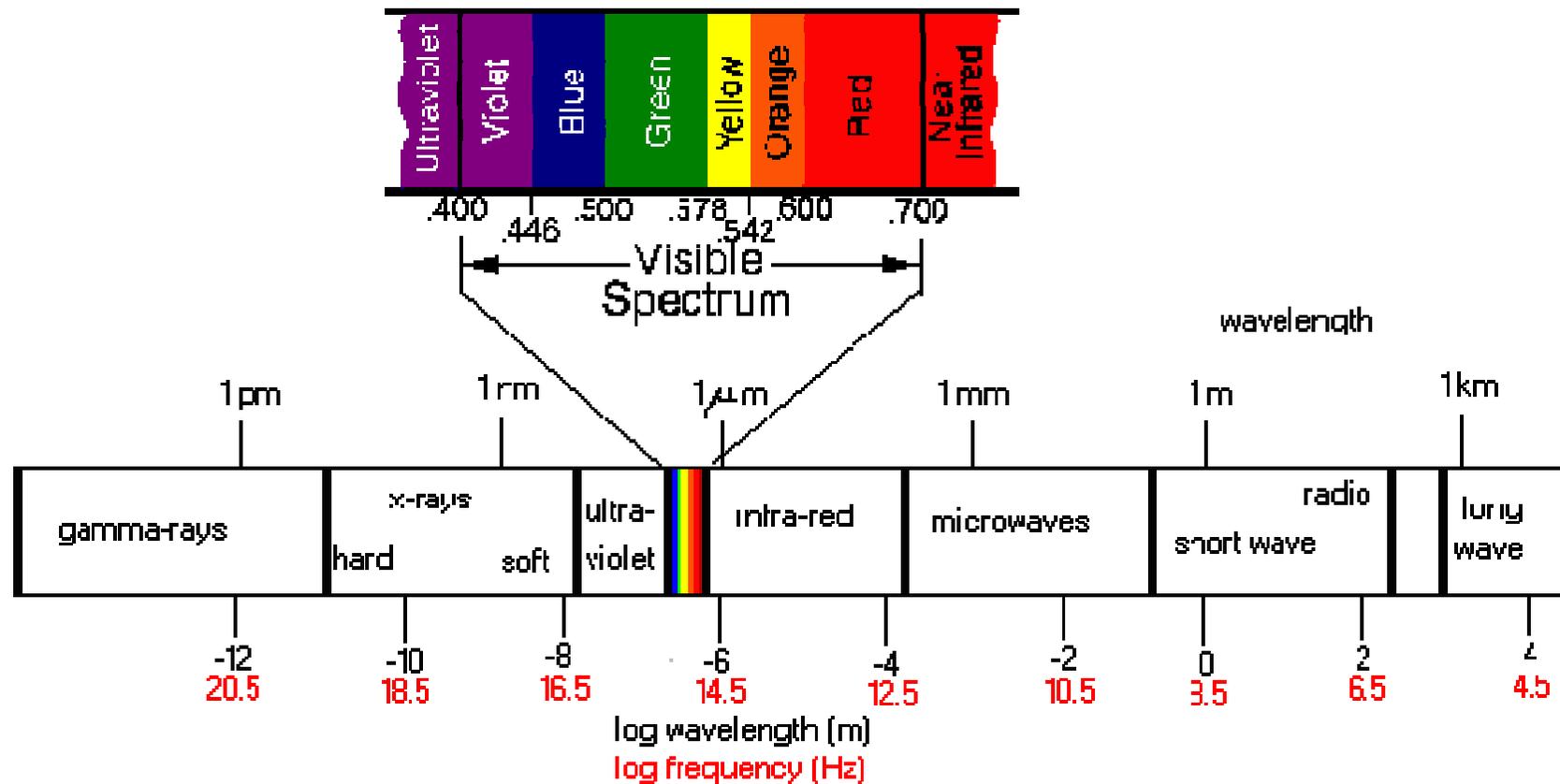
Per esempio:

In una giornata

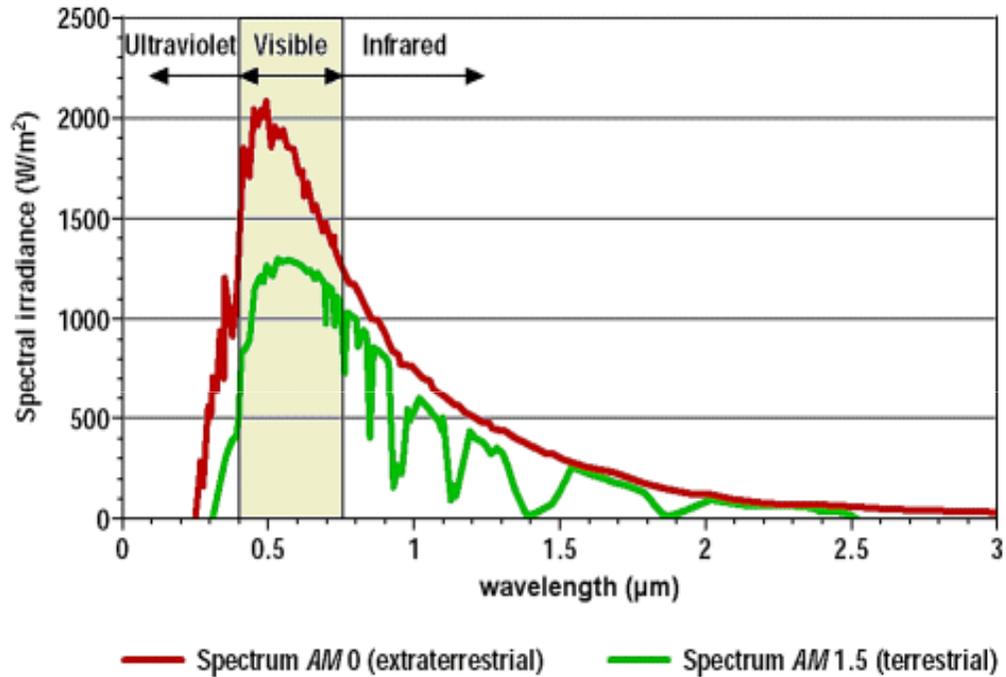
- $3,6 \text{ kW/m}^2$  della pianura padana,
- 4,7 del Centro Sud e
- 5,4 della Sicilia.



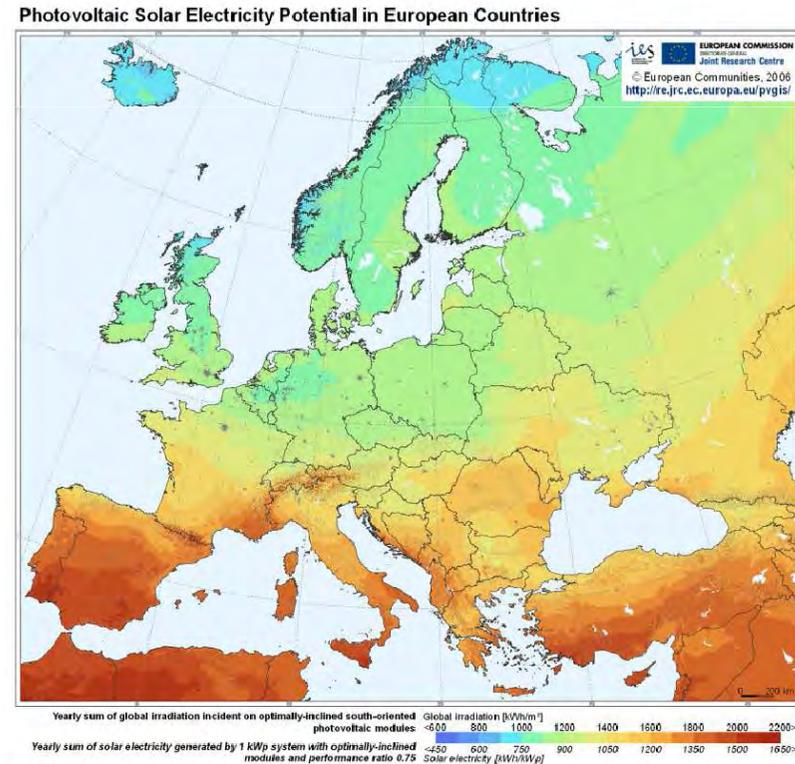
# Le onde elettromagnetiche e la Luce



# Lo spettro elettromagnetico del sole



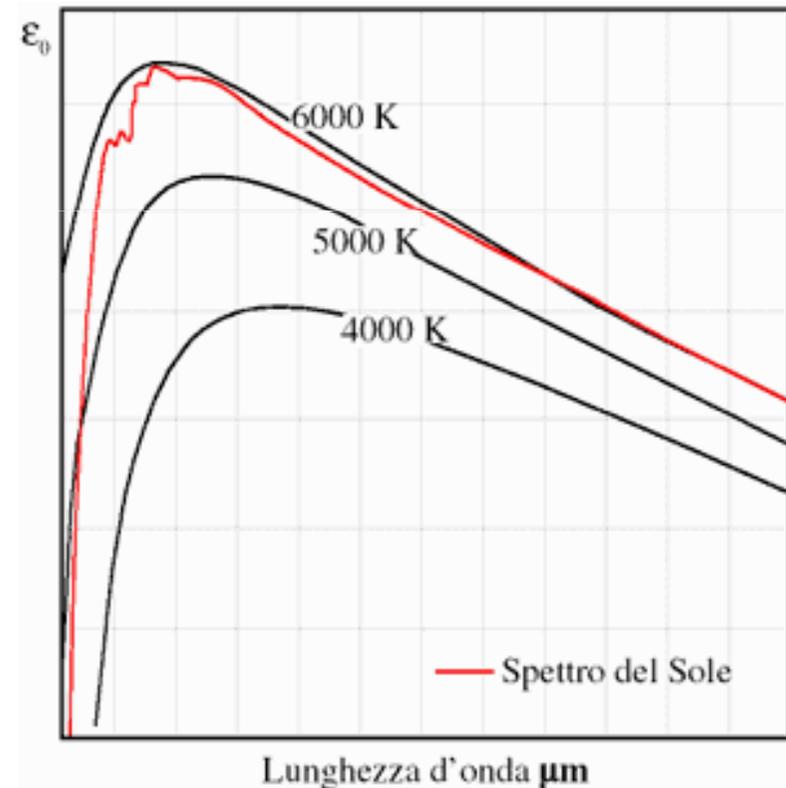
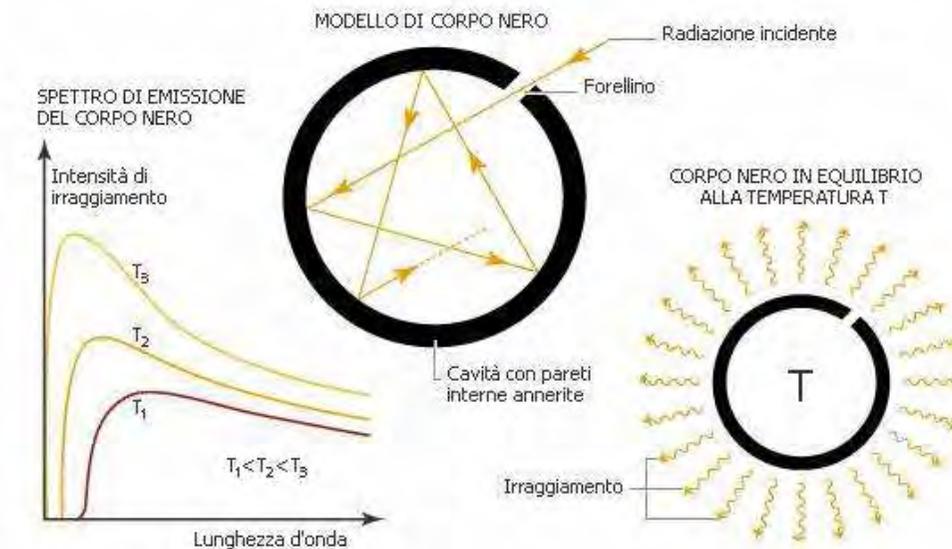
AM 0    spessore di atmosfera attraversato zero  
 AM 1,5    spessore di atmosfera attraversato a 42°  
             (longitudine dell'Italia)



# Che tipo di sorgente è il Sole

- Il sole emette la sua energia come fosse un **corpo nero** tenuto alla temperatura di circa 6000 K.

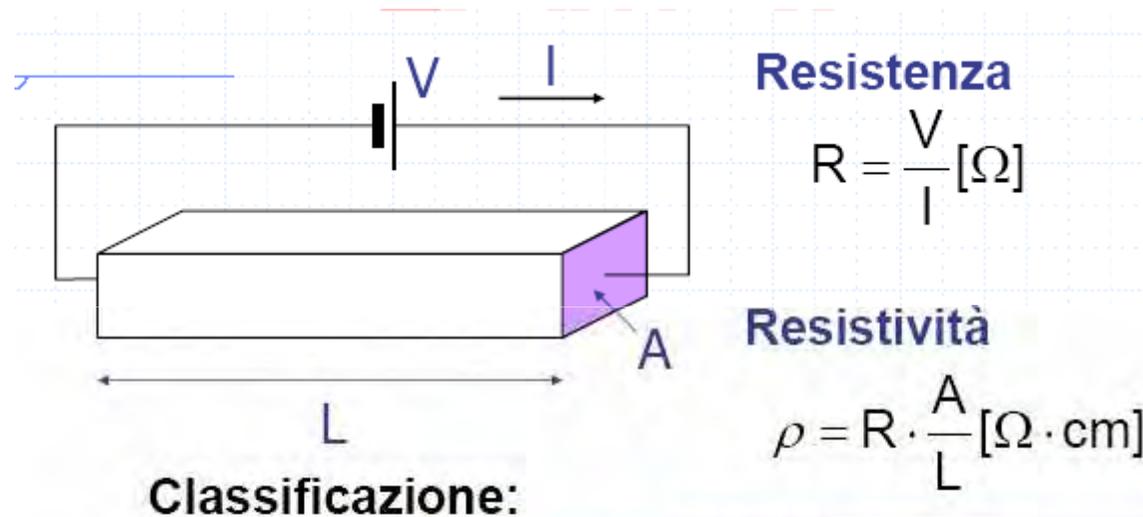
Si chiama corpo nero una cavità tenuta ad una temperatura costante.



# L'effetto fotovoltaico

- **1839**: viene scoperto l'effetto fotovoltaico: Alexandre Becquerel (padre di Henri), scopre che è possibile generare una corrente elettrica in materiali esposti alla luce
- **1883**: La prima cella solare viene costruita da Charles Fritts. Una cella al selenio (semiconduttore) ricoperta da un sottile strato d'oro forma una giunzione la cui efficienza non supera 1%.
- **1946**: Russel Ohl brevetta la moderna cella solare.
- **1954**: Nasce la tecnologia: sperimentando con i semiconduttori ai Laboratori Bell si scopre che il silicio drogato con certe impurezze è molto sensibile alla luce.

# Classificazione dei Materiali



**Classificazione:**

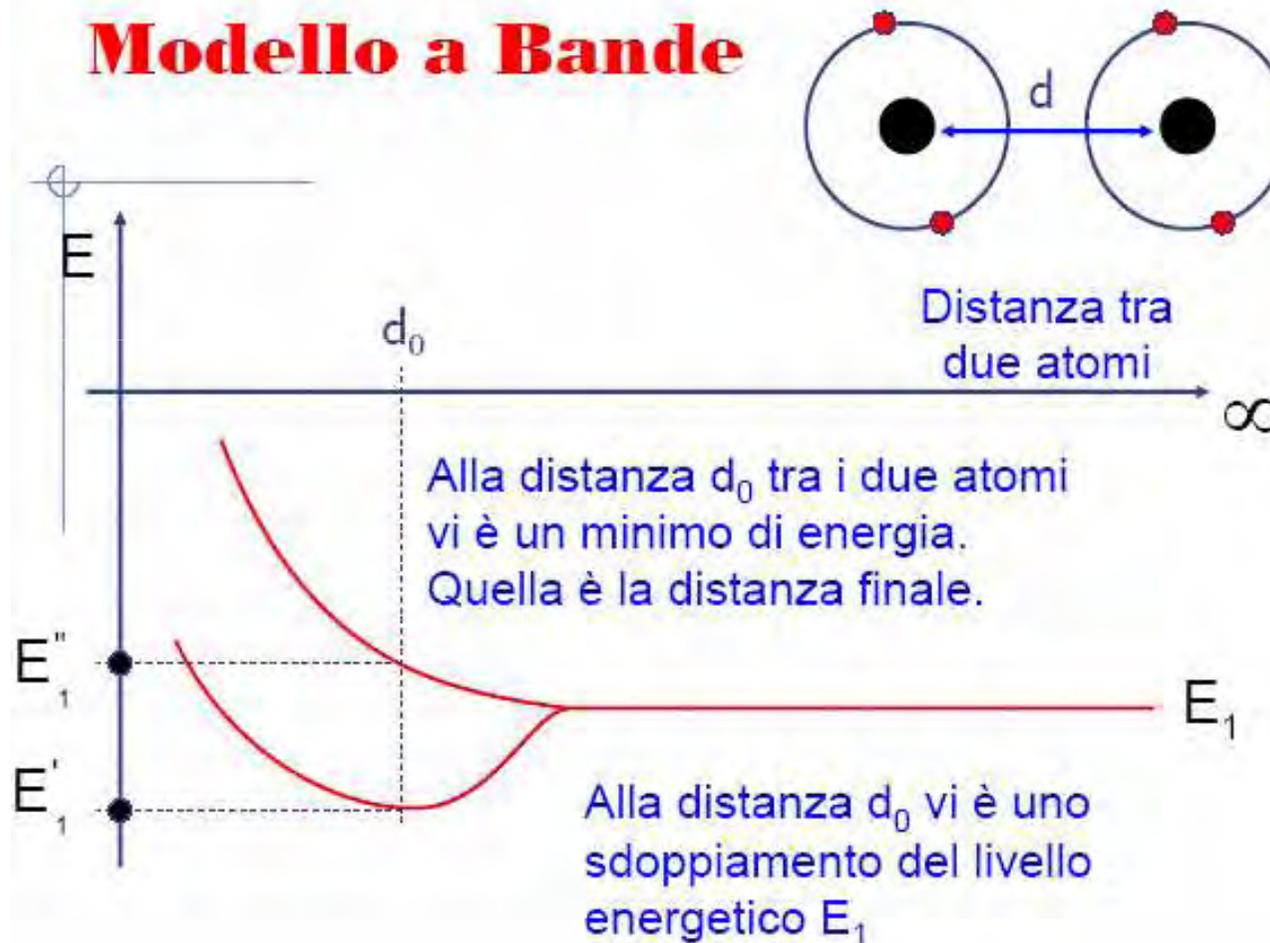
<b>ISOLANTI</b>	$\rho > 10^5 [\Omega \text{cm}]$
<b>SEMICONDUTTORI</b>	$10^{-3} < \rho < 10^5 [\Omega \text{cm}]$
<b>CONDUTTORI</b>	$\rho < 10^{-3} [\Omega \text{cm}]$

# Quali materiali si possono usare

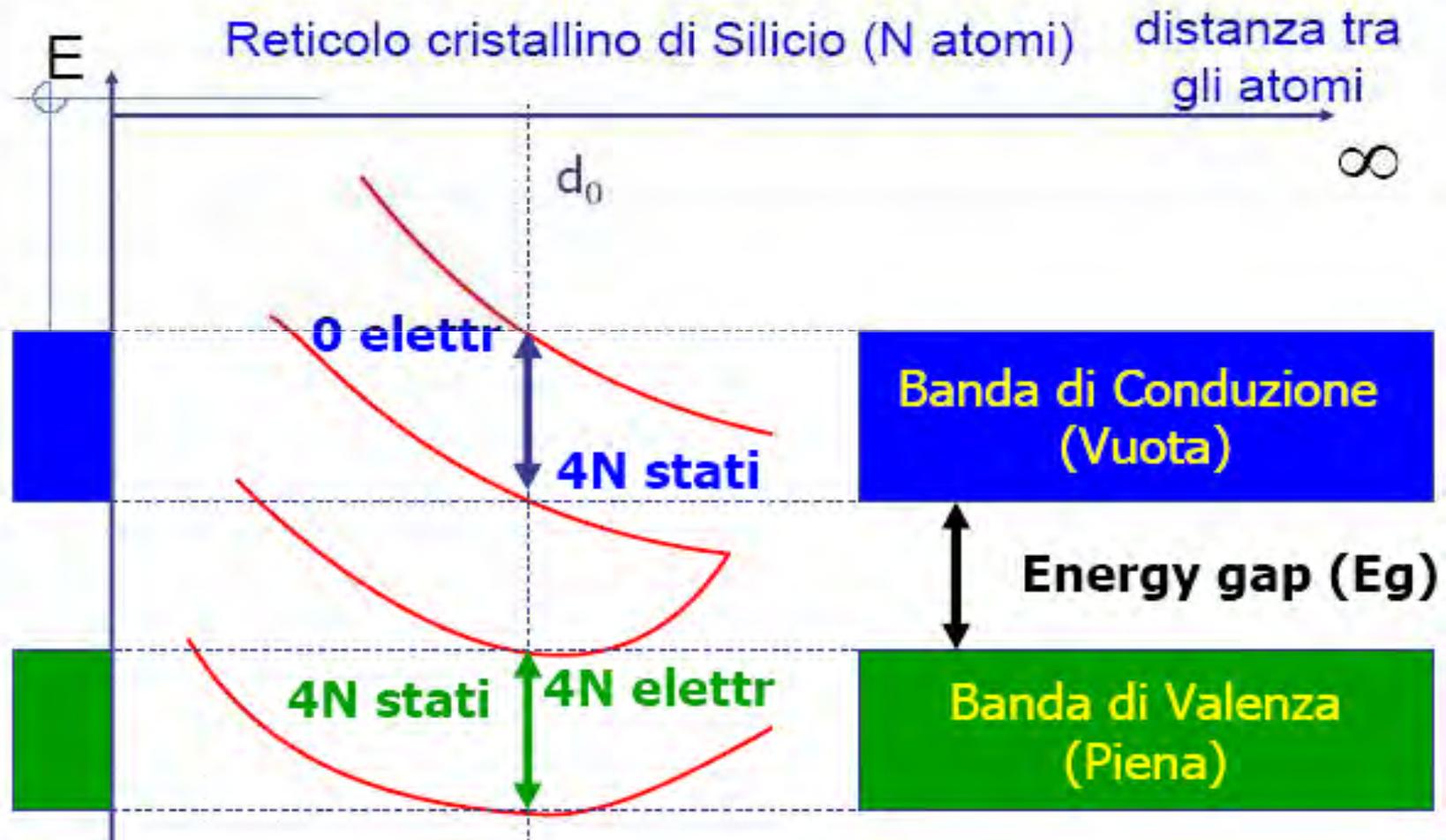
- La conversione fotovoltaica è possibile solo nei **semiconduttori**.
- Nel caso degli **isolanti**, la radiazione incidente non è in grado di staccare un elettrone dall'orbita attorno al nucleo.
- Mentre nei **conduttori**, l'agitazione termica, dovuta alla temperatura ambiente, è sufficiente alla creazione e distruzione di coppie elettrone-lacuna.
- Solo i semiconduttori hanno una **energy-gap** piccola, ma sufficiente a realizzare l'effetto rettificatore necessario al funzionamento di una cella fotovoltaica

# Come si forma la energy-gap?

## Modello a Bande



## Formazione delle Bande nel Silicio (2)



# Rappresentazione schematica delle bande

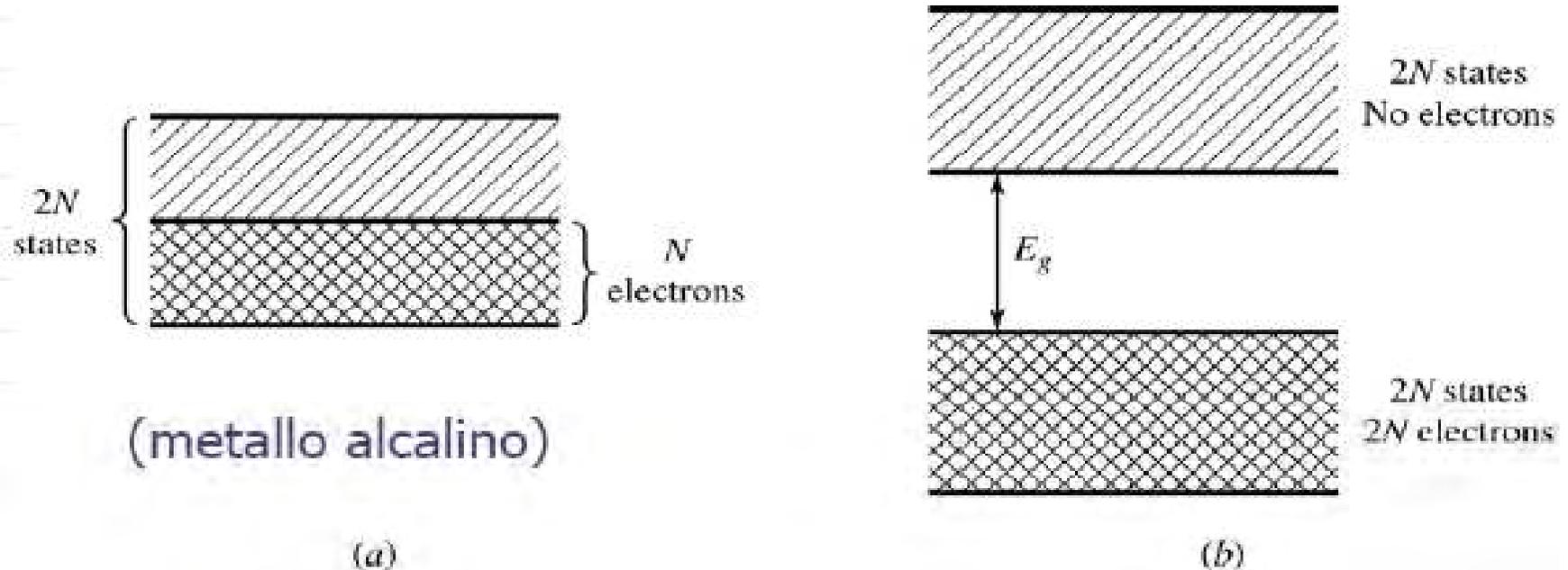
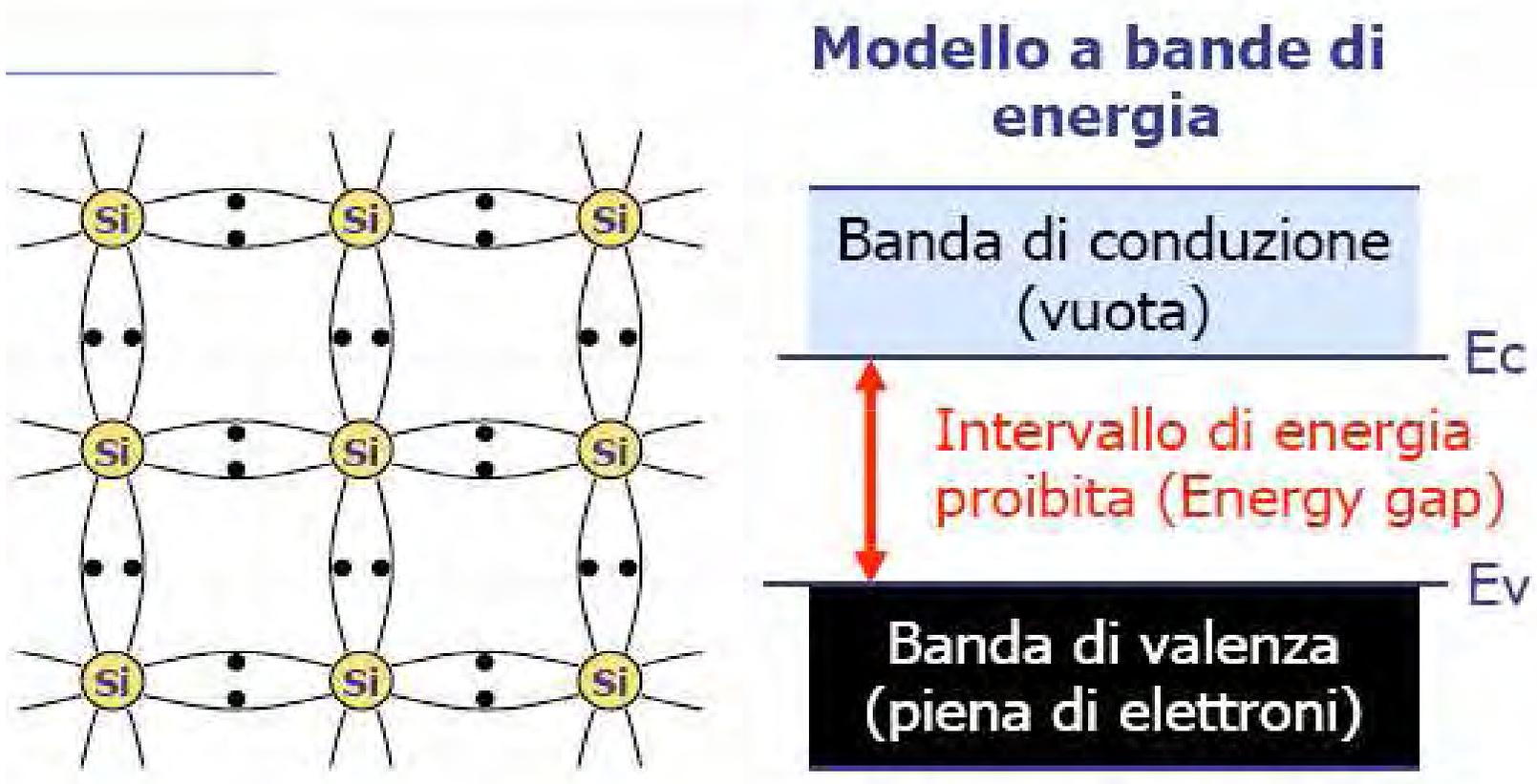


Diagramma a Bande di Energia : (a)  $N$  elettroni riempiono metà dei  $2N$  stati permessi, come può avvenire in un metallo.

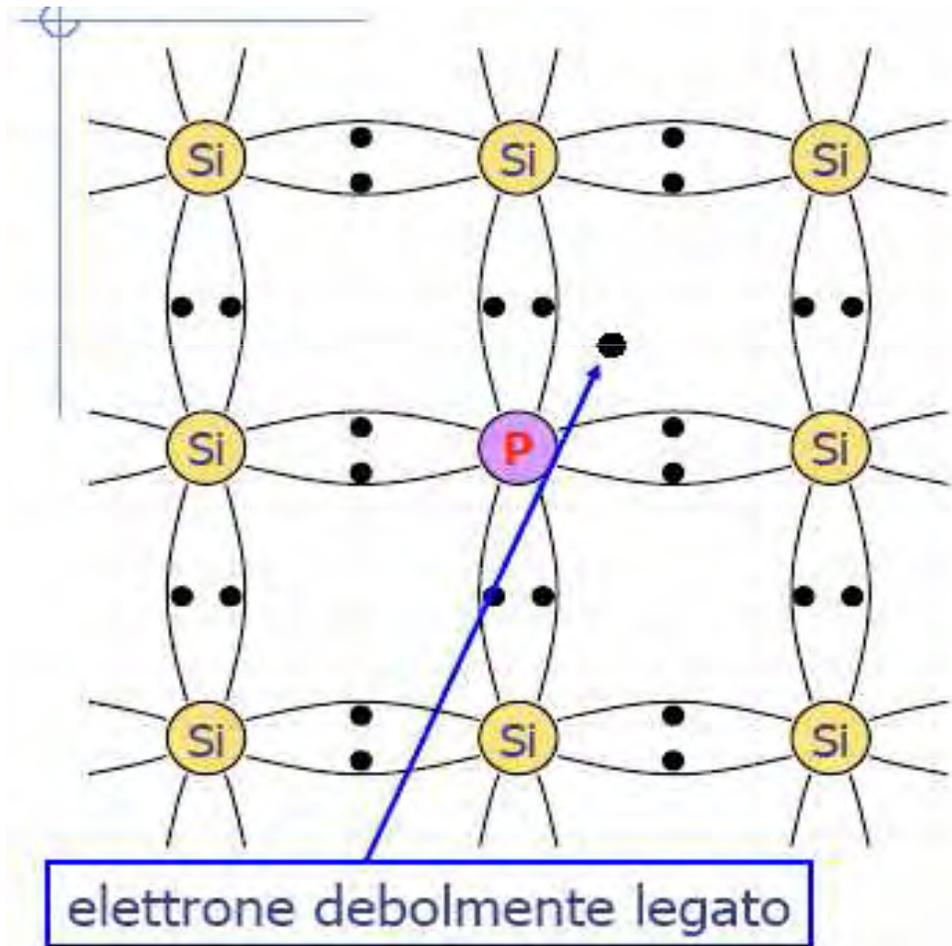
(b) Una energy gap  $E_g$  separa una banda completamente vuota da una banda di  $2N$  stati completamente riempita da  $2N$  elettroni, è rappresentativa di un isolante.

## Modello a bande del Silicio intrinseco



In queste condizioni, applicando una piccola differenza di potenziale, non ci sarà movimento di elettroni in quanto questi sono saldamente vincolati agli atomi!

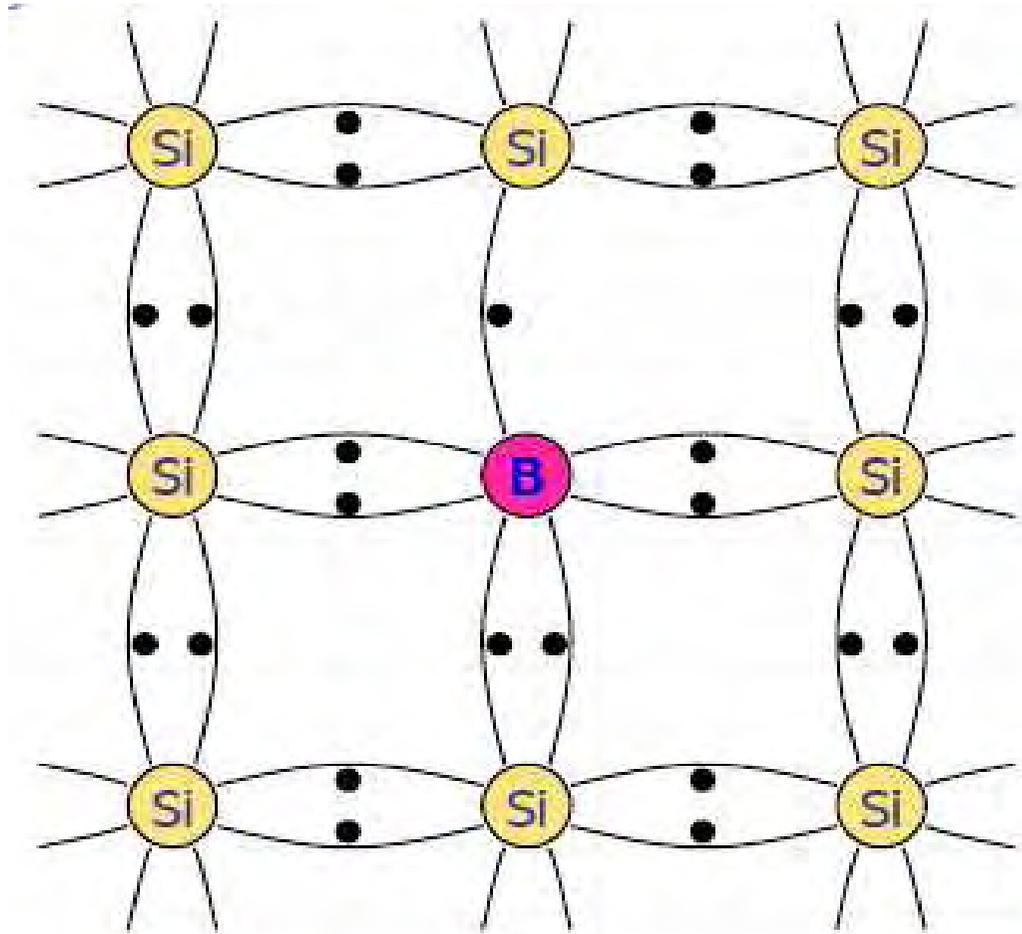
# Silicio drogato n



L'aggiunta di impurezze pentavalenti (P, Sb, As) **introduce elettroni liberi** che non partecipano ai legami covalenti, e aumentano la conduttività del semiconduttore. C'è un eccesso di elettroni, ma non di lacune.

Gli atomi del **V** gruppo sono detti: “**donatori**”

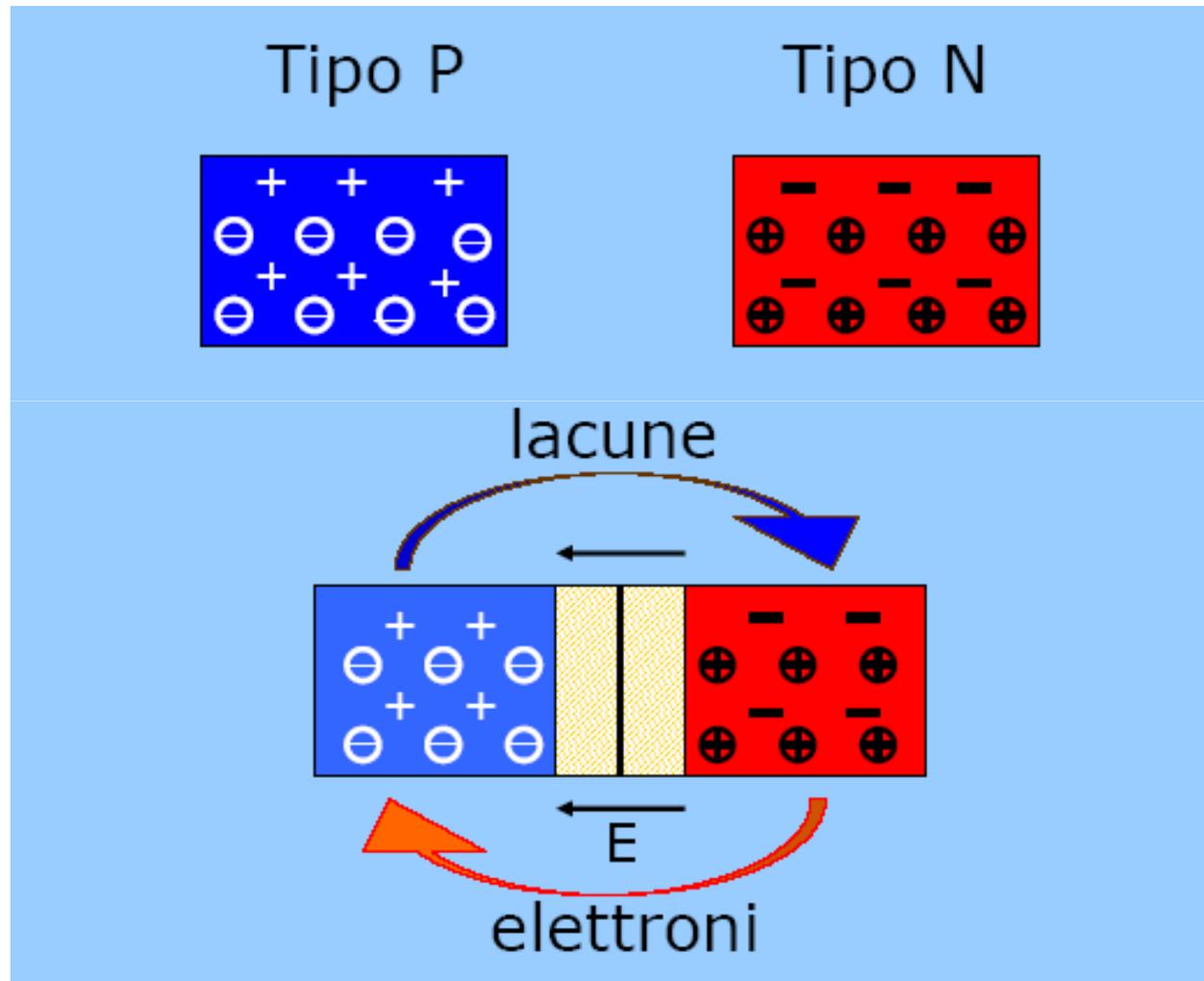
# Silicio drogato p



L'aggiunta di impurezze trivalenti (B, Al, Ga) crea una assenza di elettroni di valenza (formazione di lacune). Anche questo drogaggio aumenta la conduttività del Si.

Gli atomi del III gruppo vengono detti: “accettori”

# Modello della giunzione p-n



# Valori elettronici della giunzione p-n

## Giunzione tipo p - tipo n

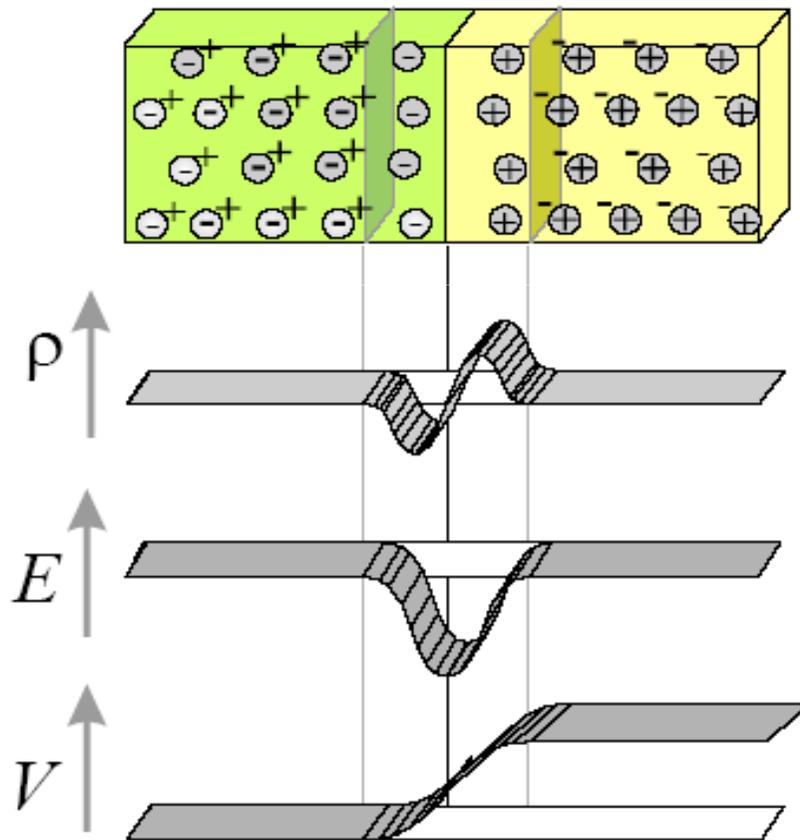


Diagramma schematico di una giunzione p-n, comprendente la densità di carica, l'intensità del campo elettrico e l'andamento della differenza di potenziale

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon}$$

Equazione di Poisson

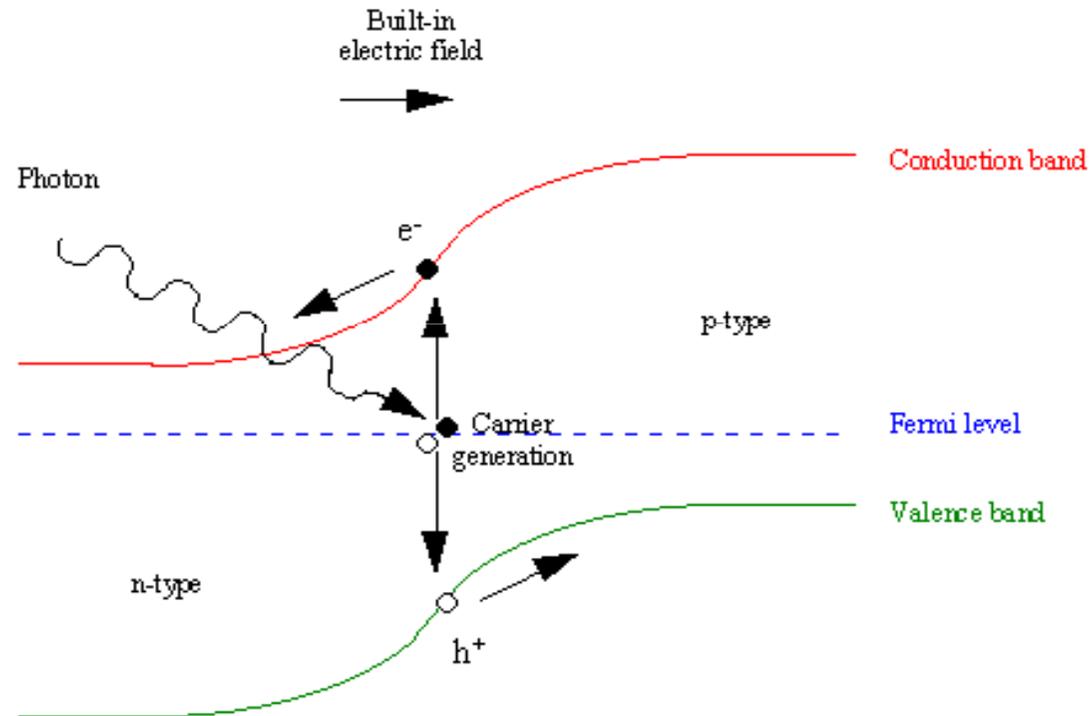
$$E = -\frac{dV}{dx} = \int \frac{\rho}{\epsilon} dx$$

Campo Elettrico

$$V = -\int E dx$$

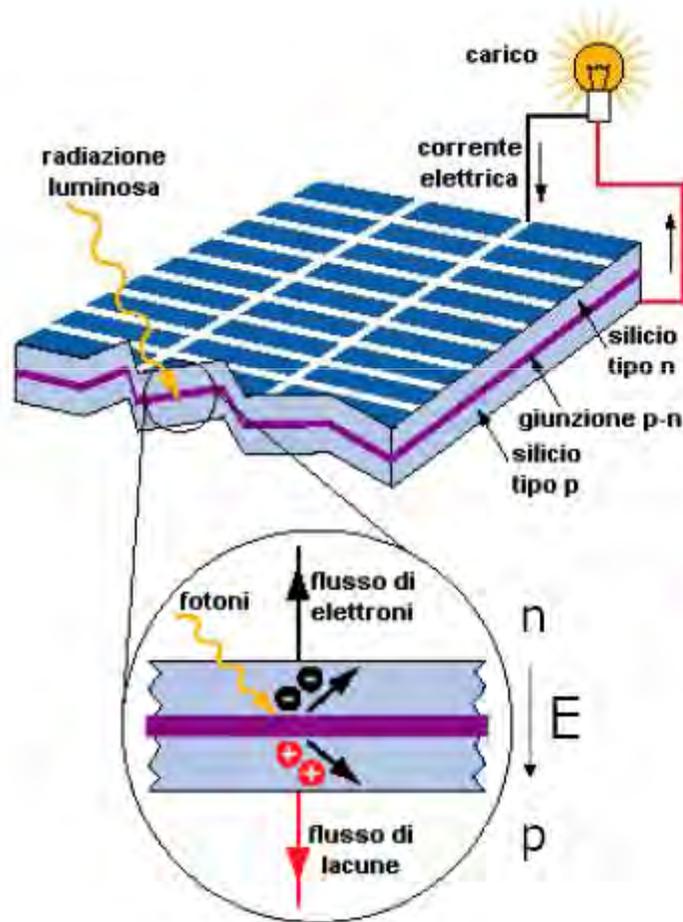
Potenziale

# Illuminando una giunzione p-n



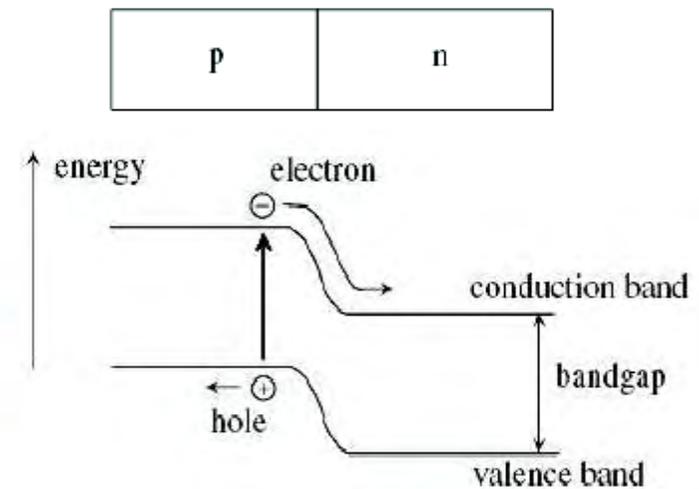
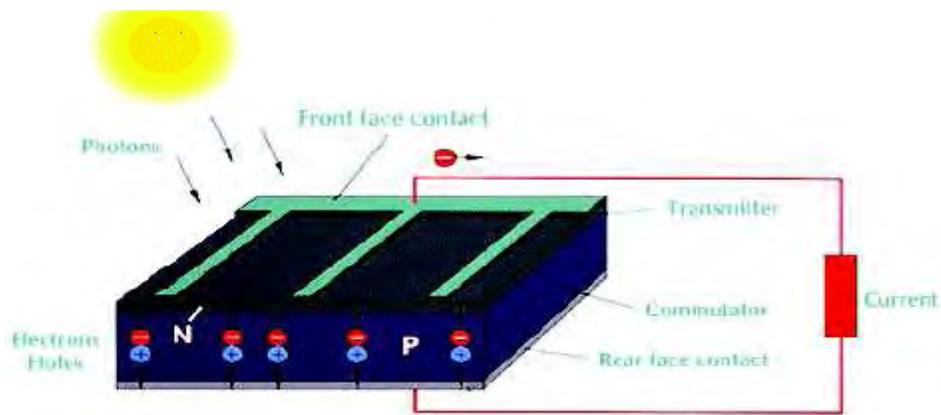
Quando un fotone viene assorbito, si crea una coppia elettrone - lacuna che il campo elettrico proprio provvede a separare, in seguito i portatori sono raccolti ai due elettrodi.

# Conversione fotovoltaica



- Illuminando la giunzione P-N si generano *coppie e-h* nelle zone N e P
- $E$  separa  $e$  da  $h$  in eccesso spingendoli in direzioni opposte  
**alterazione equilibrio**
- Mediante un collegamento esterno si genera un *flusso ordinato di cariche* che ristabilisce l'equilibrio  
**corrente elettrica**

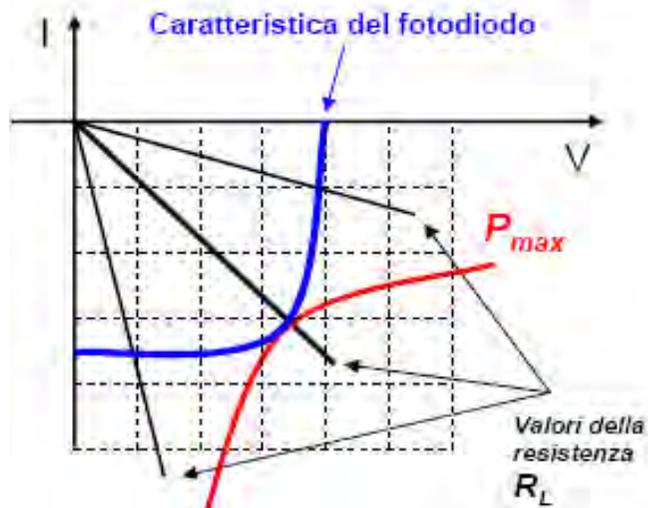
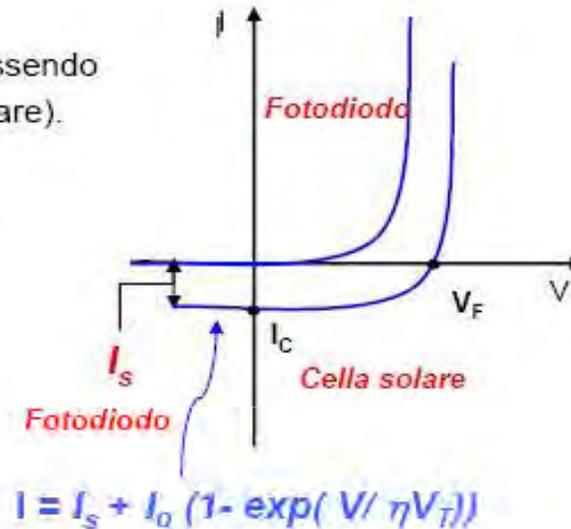
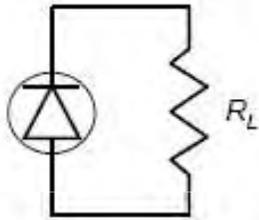
# Modello a bande per la giunzione p-n



# Diodo sotto radiazione solare

## Fotodiodo /Cella solare

Se la giunzione illuminata la si utilizza nel quarto quadrante, essendo negativo il prodotto  $I V$ , si produce energia elettrica (cella solare).



$I_C \Rightarrow$  corrente di cortocircuito. E' proporzionale all'intensità dell'illuminazione

$V_F \Rightarrow$  potenziale fotovoltaico. Corrisponde all'abbassamento del potenziale di contatto dovuto alla creazione delle coppie elettrone-lacuna generate dalla radiazione incidente.

$$V_{\max} = \eta V_T \ln \left( 1 + \frac{I_s}{I_0} \right)$$

nel silicio  
 $V_F \cong 0.5 \div 0.6$

# Energia di attivazione FV

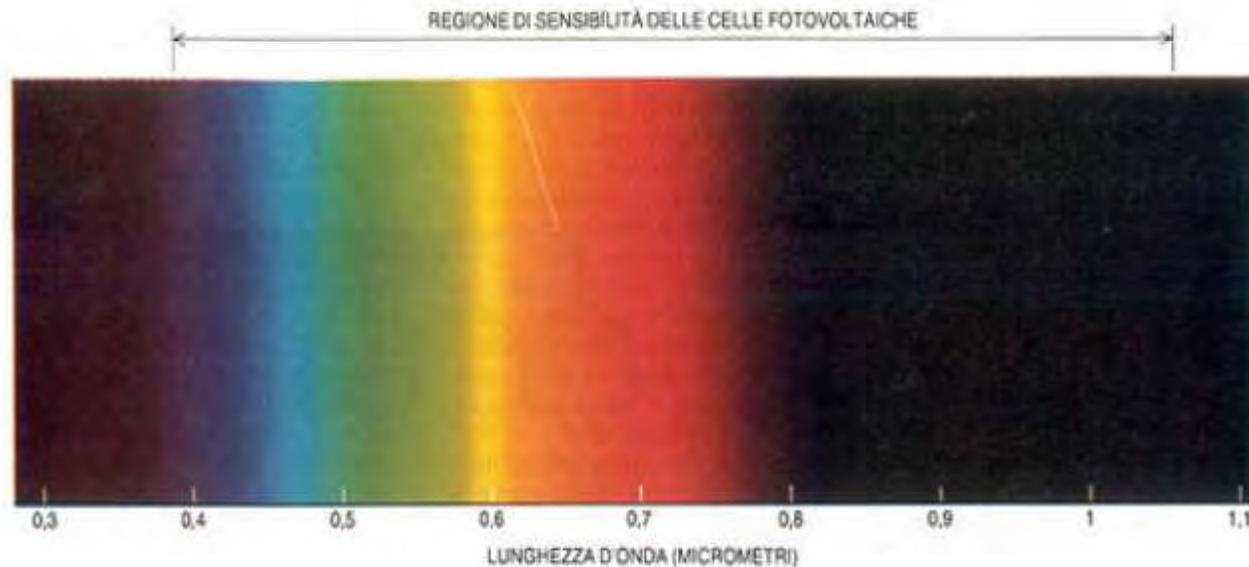
- Non tutta la radiazione luminosa che colpisce la cella fotovoltaica è in grado di generare una coppia  $e^- - h^+$
- I fotoni incidenti devono avere una certa energia, maggiore dell' **energia di banda**
- Essa dipende dai vari materiali  
(per il Silicio  $E = 1.1 \text{ eV}$ )

---

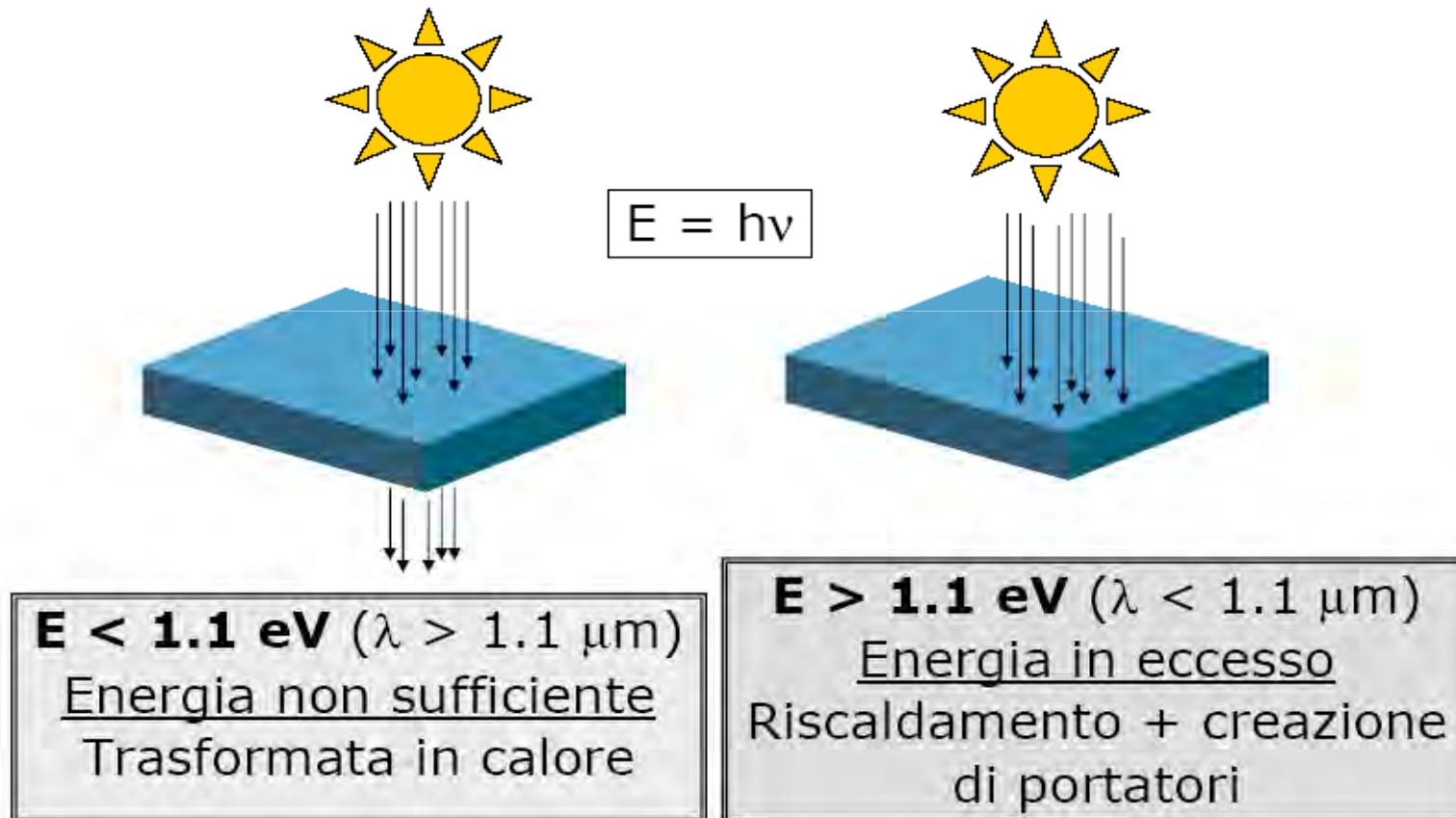
1 eV è l'energia acquistata da un elettrone quando passa attraverso una d.d.p. di 1 Volt

# Sensibilità delle celle fotovoltaiche

- Di tutti i fotoni provenienti dal sole vengono sfruttati quelli con  $E > 1.1 \text{ eV}$ , ovvero con  $\lambda < 1.1 \mu\text{m}$



# Gli infrarossi

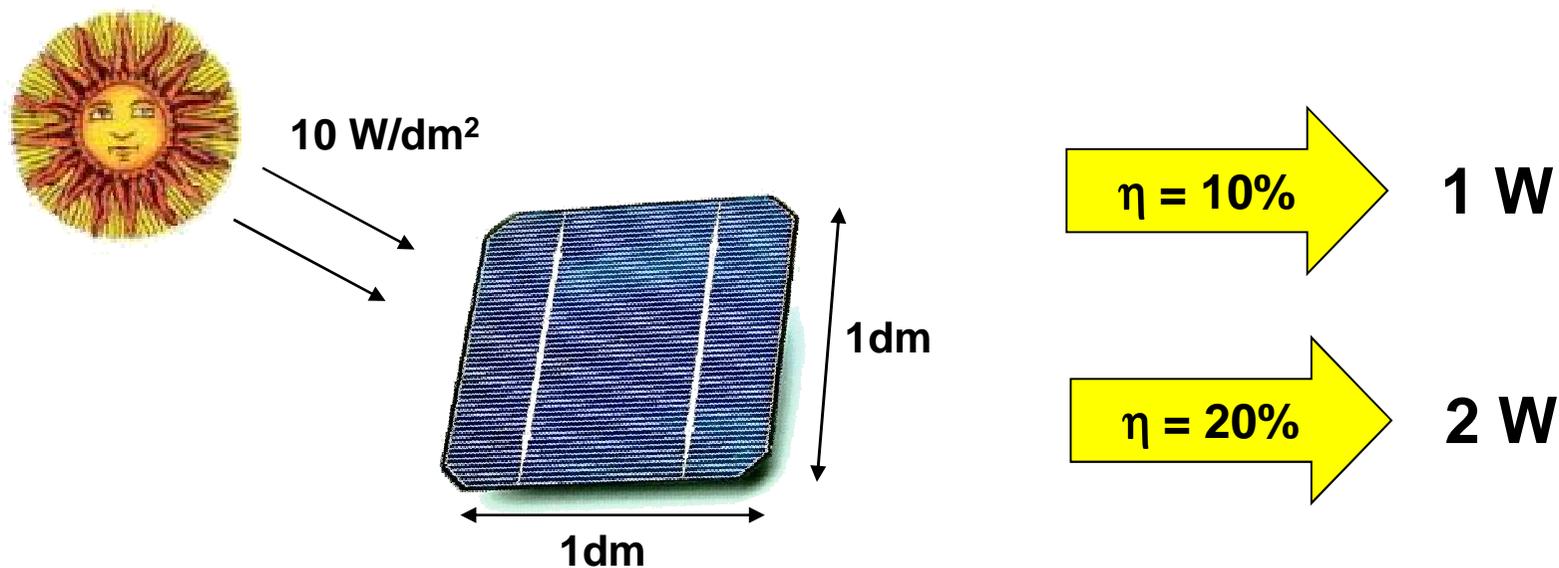


# Efficienza

Il parametro più importanti di una cella fotovoltaica è l'efficienza definita come

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

Esempio:



E' dunque importante massimizzare l'efficienza

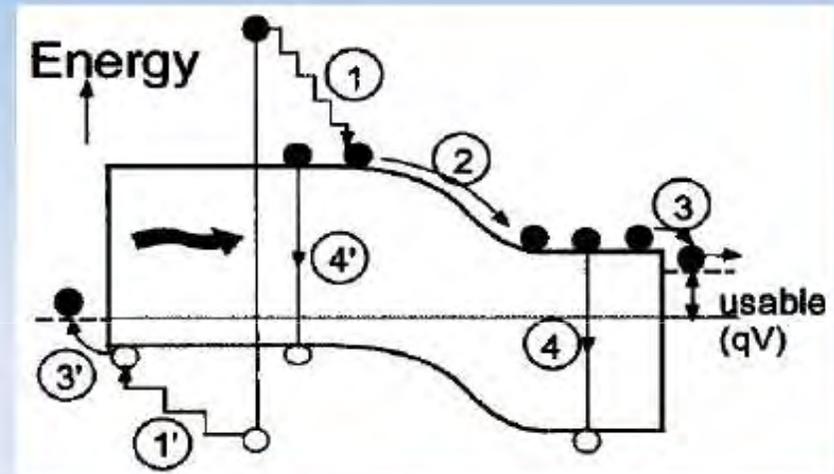
# Efficienza delle celle fotovoltaiche

Il limite termodinamico dell'efficienza è molto alto  $\eta_{th} = 93\%$

$\eta/\eta_{th}$  in a realistic single junction cell

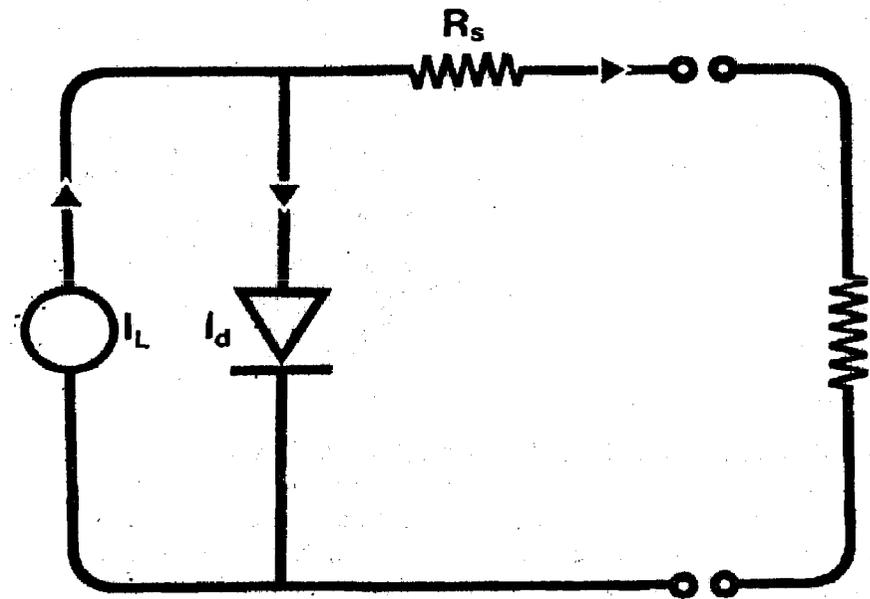
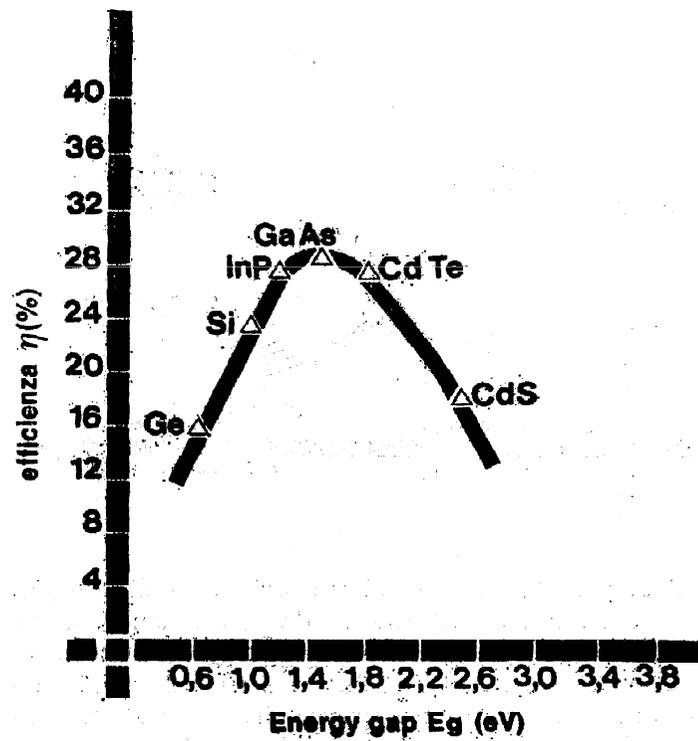


- -4% surface covered
- -2% surface reflect.
- -1% surface absorpt.
- -18.8%  $h\nu < E_g$
- -29.2%  $h\nu > E_g$
- -4.5%  $\eta_Q = 0.9$
- -19.2%  $E_g > qV_{oc}$
- -4.7%  $ff = 0.78$
- 16.6% residual  $\eta/\eta_{th}$



- (1) Thermalization for couples with  $h\nu > E_g$
- (2) Diffusion
- (3) Contact losses
- (4) Recombination

# PARAMETRI DELLE CELLE SOLARI



$$I = I_0 \left( e^{\frac{qv}{KT}} - 1 \right)$$

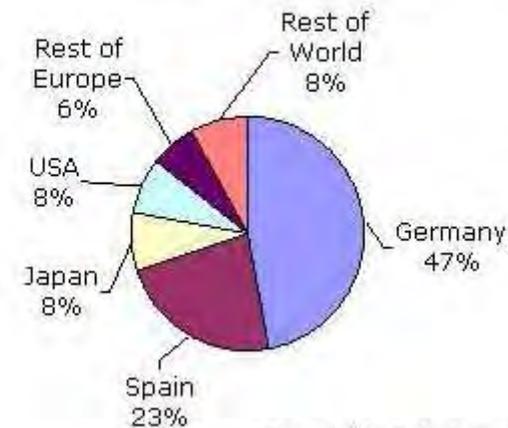
# Mercato Mondiale Fotovoltaico

Prima generazione: Celle solari di silicio cristallino Efficienza: 15%  
Seconda generazione: Celle solari a film

$\alpha$ -Si 6.4%  
CdTe 8-9%  
CIGS 10%  
Thin Film Si 12.2%

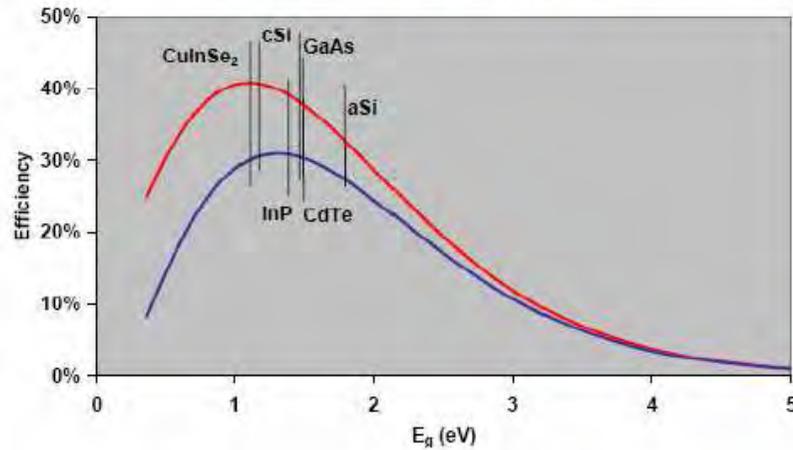


World Photovoltaic Market in 2007  
2826 Megawatts



Copyright: Solarbuzz LLC

## Shockley-Queisser ideal efficiency limits



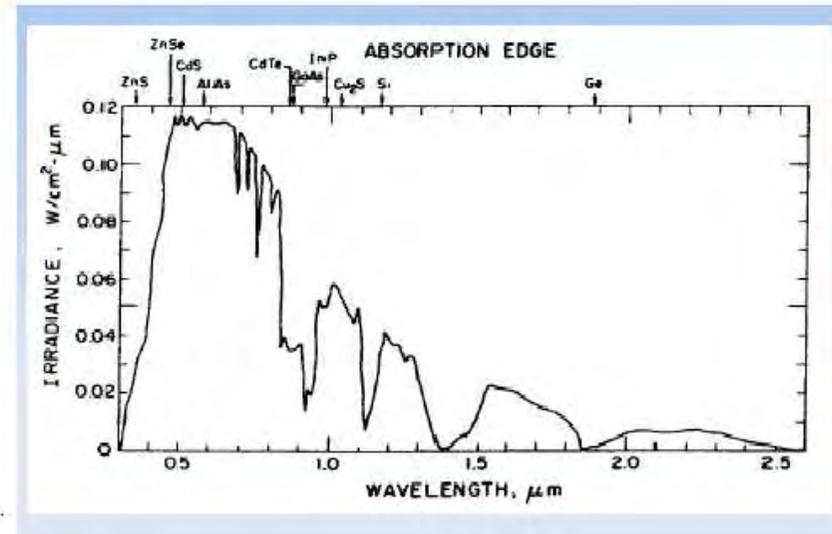
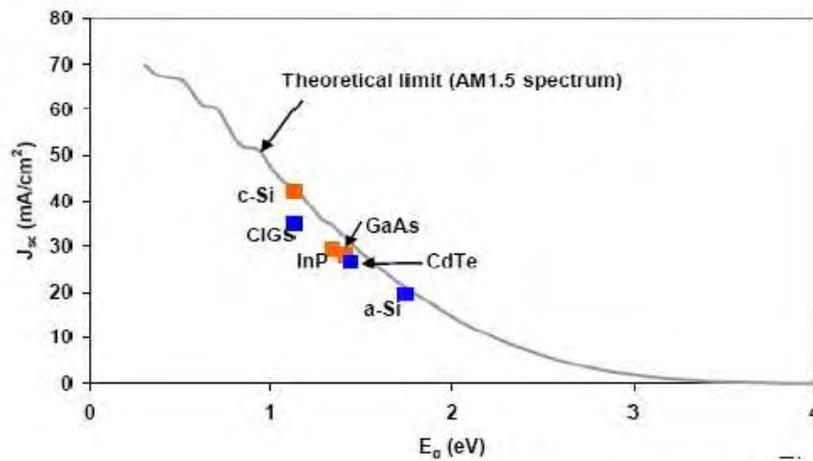
Limite Shockley-Quasser  
(limite singolo materiale)

Efficiency: **30%**

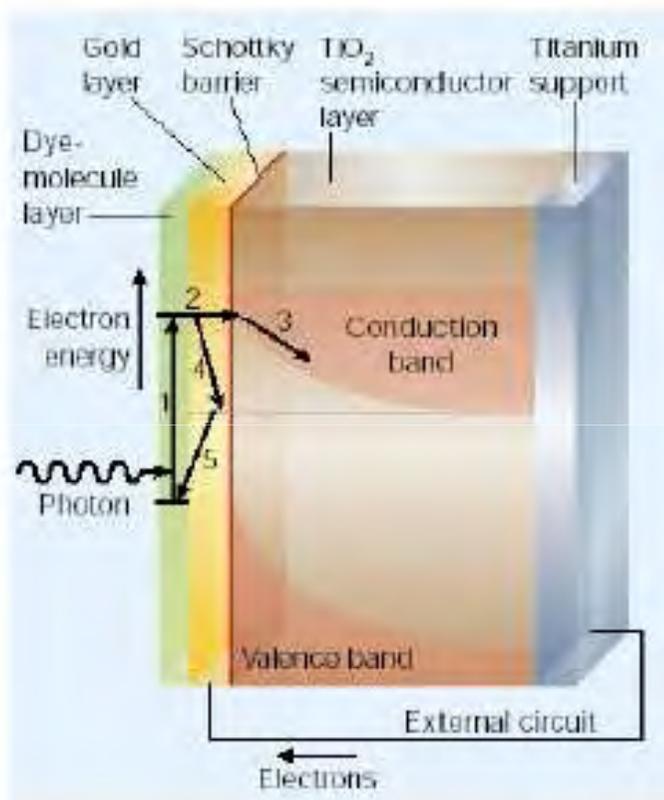
**Record Efficienza 24.7%**

**Green Group**

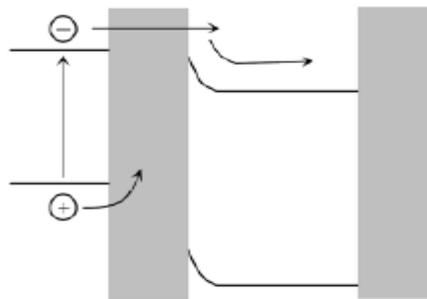
## The photogenerated current



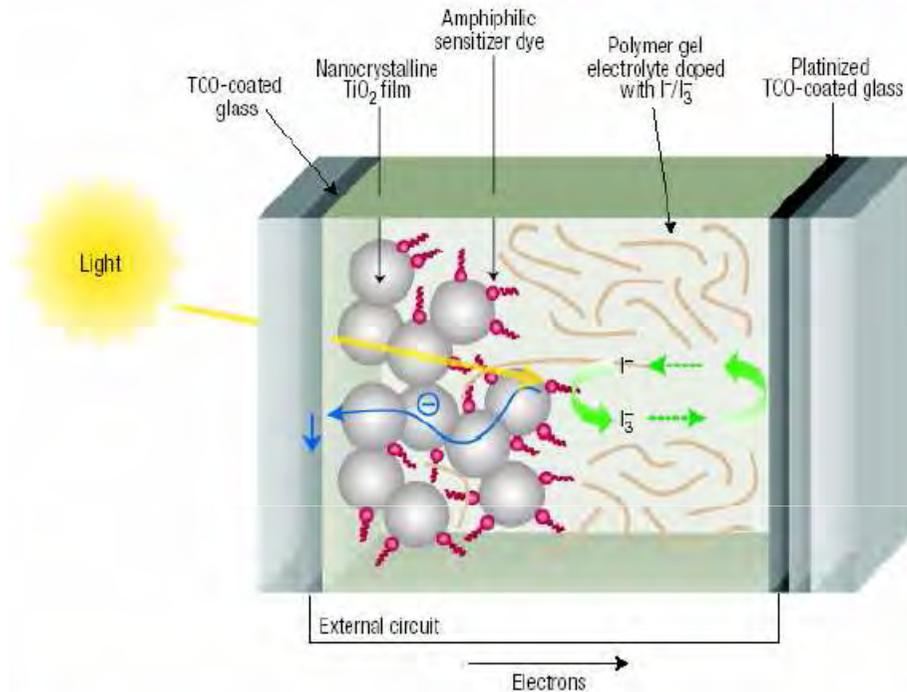
## Celle solari a stato solido con dye



I fotoni che colpiscono lo strato di molecole dye sono eccitati (1) e si iniettano nello strato di oro (2). Dopo aver attraversato lo strato di oro superando la barriera di Schottky vengono a trovarsi nella banda di conduzione del  $\text{TiO}_2$  (3). Quegli elettroni che non riescono ad attraversare la barriera di Schottky termalizzano (4). Un vantaggio di questo dispositivo è che gli elettroni del dye fotoeccitati sono costantemente riforniti dallo strato di oro (5)



## Celle solari di Grätzel con dye



Le due funzioni di assorbimento della luce e del trasporto delle cariche sono separate. La luce è assorbita da un sensizzatore (dye) ancorato alla superficie di un semiconduttore a larga banda (nanoparticelle di TiO<sub>2</sub>). La separazione delle cariche avviene all'interfaccia attraverso l'iniezione dell'elettrone fotoindotto dal dye nella banda di conduzione del semiconduttore. Le cariche poi sono trasportate al collettore.

**First Generation:** *Cristallo Singolo, Giunzione p-n a singolo strato*

**Second Generation:** *Celle solari a eterogiunzione*

*Celle solari a giunzione multipla*

**Third generation:** *Celle solari a polimeri*

*Celle solari basate su nanoparticelle:*

*Celle solari a conversione up-down*

*Celle solari a bande diverse*

*Celle solari tandem*

*Celle solari a effetto plasmonico*

*Celle solari sensitizzate con dye:*

*Celle solari di Grätzel*

*Celle solari di McFarland-Tang*

**I processi di fabbricazione delle celle “convenzionali” sono complessi e costosi.**

**Il costo per l’istallazione di una fabbrica di produzione di celle fotovoltaiche è molto elevato**

**È possibile realizzare celle fotovoltaiche riducendo sia i costi dei materiali che quelli di realizzazione ?**

**Questo è possibile ma occorre ripensare tutto il processo, introdurre nuovi materiali e nuove tecniche di realizzazione**

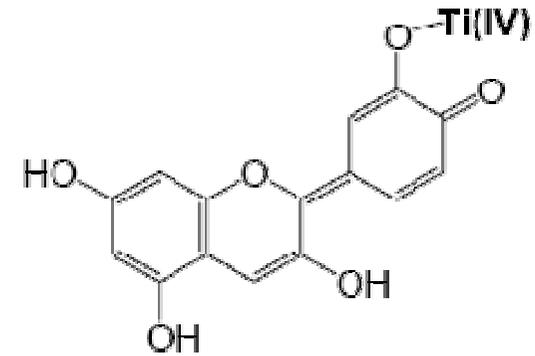


**CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE**

Sono basate su materiali organici in grado di comportarsi come conduttori o semiconduttori e in grado di fotogenerare se illuminati

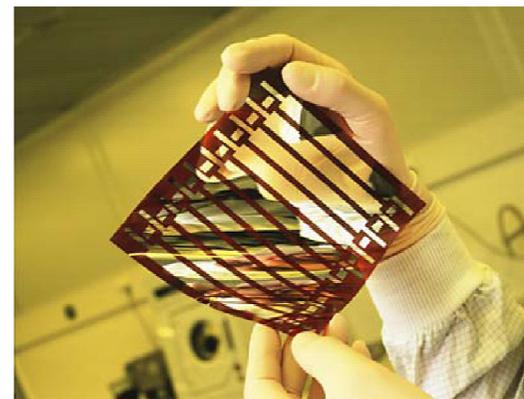
### Vantaggi

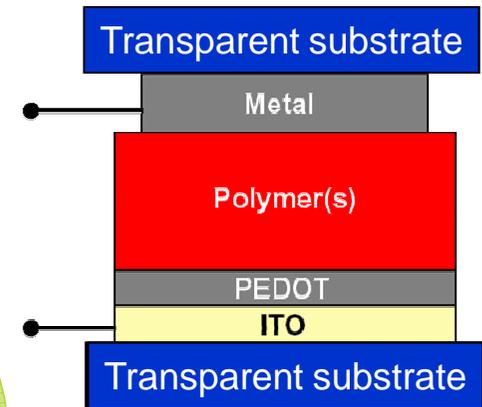
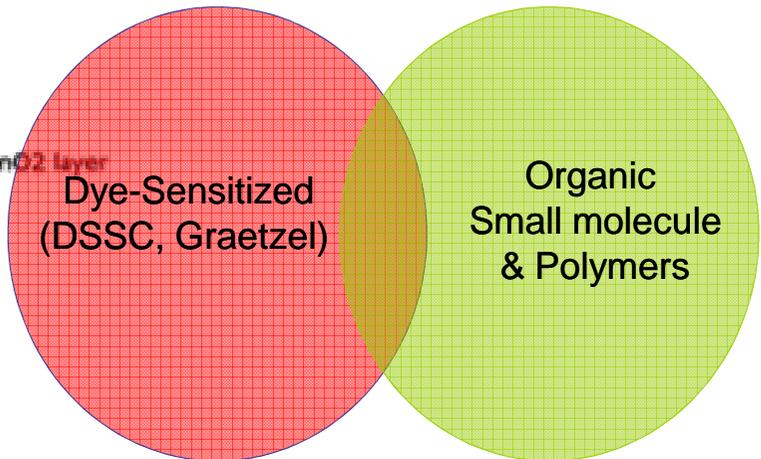
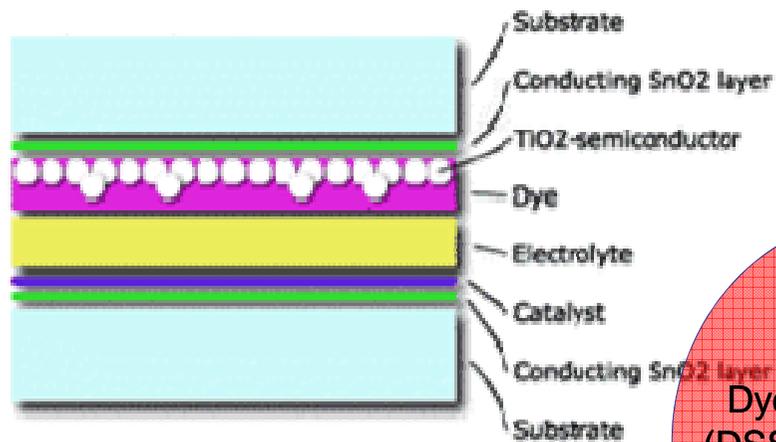
- + Basso costo dei materiali.
- + Possibilità di realizzare dispositivi flessibili.
- + Basso peso
- + Elevato coefficiente di assorbimento dei materiali
- + Facilità di ottimizzazione chimica
- + processi di realizzazione semplice



### Svantaggi

- Tecnologia poco matura
- Basse efficienze rispetto alle celle solari inorganiche.
- Tempi di vita, degradazione ed incapsulamento.



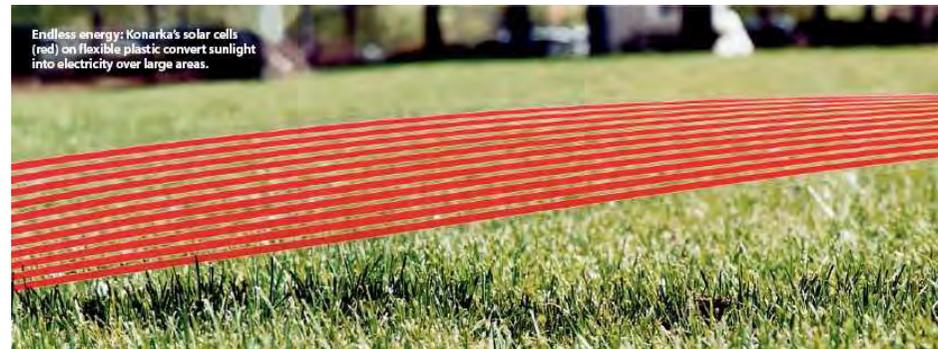


Light

Tipo	Efficienza massima (per celle in laboratorio)	Stabilità	Situazione
Dye Sensitized (Graetzel)	~ 10-11%	Laboratorio + esterno	R&D univers. e industriale
Celle solari organiche	~ 4%	Laboratorio	Ricerca e sviluppo universitaria



DSSC Façade System  
at the CSIRO Energy Centre  
Newcastle, Australia

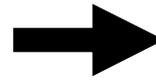


## Optoelettronica convenzionale

Metodi dell'Industria a  
semiconduttore  
convenzionale

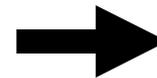
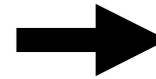


- Alte temperature, drogaggio e processi sotto vuoto

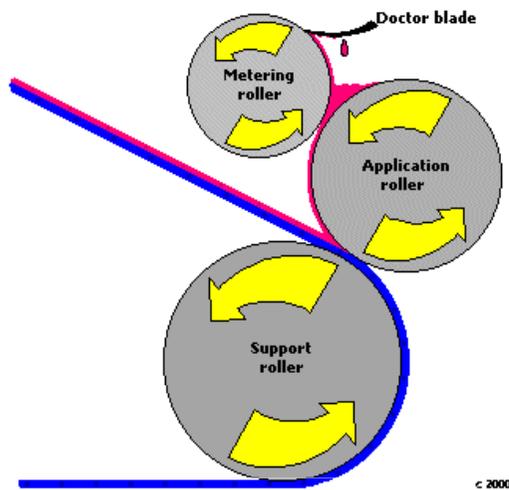


## Optoelettronica organica

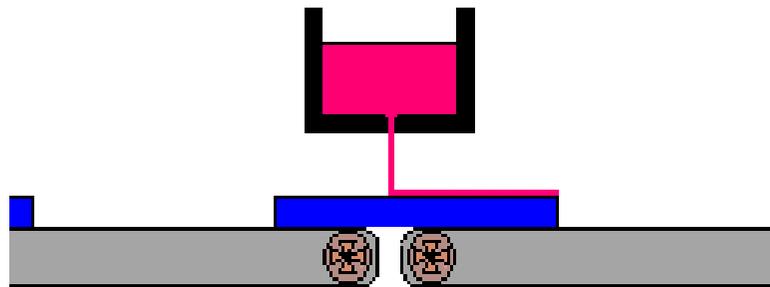
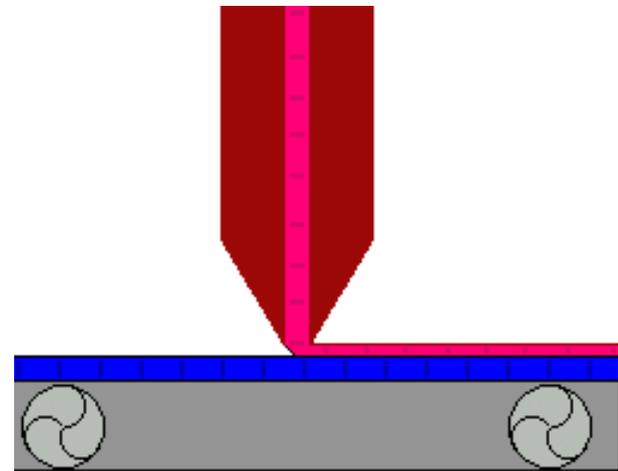
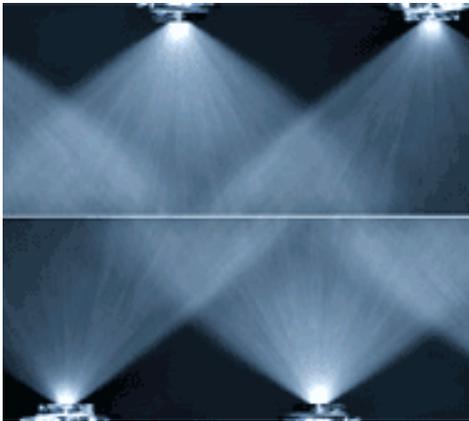
Metodi di stampa



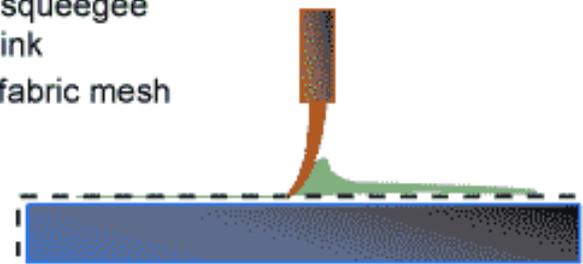
- Deposizione in soluzione liquida ad alta velocità e a basse temperature.



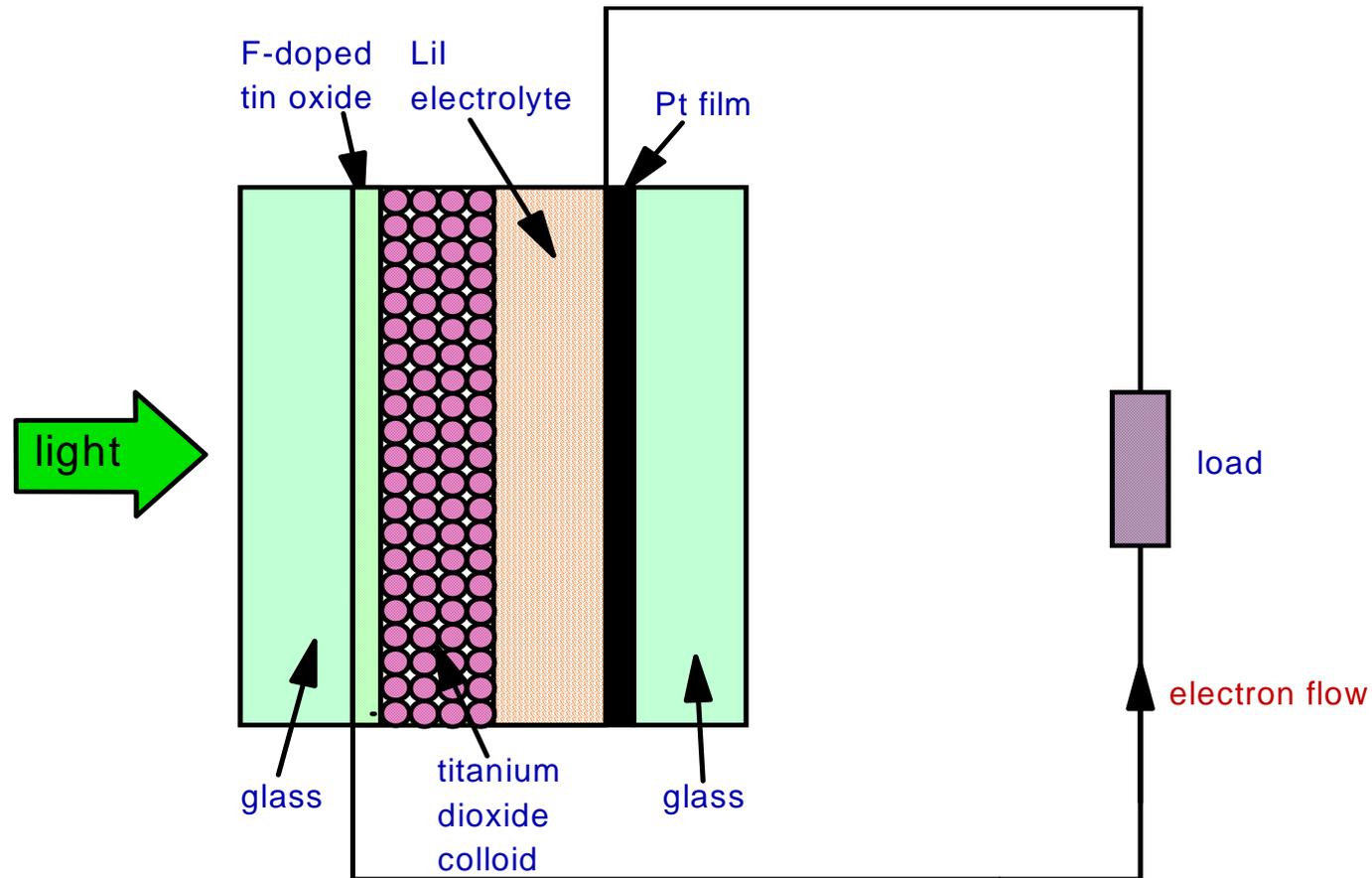
© 2000



- compact disc
- squeegee
- ink
- - fabric mesh



# FUNZIONAMENTO DELLE CELLE DSC

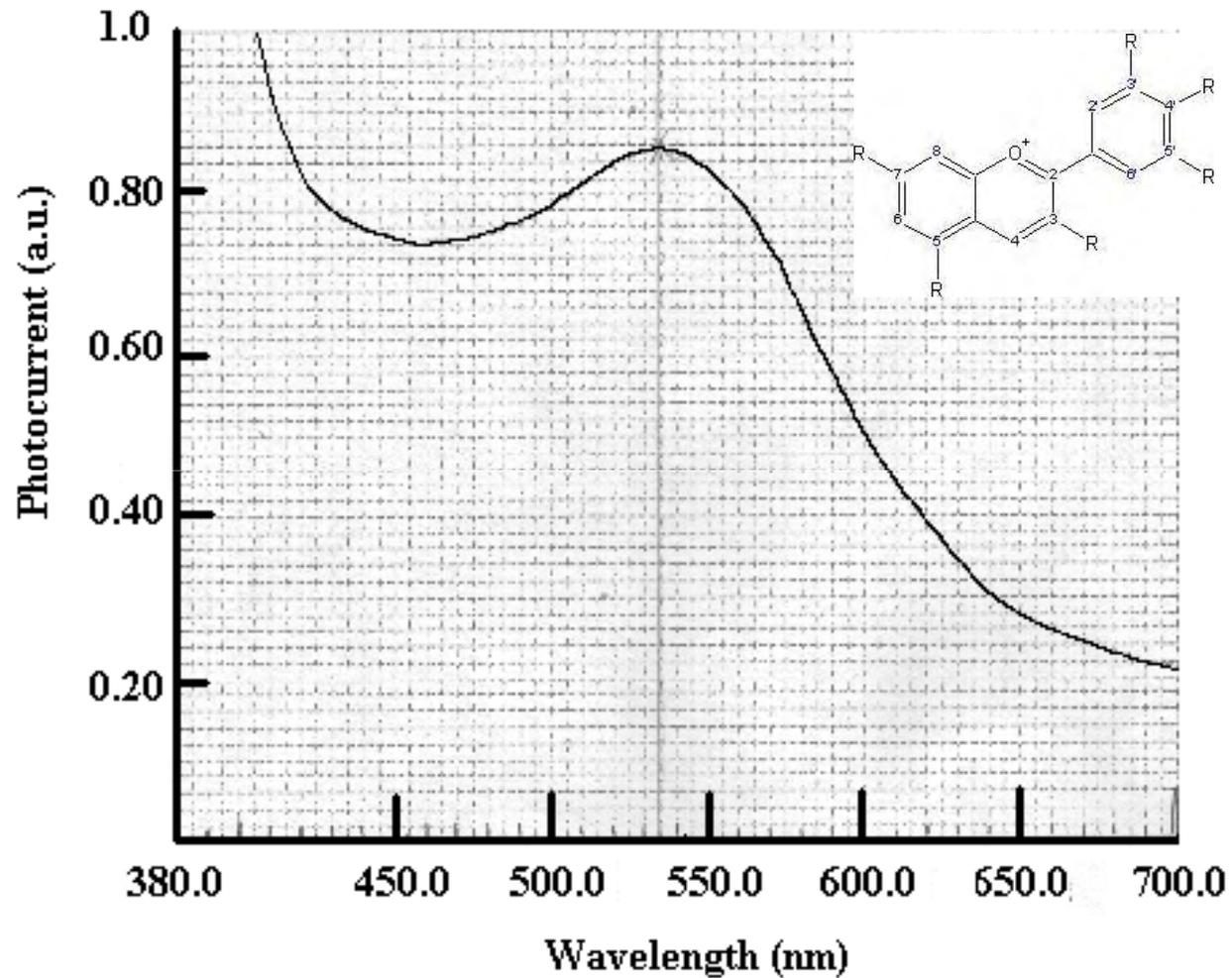


**Le caratteristiche di una cella DSC sono:**

- **Il passaggio dei portatori da uno strato all'altro avviene per iniezione di carica;**
- **Costo relativamente basso ed efficienza poco inferiore alle celle al silicio;**

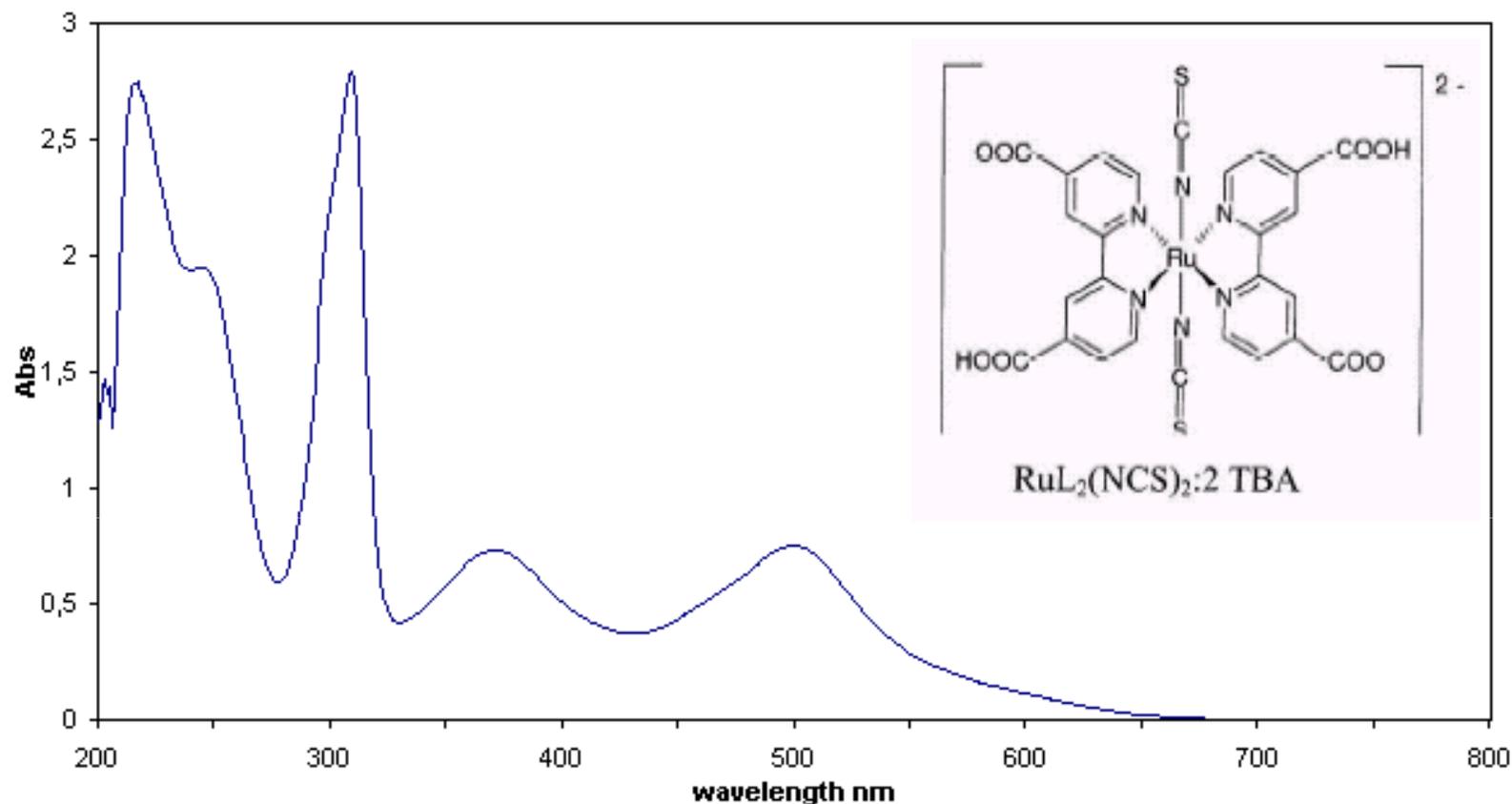


# DYE A BASE DI ANTOCIANINE



Picco a 535nm

# DYE A BASE DI RUTENIO



cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-  
ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium  
**Ruthenium 535 bis-TBA o N-719.**

# CELLE SOLARI :ELETTROLITA

0,5M di  $KI(s)$  0,05M di  $I_2(s)$   
in alcool glicolico

Dye + light  $\rightarrow$  Dye\*;

Dye\* +  $TiO_2 \rightarrow e^- (TiO_2) +$  Dye ossidata;

Dye ossidata +  $(3/2)I^- \rightarrow$  Dye +  $(1/2)I_3^-$ ;

$(1/2)I_3^- + e^-$  (controlettrodo)  $\rightarrow (3/2)I^-$ ;

Dovrebbe sopportare  $10^8$  cicli  
per 20 anni di durata



0.1 M LiI, 0.3 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodine,  
0.05 M  $I_2$ , and 0.5 M *tert*-butylpyridine in 3-methoxypropionitrile

# COSTRUZIONE

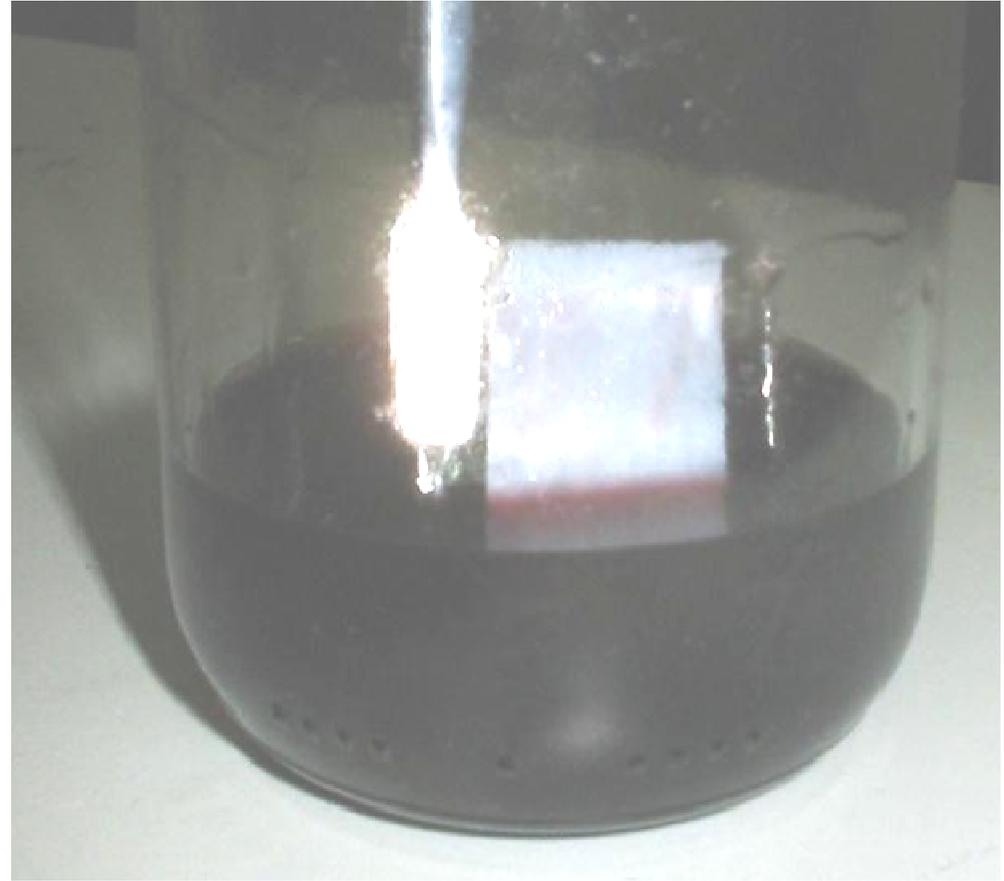
Deposizione di  
uno strato di 15 micron  
di  $\text{TiO}_2$

Nanoporoso

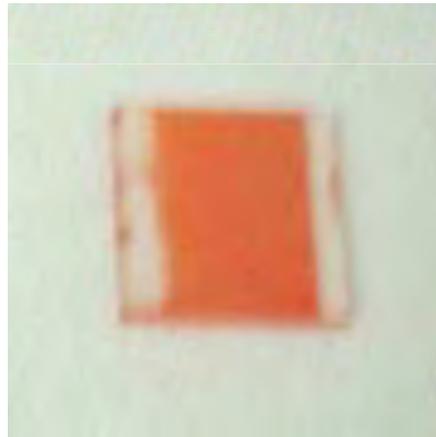
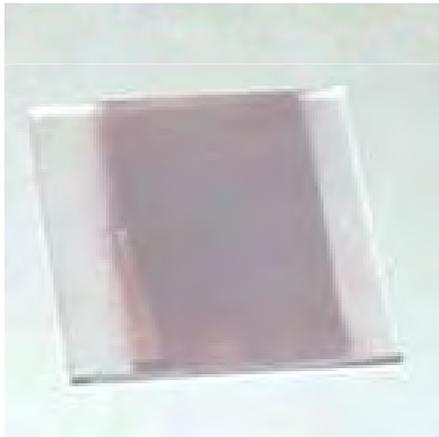
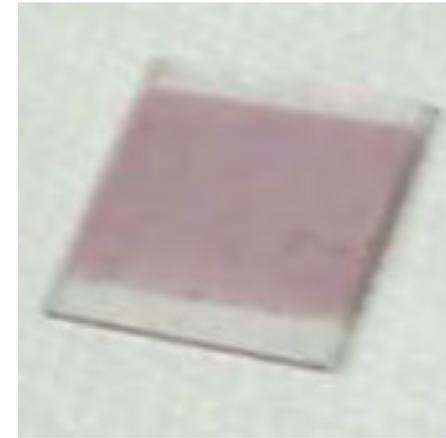
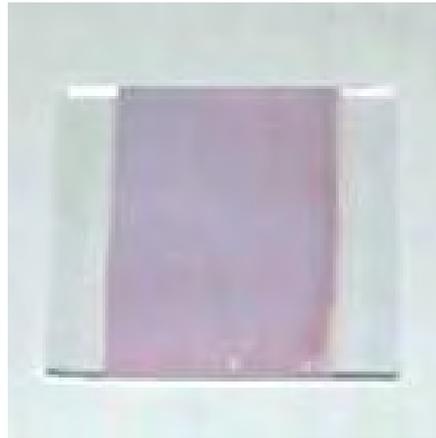
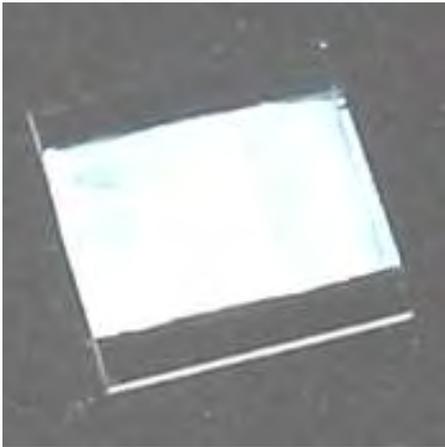
Calcinazione in forno  
A  $450^\circ\text{C}$



# COSTRUZIONE -DYE

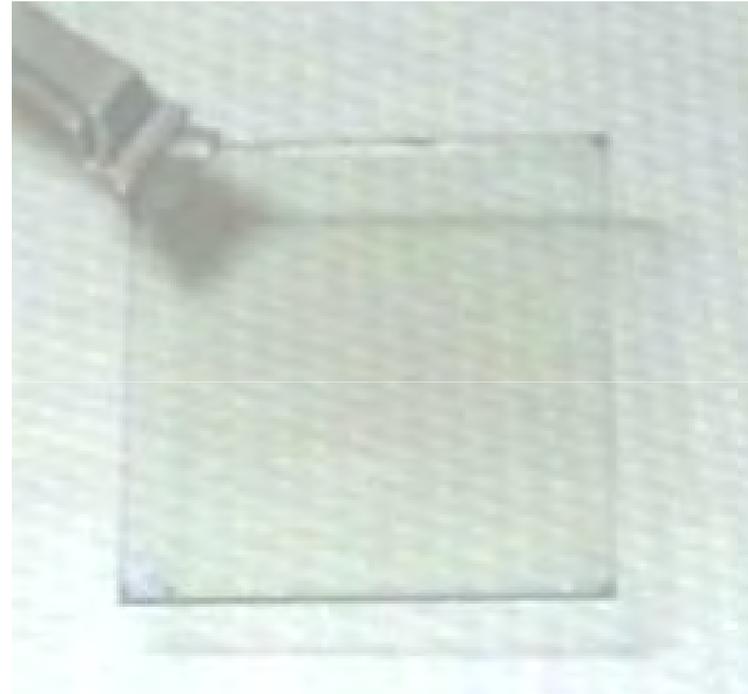


# COSTRUZIONE- DYE



Vetrini TCO con  $\text{TiO}_2$  non impregnato (a), impregnato nell'Antocianina derivata dal mirtillo (b), nel Rutenio 535 bis-TBA (c), nell'Antocianina derivata dalle more (d), nell'MEH-PPV (e), nell'Antocianina derivata dalle bacche di sambuco (f)

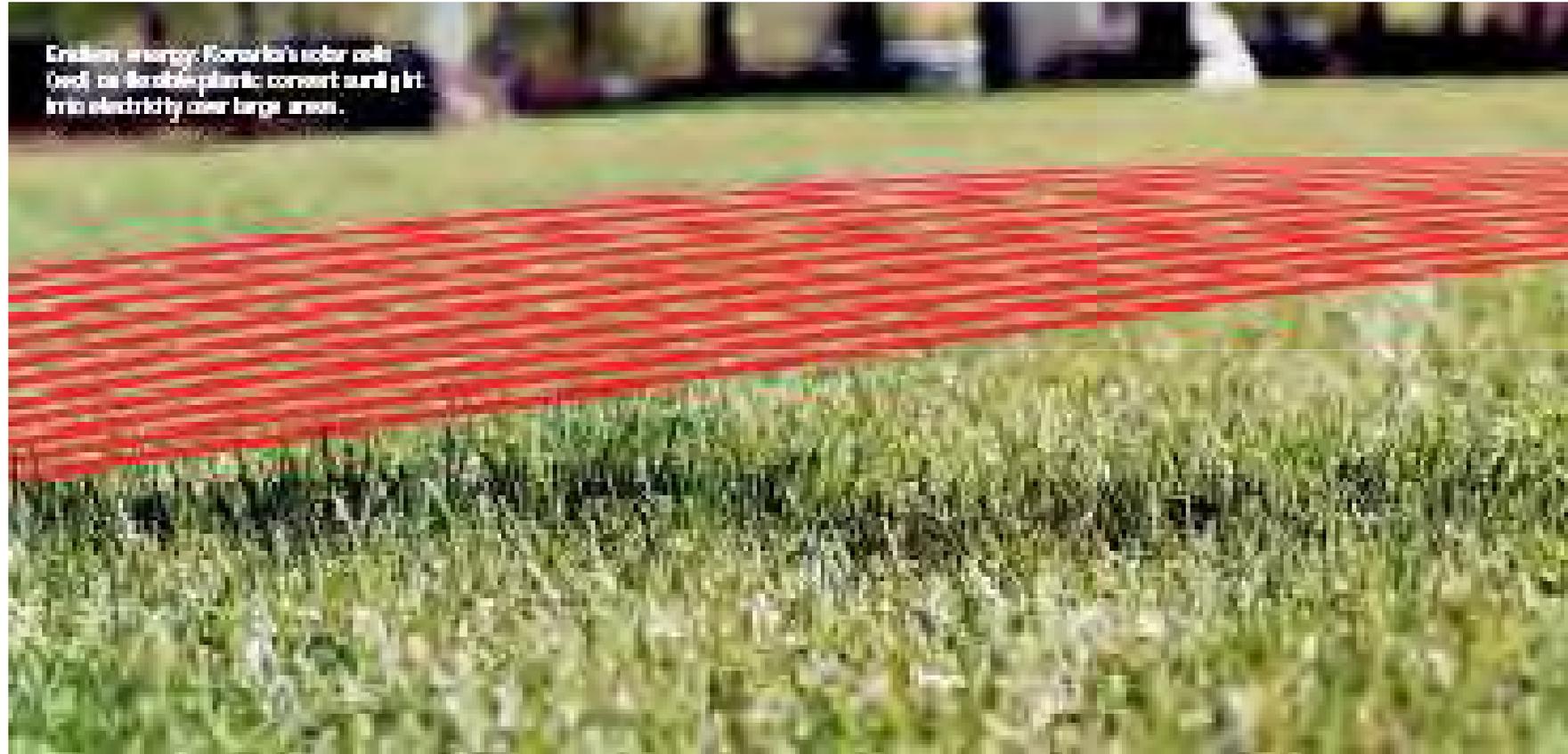
# COSTRUZIONE CONTROELETTRODO



# APPLICAZIONI



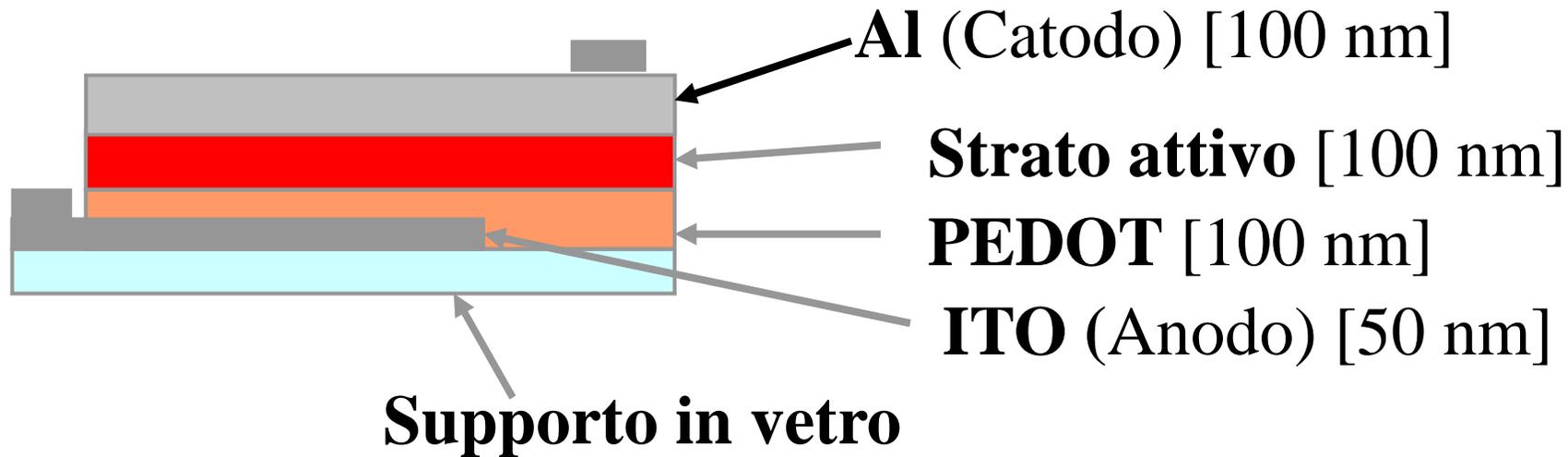
# CELLE SOLARI ORGANICHE FLESSIBILI



# CELLE SOLARI FLESSIBILI

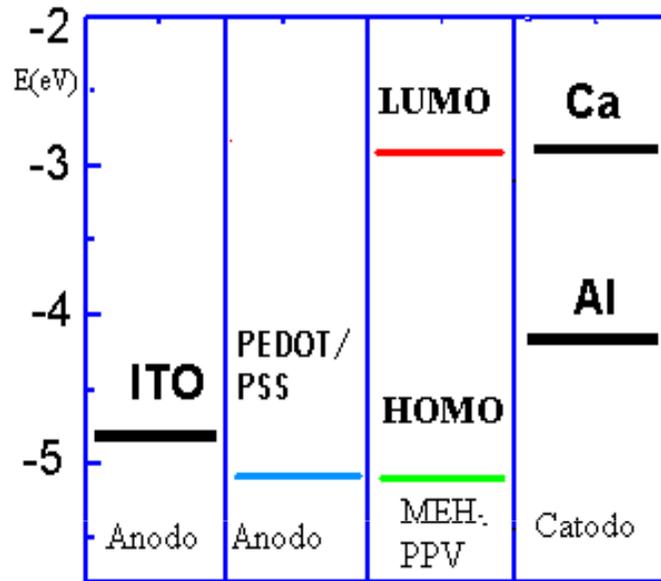


# CELLE SOLARI FLESSIBILI

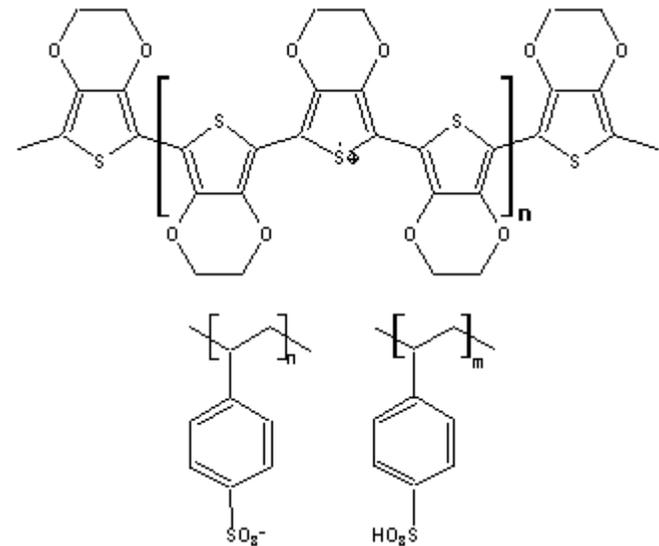
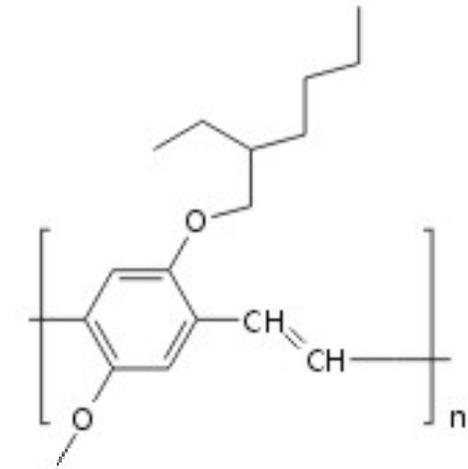


- 1. Su di un vetrino metallizzato con dell'ITO (anodo) trasparente, viene depositato attraverso spin coating uno strato di PEDOT**
- 2. Dopo aver cotto il PEDOT si deposita lo strato attivo attraverso spin coating e a sua volta si cuoce in forno.**
- 3. Infine sullo strato attivo si evapora l'alluminio per formare il catodo.**

# Funzionamento



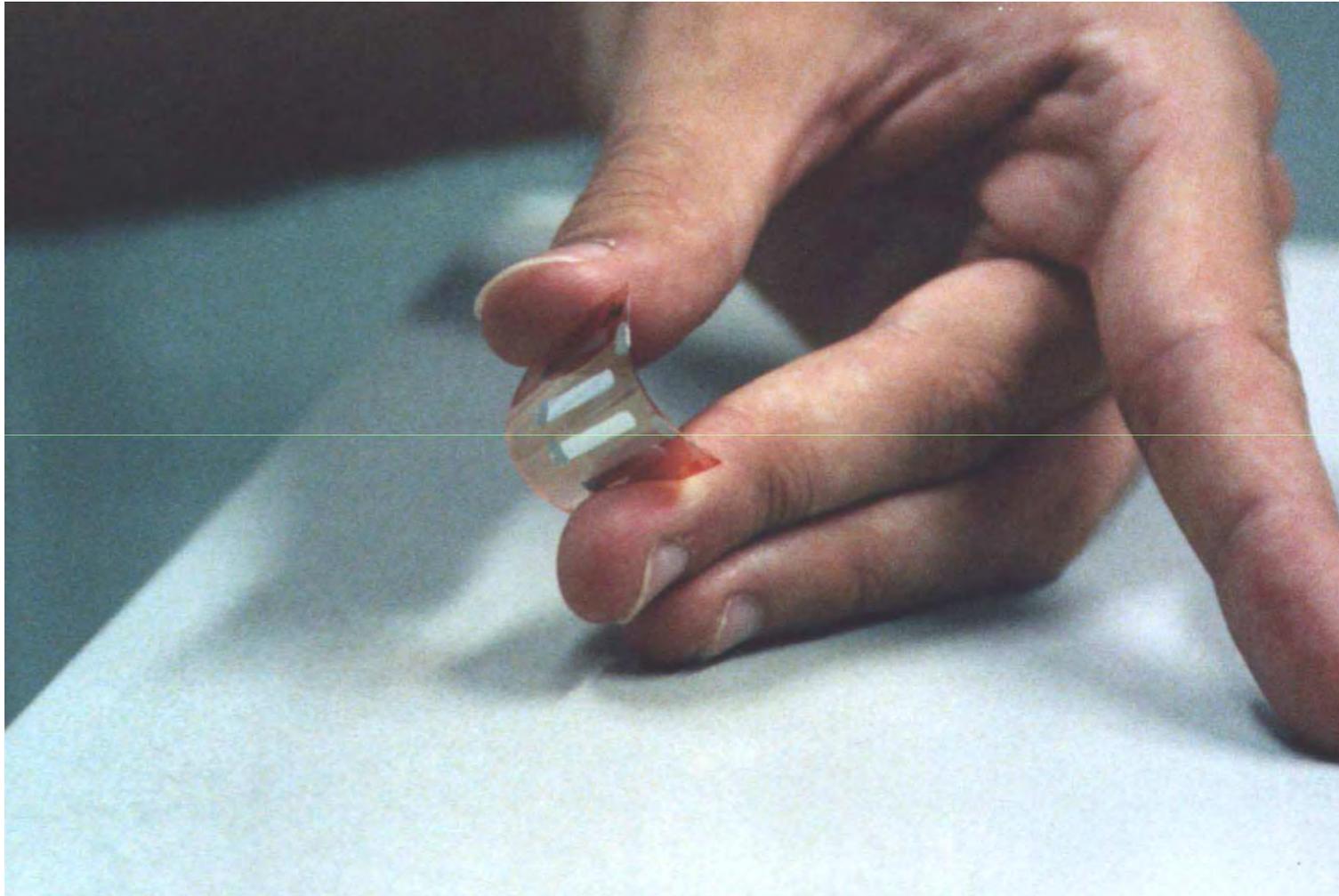
Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]



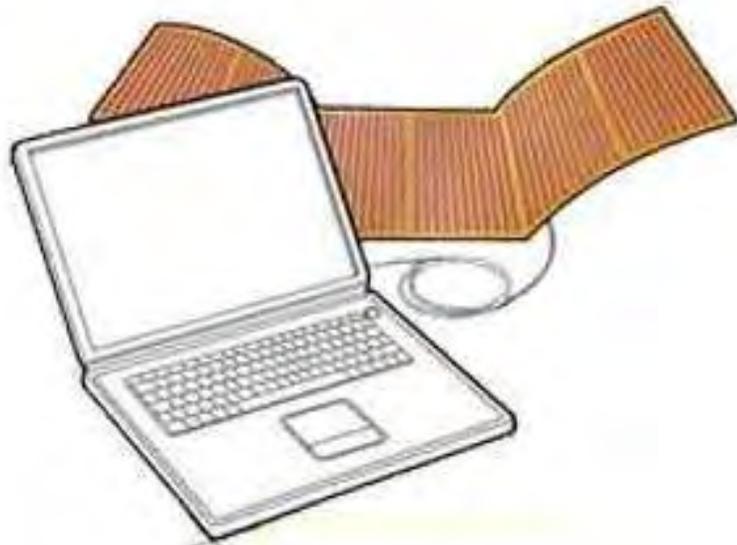
PEDOT – Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

PSS – poly(styrenesulfonate)

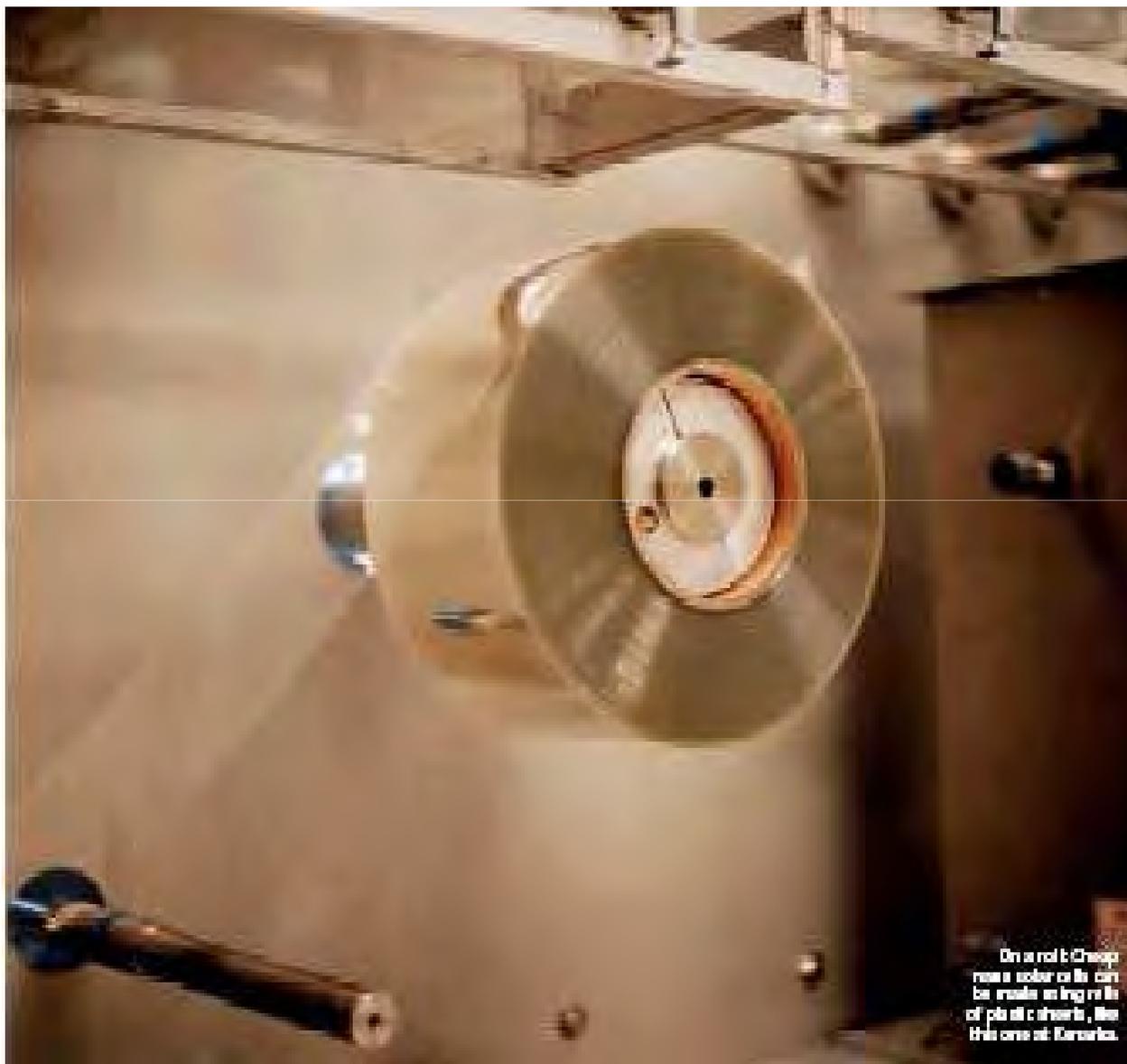
# CELLE SOLARI FLESSIBILI



# CELLE SOLARI FLESSIBILI



# CELLE SOLARI FLESSIBILI



# CONCLUSIONI e SVILUPPI

- DSSC & OSC promettenti per il futuro
- Ecologiche / Flessibili / Efficienza-Durata crescente
- Necessità di R&D su nuovi materiali ridurre i costi
- Ottimizzazione per aumentare tempo di vita