



INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015



Semiconduttori, LED e fotovoltaico: una introduzione

Lucio Claudio Andreani

Dipartimento di Fisica, Università di Pavia

<http://fisica.unipv.it>

<http://fisica.unipv.it/nanophotonics>

Stage presso Dipartimento di Fisica, Pavia, 10-06-2015

Il premio Nobel per la Fisica 2014

è stato attribuito per l'invenzione del **LED a luce blu** a

Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, Shuji Nakamura



*“for the invention of **efficient blue light-emitting diodes (LEDs)** which has enabled **bright and energy saving white light sources**”*

<http://www.nobelprize.org>

International Year of Light 2015

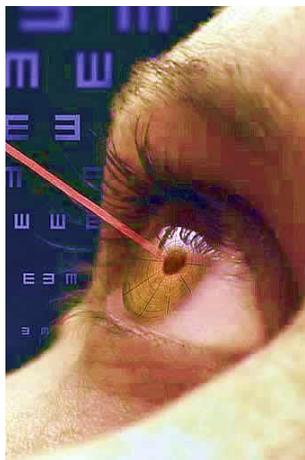
Il 2015 è stato proclamato dalle Nazioni Unite l'Anno Internazionale della Luce e delle tecnologie basate sulla luce (IYL 2015): vedi il sito web www.light2015.org

La tecnologia basata sulla luce ha un enorme impatto sulla società e sulla vita quotidiana.

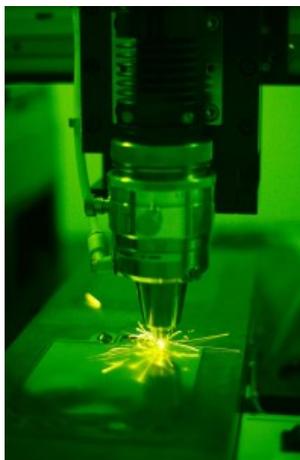
Illuminazione



Medicina



Industria



Telecomunicazioni



Energia

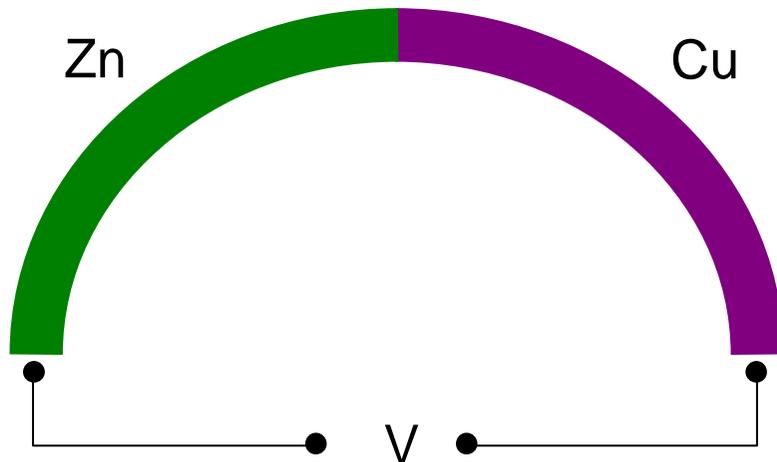


Indice

- **Fotovoltaico e LED: cenni storici**
- Luce: onde elettromagnetiche e fotoni, spettro solare
- Isolanti, semiconduttori, metalli. Resistenza elettrica
- Semiconduttori: bande e gap, portatori, assorbimento
- Semiconduttori: drogaggio, giunzione p-n
- LED in luce blu e in luce bianca
- Celle fotovoltaiche

Effetto Volta

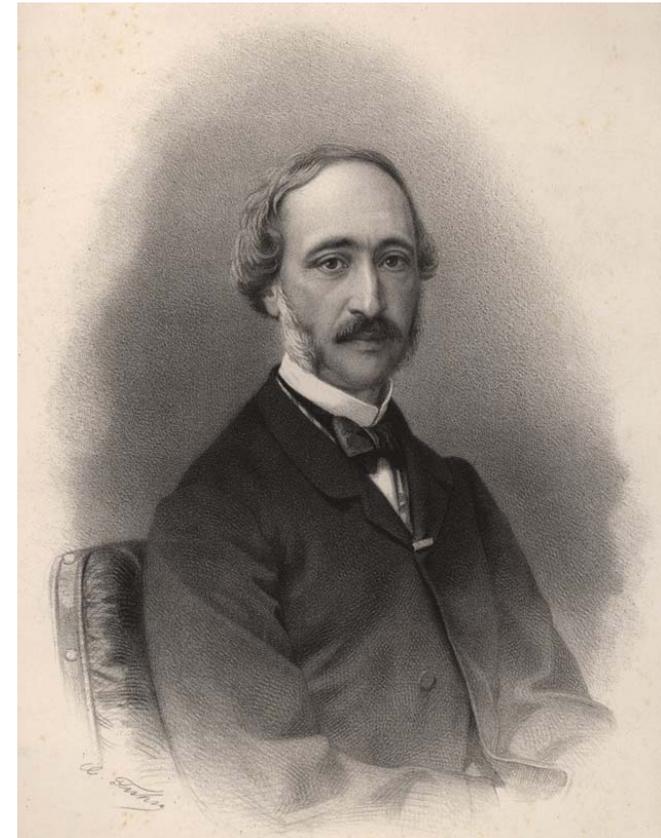
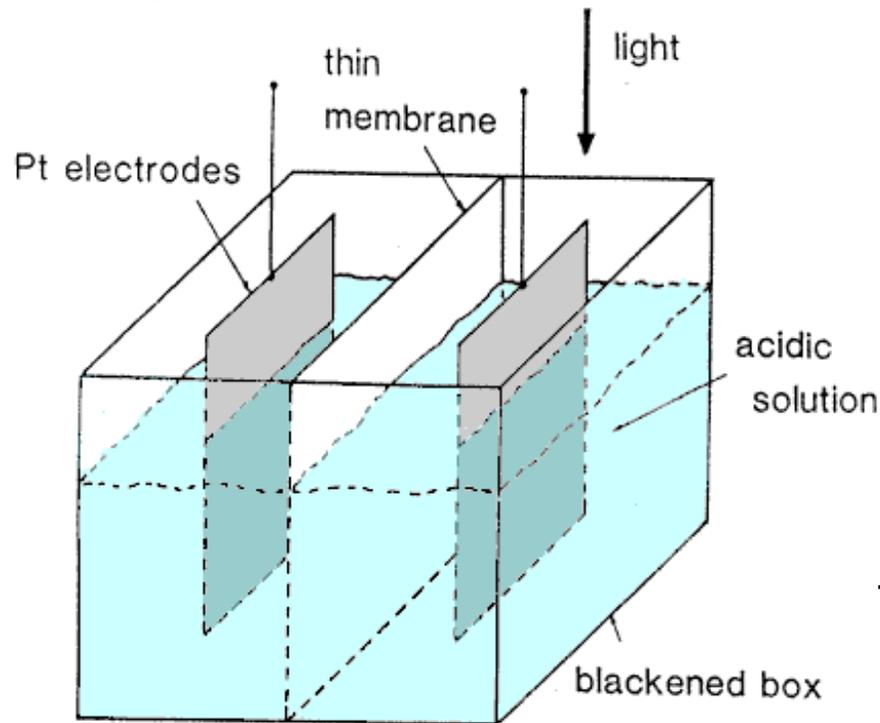
L' **effetto Volta**, scoperto a Pavia nel 1797, è il fenomeno per cui tra due conduttori metallici diversi posti a contatto, in equilibrio termico (con uguale temperatura), caratterizzati da differenti valori del potenziale di estrazione, si stabilisce una piccola differenza di potenziale detta **potenziale di contatto**.



Alessandro Volta

Effetto fotovoltaico

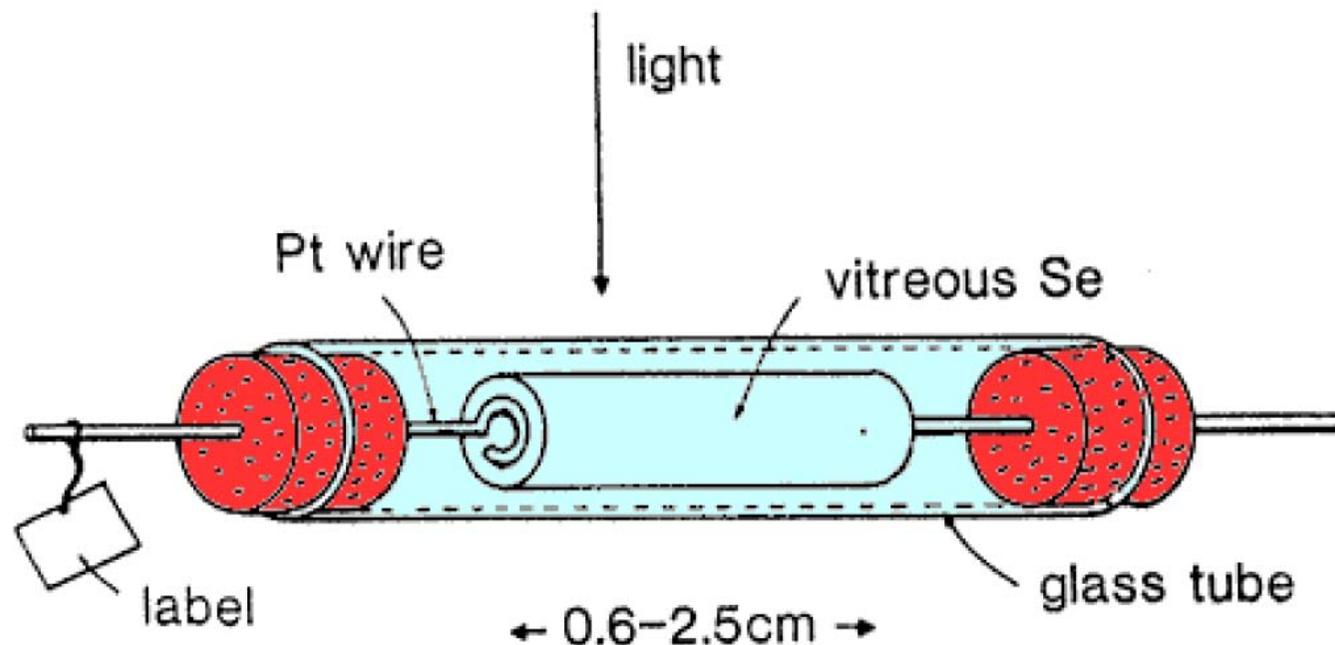
L' **effetto fotovoltaico**, scoperto da Alexandre Edmund Becquerel nel 1839, consiste nella variazione della forza elettromotrice di una cella elettrolitica illuminata – ossia nella creazione di una **differenza di potenziale, a circuito aperto, indotta dall'illuminazione**.



E' strettamente legato all'effetto fotoelettrico, la cui spiegazione fruttò il premio Nobel ad A. Einstein.

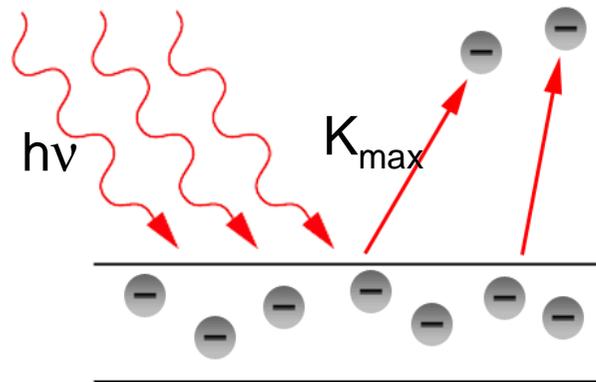
Fotoconducibilità

Scoperta per la prima volta da W. Smith (1873) nel selenio, la **fotoconducibilità** è l'aumento della conducibilità elettrica in un materiale, prodotta dall'illuminazione. Nel successivo esperimento di W. Adams e R. Day (1876), fu osservato per la prima volta l'effetto fotovoltaico in un sistema solido, ossia una giunzione Se-Pt.



Effetto fotoelettrico

L' **effetto fotoelettrico**, scoperto da Heinrich Hertz nel 1887, consiste nell'estrazione di elettroni dalla materia a seguito dell'assorbimento di radiazione elettromagnetica.



È caratterizzato dall'esistenza di una **frequenza di soglia** ν_{th} : solo la radiazione di frequenza $\nu > \nu_{th}$, viene assorbita e produce fotoelettroni.

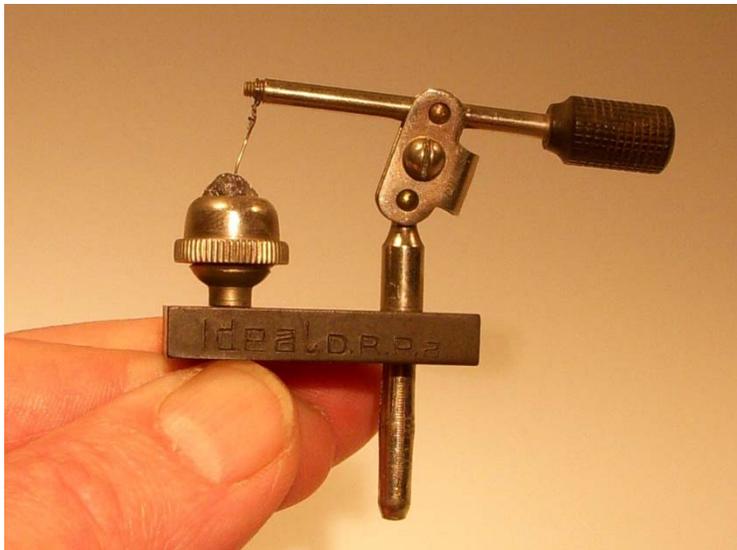


La teoria dell'effetto fotoelettrico fu formulata da Albert Einstein nel 1905. Si assume che la radiazione elettromagnetica consista di **quanti di luce**, o **fotoni**, di energia $E=h\nu$ dove h è la costante di Planck. L'energia cinetica massima dei fotoelettroni è $K_{\max}=h\nu-W$, dove W è la **funzione lavoro**, ossia la minima energia necessaria per estrarre un elettrone.

Solo fotoni con energia $\nu > \nu_{th}=W/h$ possono estrarre elettroni, la cui energia dipende solo dalla **frequenza** della radiazione incidente (non dalla sua intensità). L'effetto fotoelettrico è quindi evidenza della **natura quantistica** della luce.

Elettroluminescenza

Il fenomeno della **elettroluminescenza** fu scoperto nel 1907 dal Capt. Henry Joseph Round (assistente di Guglielmo Marconi). Egli notò che facendo scorrere corrente attraverso un detector di carburo di silicio (SiC, carborundum) il cristallo emetteva una luce gialla.



Il sistema usato era il detector di tipo *cat-whisker* (baffo di gatto), in cui un contatto fra un filo sottile di metallo e un semiconduttore permette di raddrizzare una corrente elettrica. Questo sistema, che è il precursore del *diodo*, veniva usato nelle prime trasmissioni radio all'inizio del '900.

Luce ed energia

LED (Light Emitting Diode)



⇒ *illuminazione e risparmio energetico*

Celle fotovoltaiche



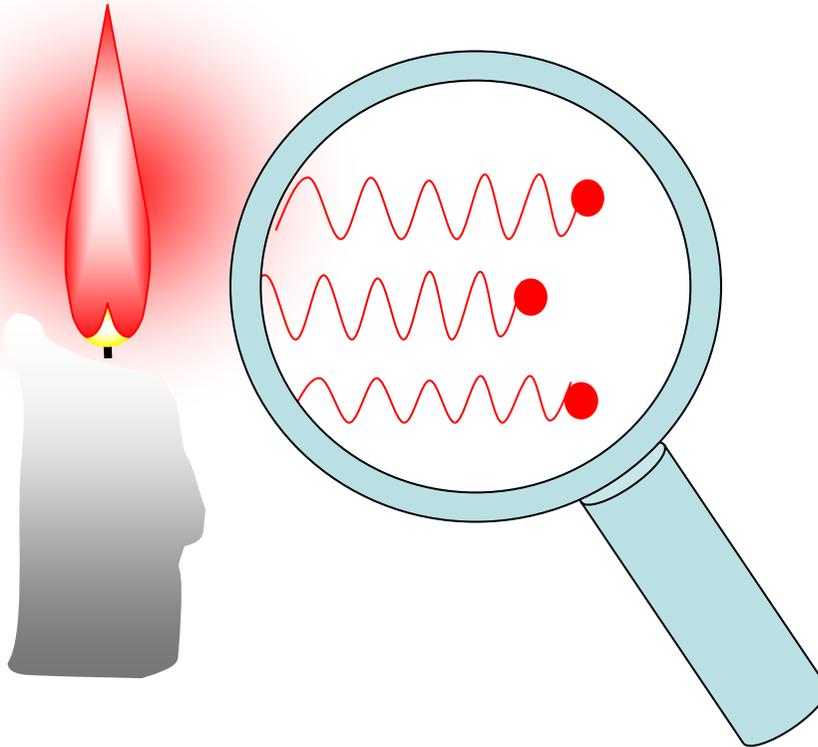
⇒ *energia elettrica da fonte rinnovabile*

Indice

- Fotovoltaico e LED: cenni storici
- **Luce: onde elettromagnetiche e fotoni, spettro solare**
- Isolanti, semiconduttori, metalli. Resistenza elettrica
- Semiconduttori: bande e gap, portatori, assorbimento
- Semiconduttori: drogaggio, giunzione p-n
- LED in luce blu e in luce bianca
- Celle fotovoltaiche

Quantizzazione dell'energia

L'energia viene emessa, trasportata ed assorbita in “pacchetti” detti **quanti**



quanto di energia
elettromagnetica (fotone):

$$E = h\nu = hc/\lambda$$



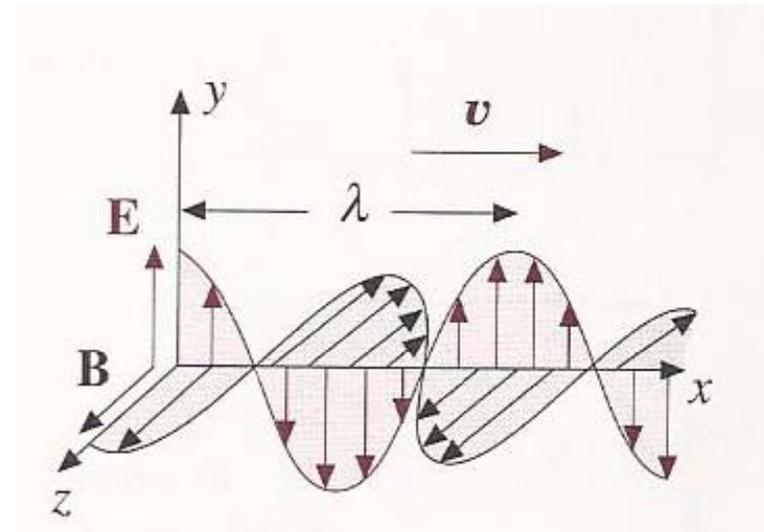
anche la luce (così come la
materia) è onda/particella!

La **radiazione elettromagnetica** ha simultaneamente natura

- ondulatoria: *onde elettromagnetiche* (interferenza, diffrazione, ...)
- corpuscolare: *fotoni* (effetto fotoelettrico, gap di energia, ...)

Onde elettromagnetiche

L'energia luminosa si propaga sotto forma di **onde elettromagnetiche**, ossia oscillazioni del campo elettrico **E** e magnetico **B**. Le oscillazioni sono perpendicolari alla direzione di propagazione: l'onda elettromagnetica è **trasversale**.



La radiazione elettromagnetica è caratterizzata da:

- lunghezza d'onda λ
- frequenza $\nu = c/\lambda$, dove $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ è la velocità della luce nel vuoto
- frequenza angolare $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda$
- energia $E = h\nu = hc/\lambda$, dove $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ è la costante di Planck

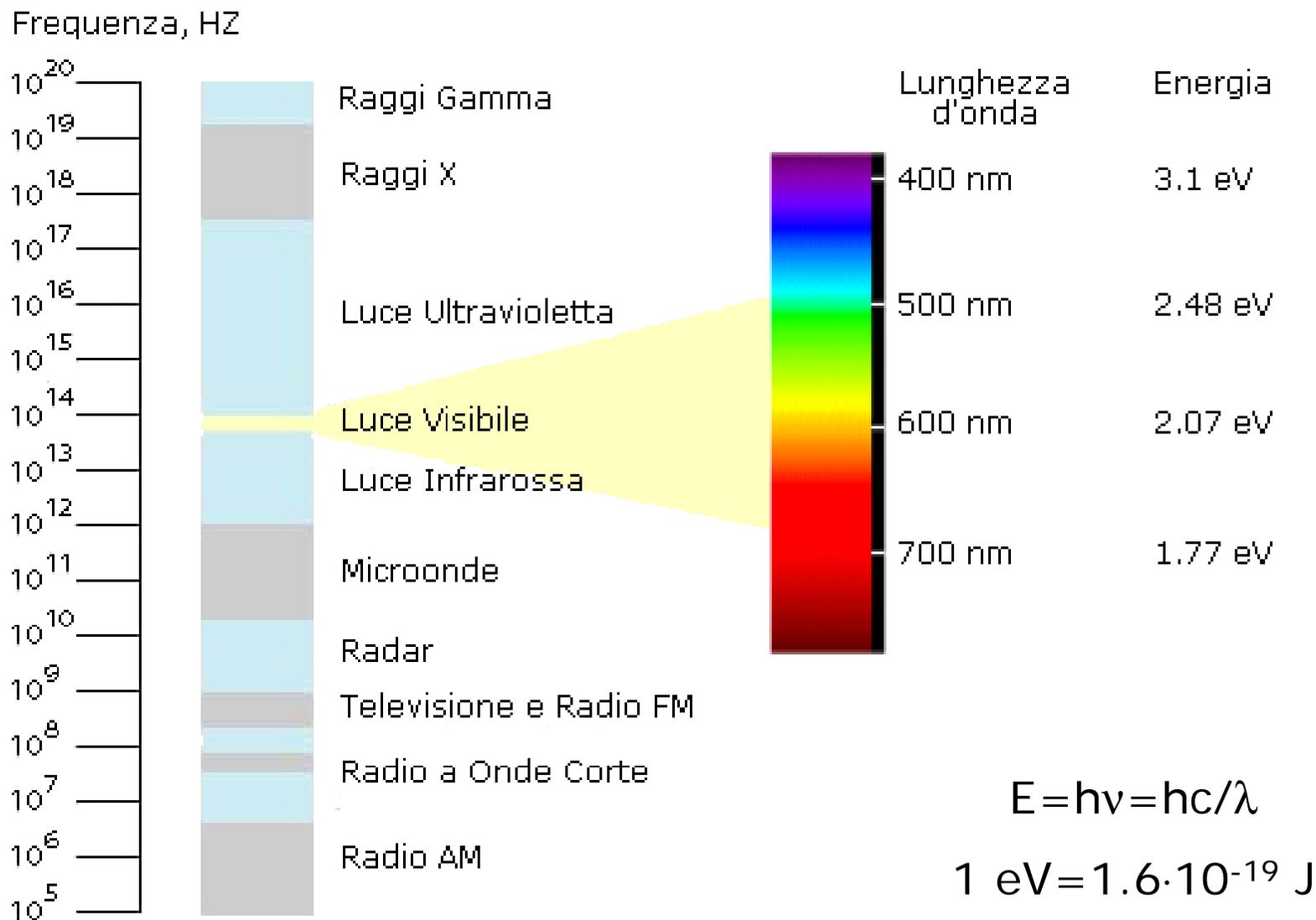
Per **luce visibile** si intende la radiazione elettromagnetica con

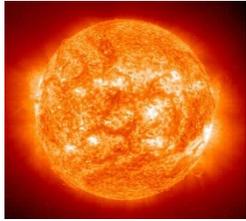
ν : 400-790 THz λ : 380-750 nm E: 1.65-3.3 eV

N.b. 1 elettron-Volt (eV) = $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1 \text{ Volt} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

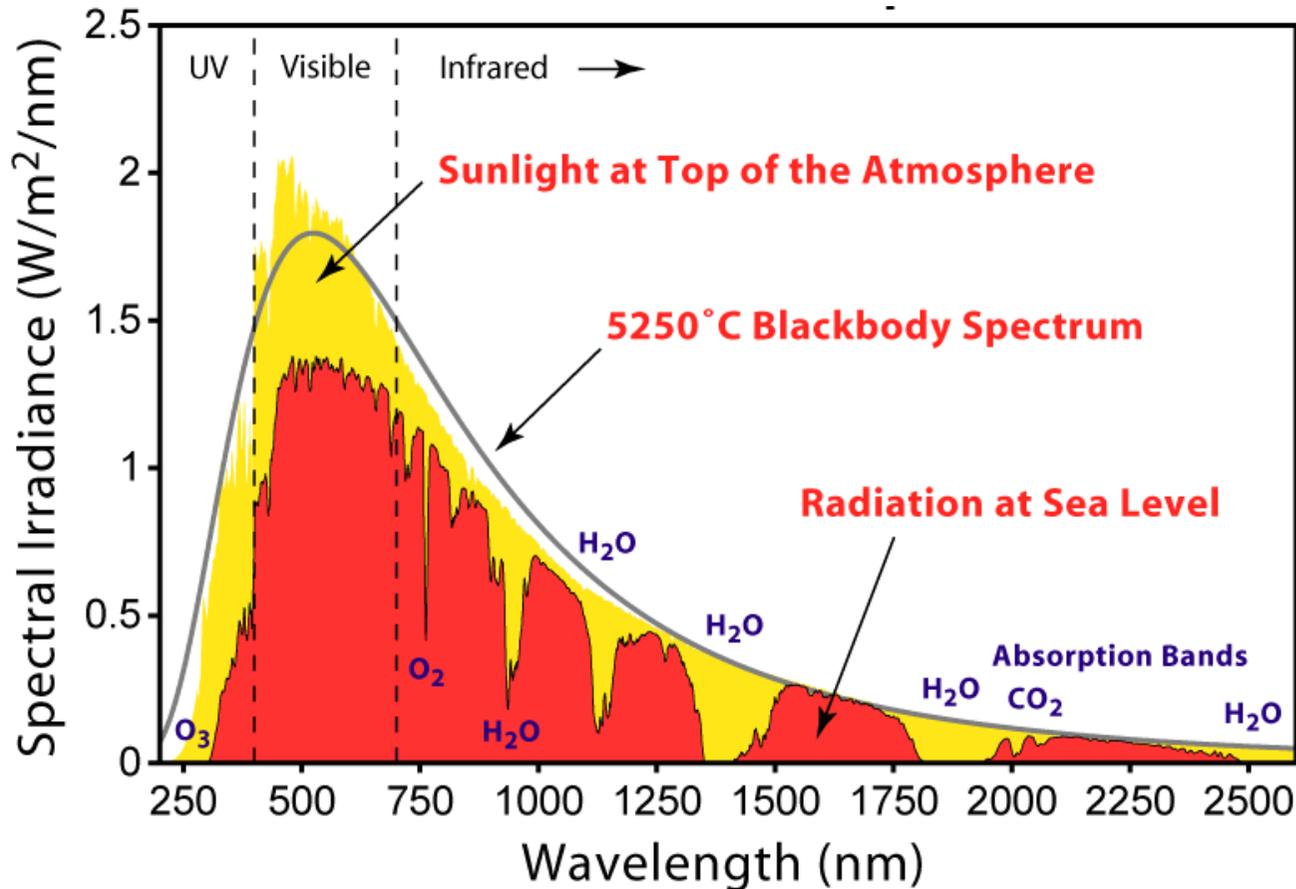
$E \text{ (eV)} = 1240/\lambda \text{ (nm)}$

Lo spettro delle onde elettromagnetiche





Lo spettro solare



La radiazione elettromagnetica emessa dal Sole ha lo spettro simile a quello di un **corpo nero** alla temperatura $T=5800\text{ K}$

Celle fotovoltaiche e semiconduttori

1901- proprietà raddrizzatrici dei cristalli: silicio, SiC, PbS (galena), ...

1930-1932: celle al selenio (efficienza < 1%)

1940: silicio ultra-puro, giunzioni p-n (radar...)

1947: transistor (AT&T Bell Laboratories)

1954: celle al silicio (AT&T Bell Laboratories, efficienza ~6%)

1954-1970: sviluppo della tecnologia, applicazioni spaziali

1969-1980: Solar Power Corporation (Exxon) → riduzione dei costi

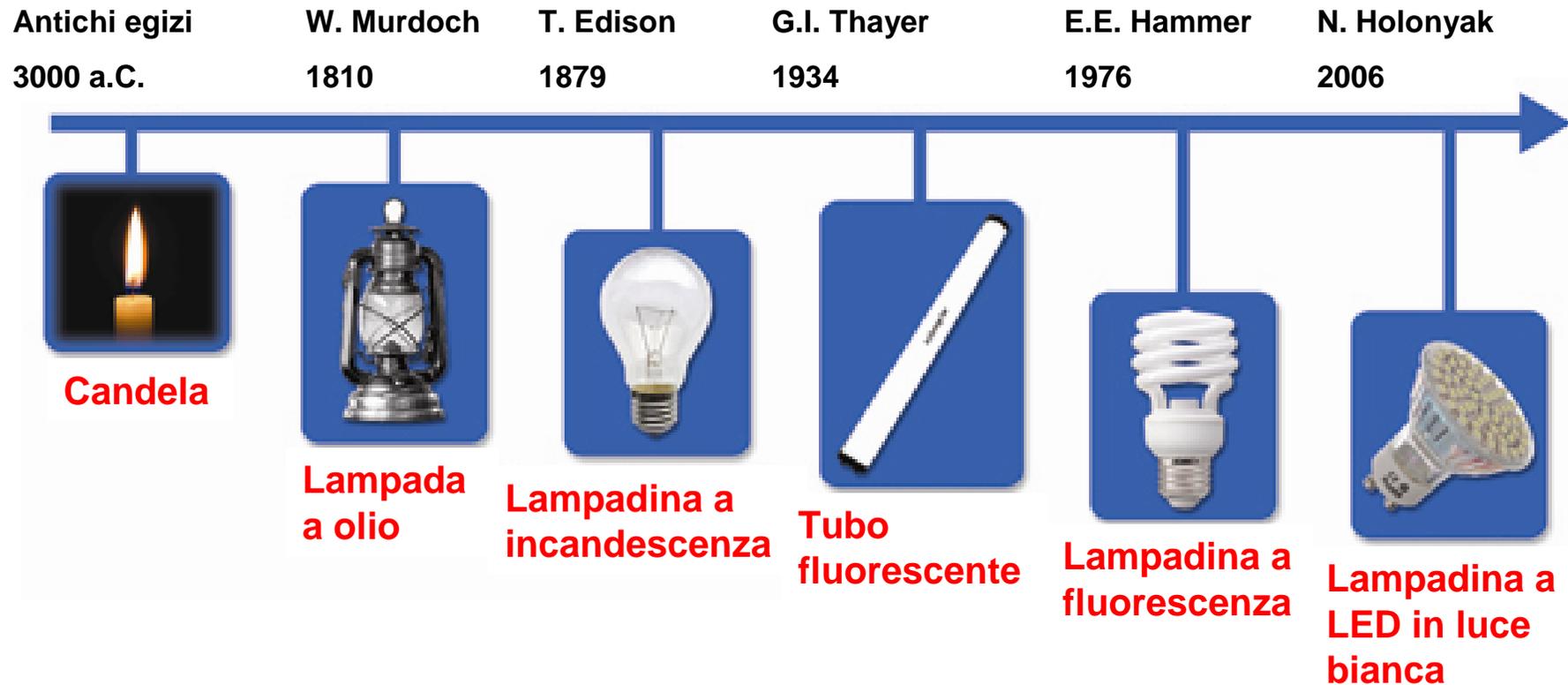
1973: primo shock petrolifero → intense ricerche su energie alternative

1986: crollo prezzi del petrolio → ridimensionamento ricerche su solare

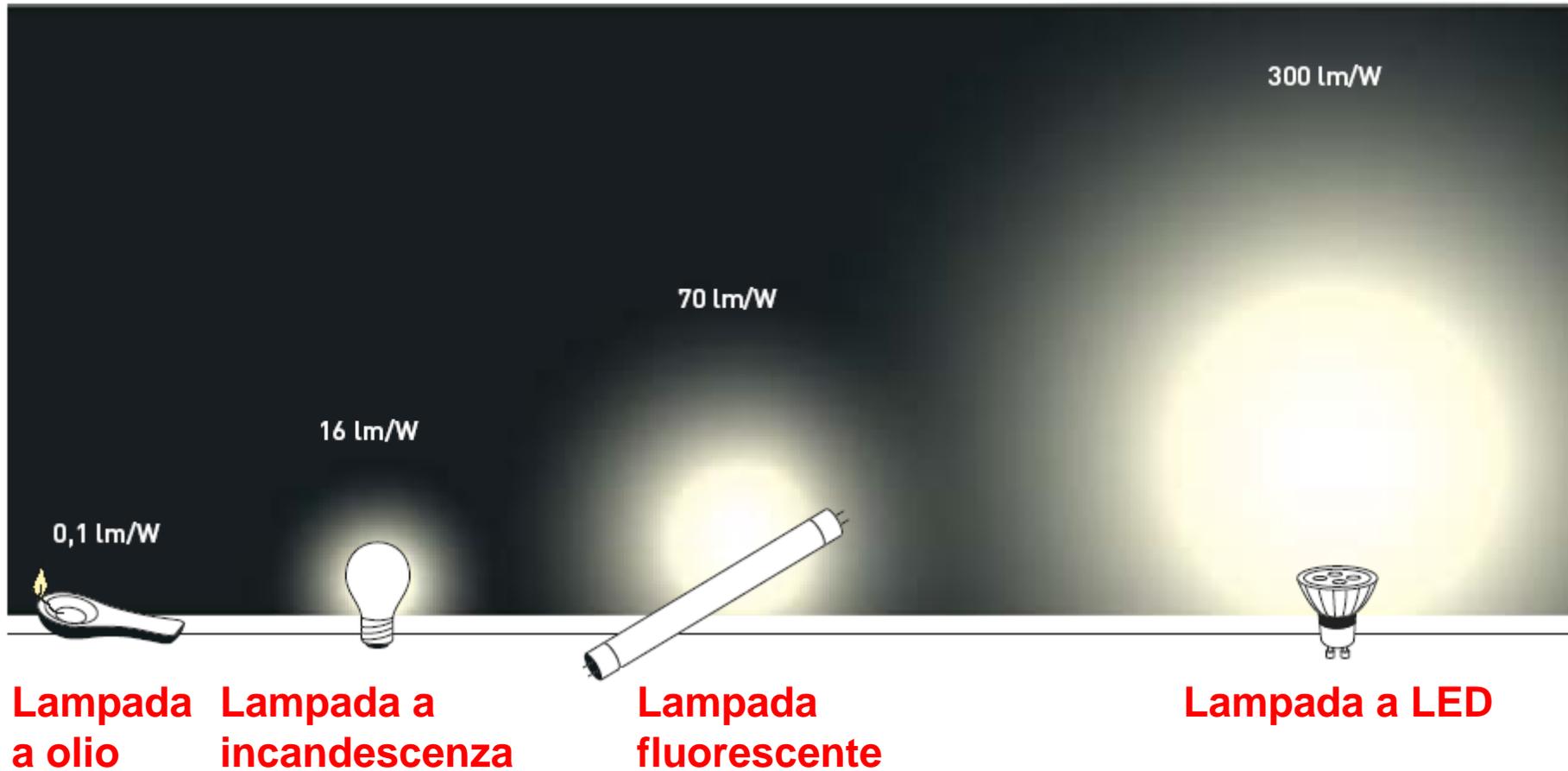
1995: cella solare al silicio di efficienza record (25%)

2000- incentivi, rapida crescita della potenza installata (D, J, USA, E, IT..)

L'illuminazione... a "bright story"



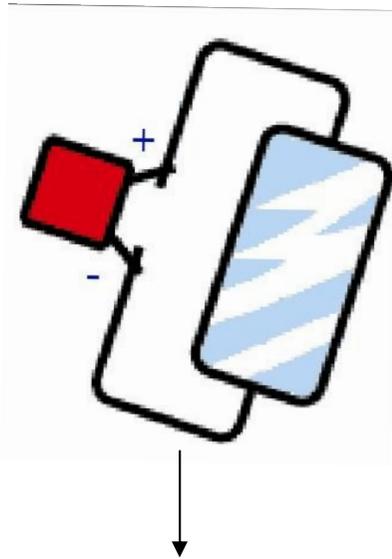
Efficienza luminosa



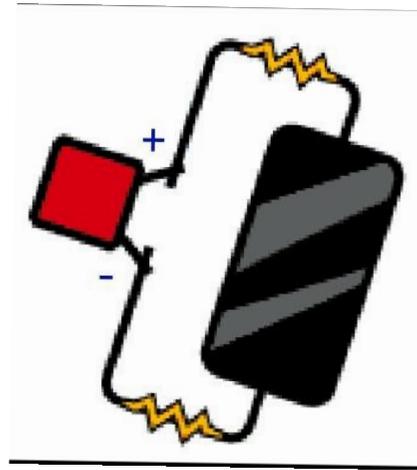
Indice

- Fotovoltaico e LED: cenni storici
- Luce: onde elettromagnetiche e fotoni, spettro solare
- **Isolanti, semiconduttori, metalli. Resistenza elettrica**
- Semiconduttori: bande e gap, portatori, assorbimento
- Semiconduttori: drogaggio, giunzione p-n
- LED in luce blu e in luce bianca
- Celle fotovoltaiche

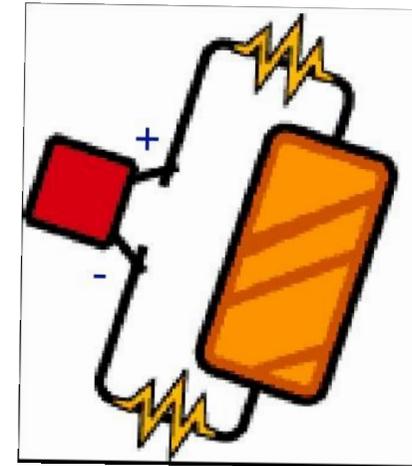
Isolanti, semiconduttori e metalli



Vetro: Non conduce corrente

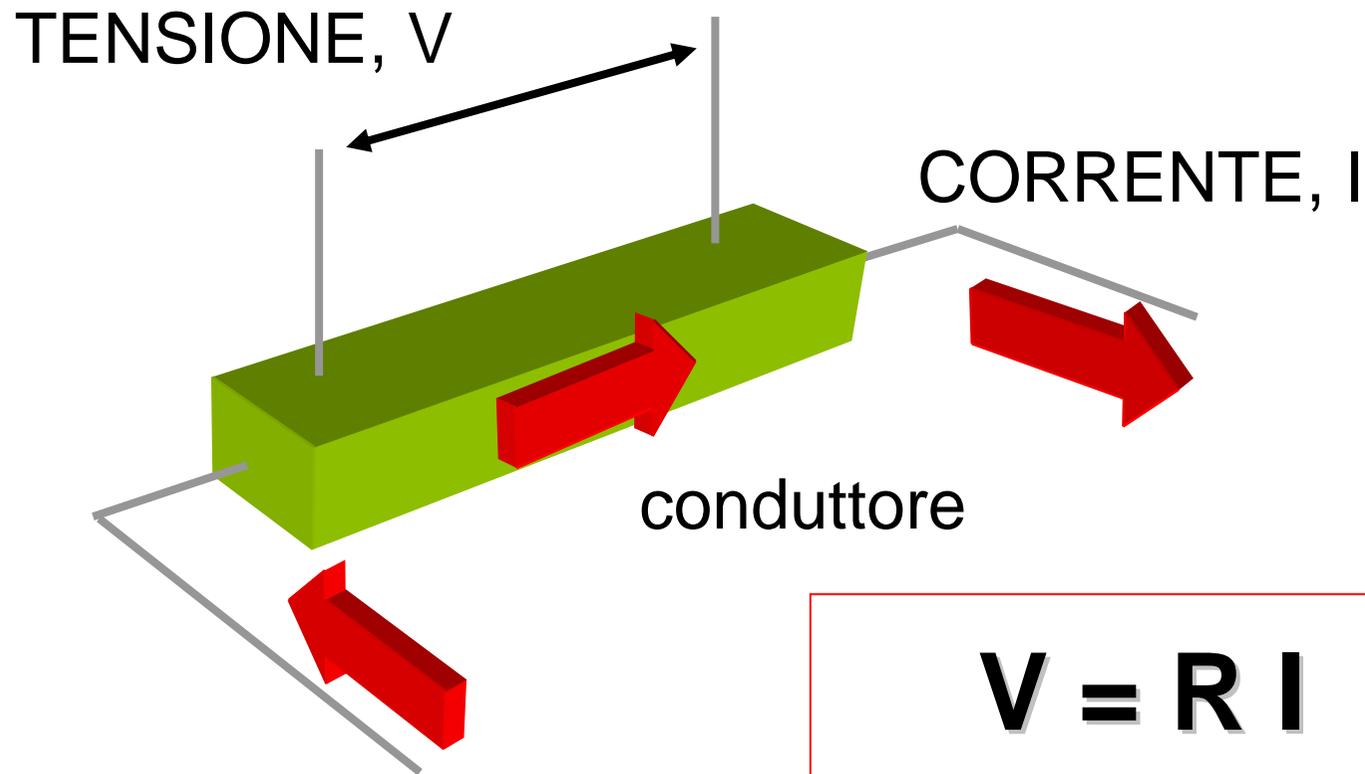


Silicio: moderata conducibilità elettrica



Rame: buona conducibilità elettrica

Conduzione elettrica e resistenza



$$V = R I$$

Legge di Ohm

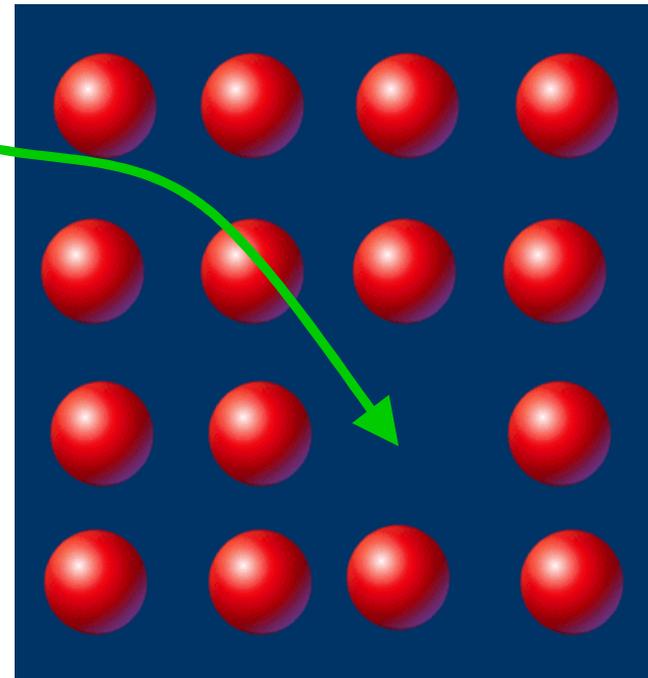
Qual è l'origine della resistenza elettrica?

La meccanica quantistica ci dice che gli elettroni urtano SOLO contro ioni "fuori posto" a causa di:

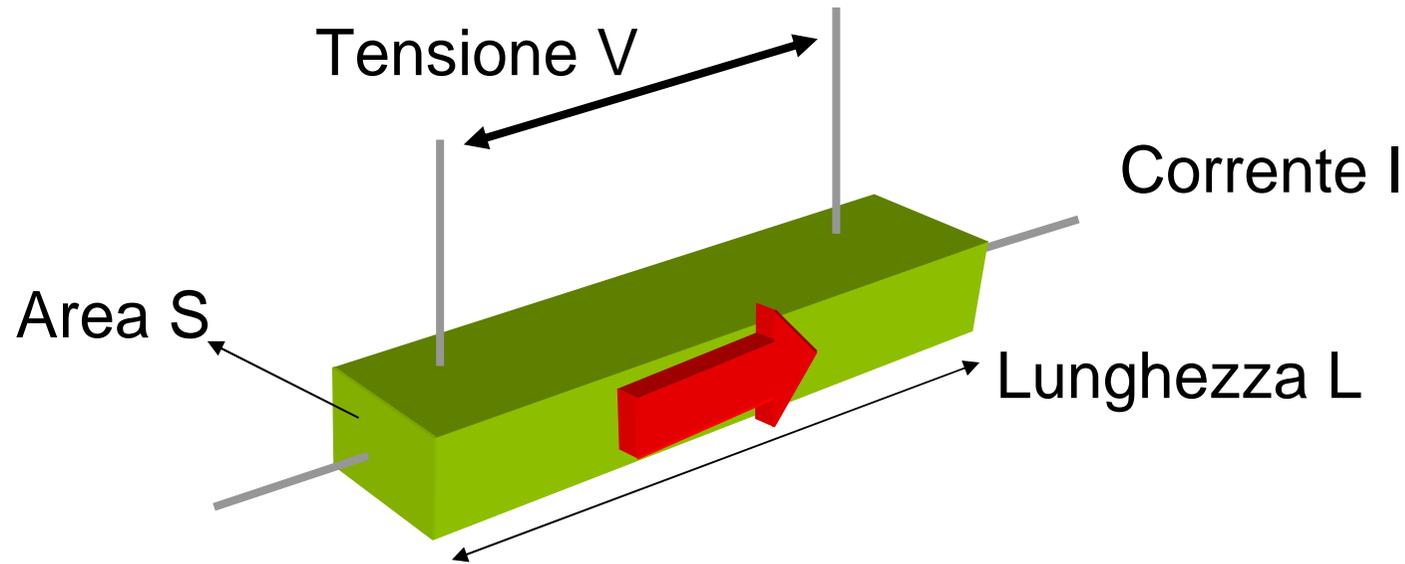
Difetti del reticolo
(vacanze, dislocazioni)

Vibrazioni degli ioni
(agitazione termica)

**questi urti sono la
causa fisica della
resistenza elettrica**



Resistenza e resistività



$$V = RI$$

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

$$\sigma = \rho^{-1}$$

R = resistenza: si misura in Ω (Ohm)

ρ = resistività: si misura in $\Omega \cdot m$

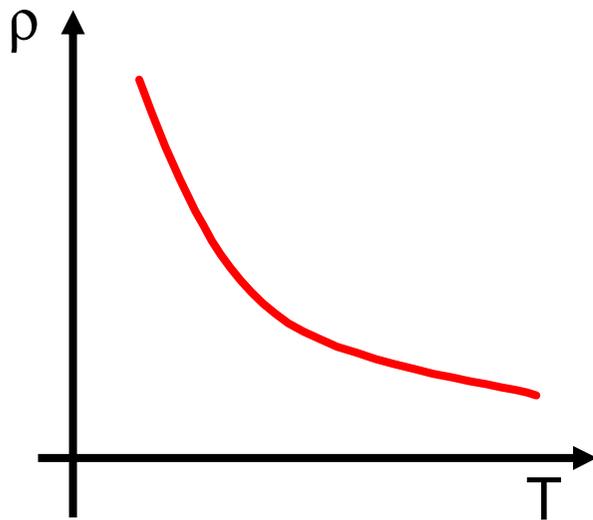
È una proprietà specifica del materiale
(non dipende dalla geometria)

σ = conducibilità

Semiconduttori e metalli: resistività

Semiconduttori:

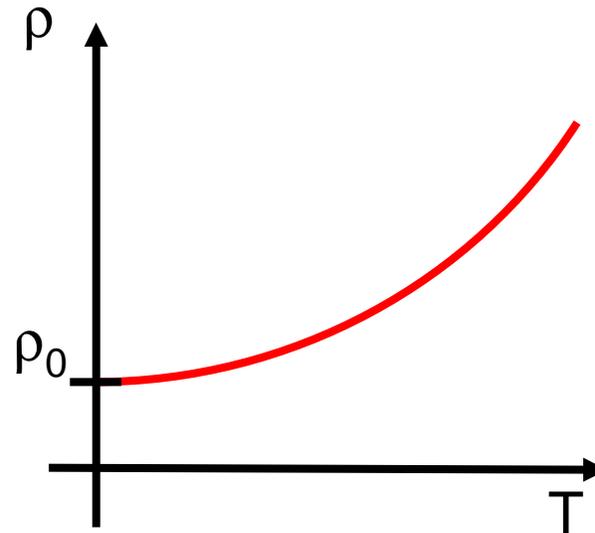
Resistività elevata
(Si: $3 \cdot 10^3 \Omega \cdot m$)
che diminuisce con T



⇒ Molto sensibile a:
illuminazione
Impurezze (pochi atomi)

Metalli:

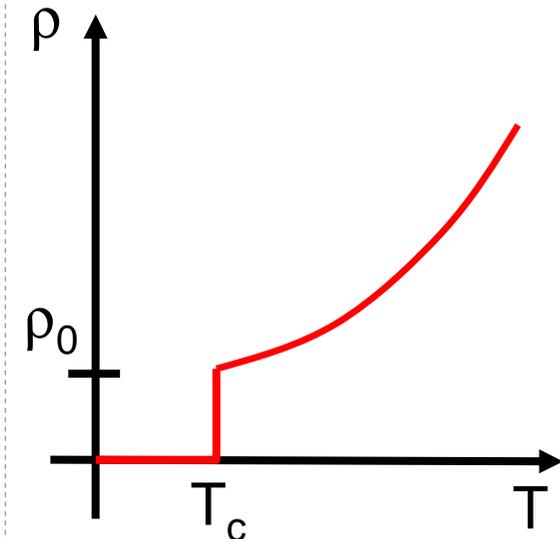
Resistività bassa
(Cu: $2 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$)
che aumenta con T



⇒ Poco sensibile a:
illuminazione
impurezze

Superconduttori:

Resistività nulla
al di sotto della
temperatura critica T_c



⇒ Molto sensibile al
campo magnetico
⇒ espulsione

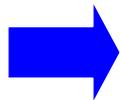
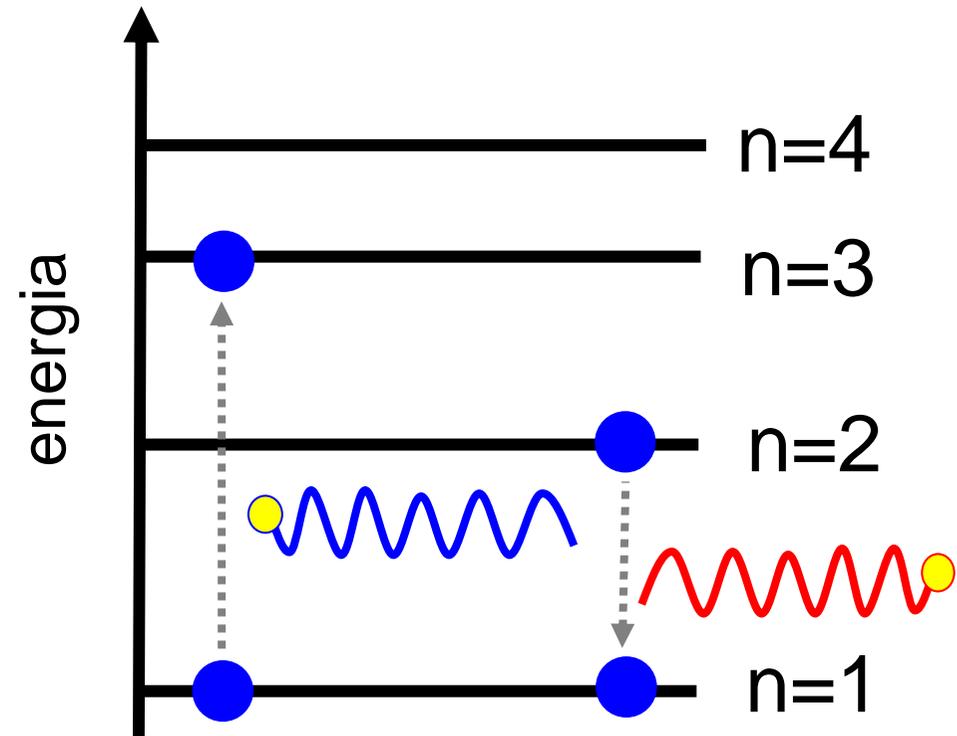
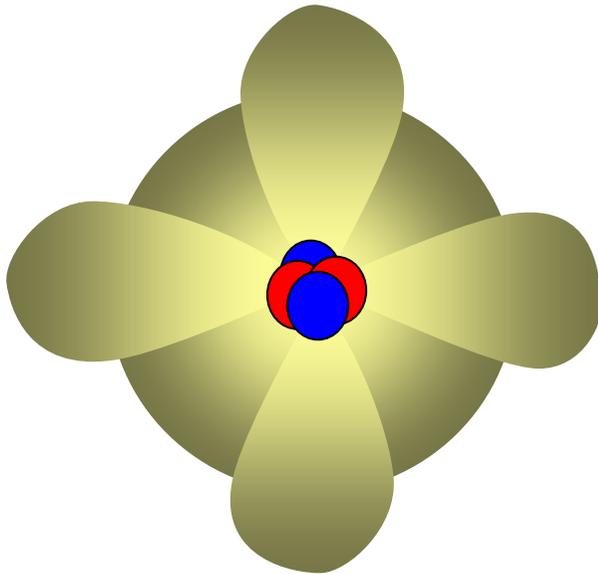
Indice

- Fotovoltaico e LED: cenni storici
- Luce: onde elettromagnetiche e fotoni, spettro solare
- Isolanti, semiconduttori, metalli. Resistenza elettrica
- **Semiconduttori: bande e gap, portatori, assorbimento**
- Semiconduttori: drogaggio, giunzione p-n
- LED in luce blu e in luce bianca
- Celle fotovoltaiche

Livelli di energia negli atomi

Secondo i principi della meccanica quantistica, in sistemi legati, l'energia può assumere solo valori discreti detti *livelli*.

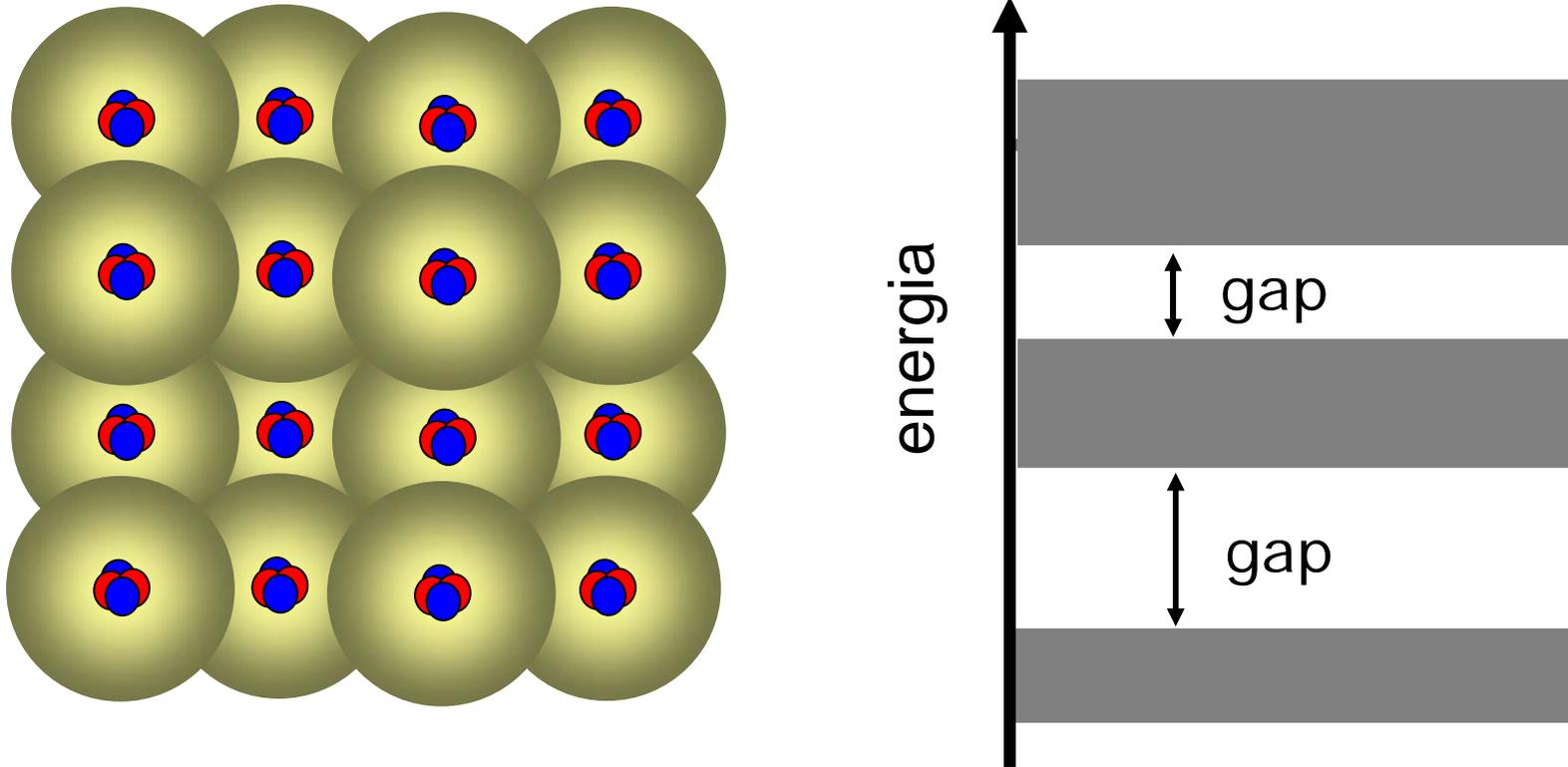
Es. elettroni in un atomo



Un elettrone può saltare da un livello all'altro assorbendo o emettendo un fotone di frequenza proporzionale alla differenza di energia, secondo la relazione $\Delta E = h\nu$.

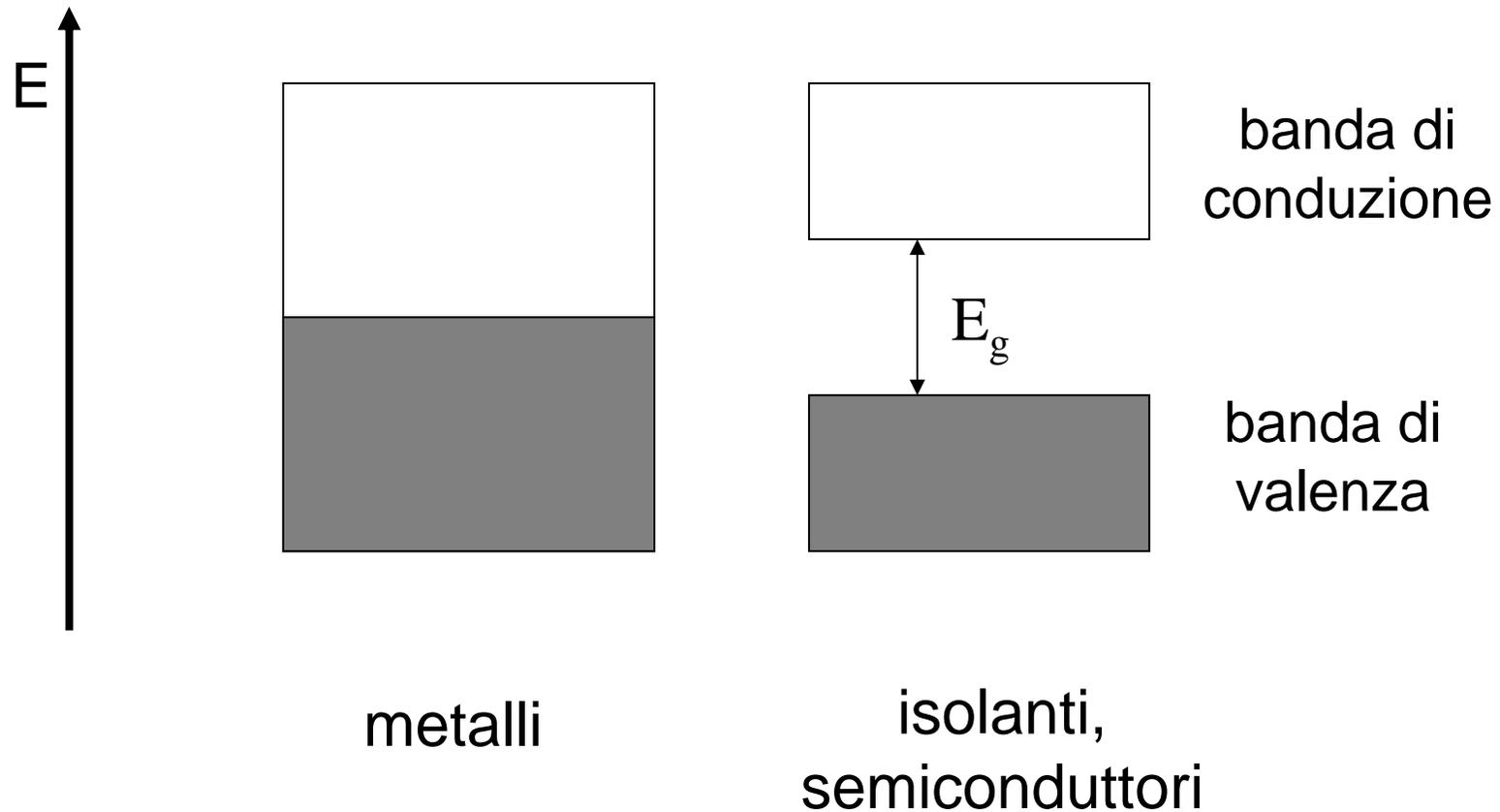
Bande di energia nei solidi

Se molti atomi si legano a formare un solido, i livelli discreti si allargano a formare **bande di energia**.

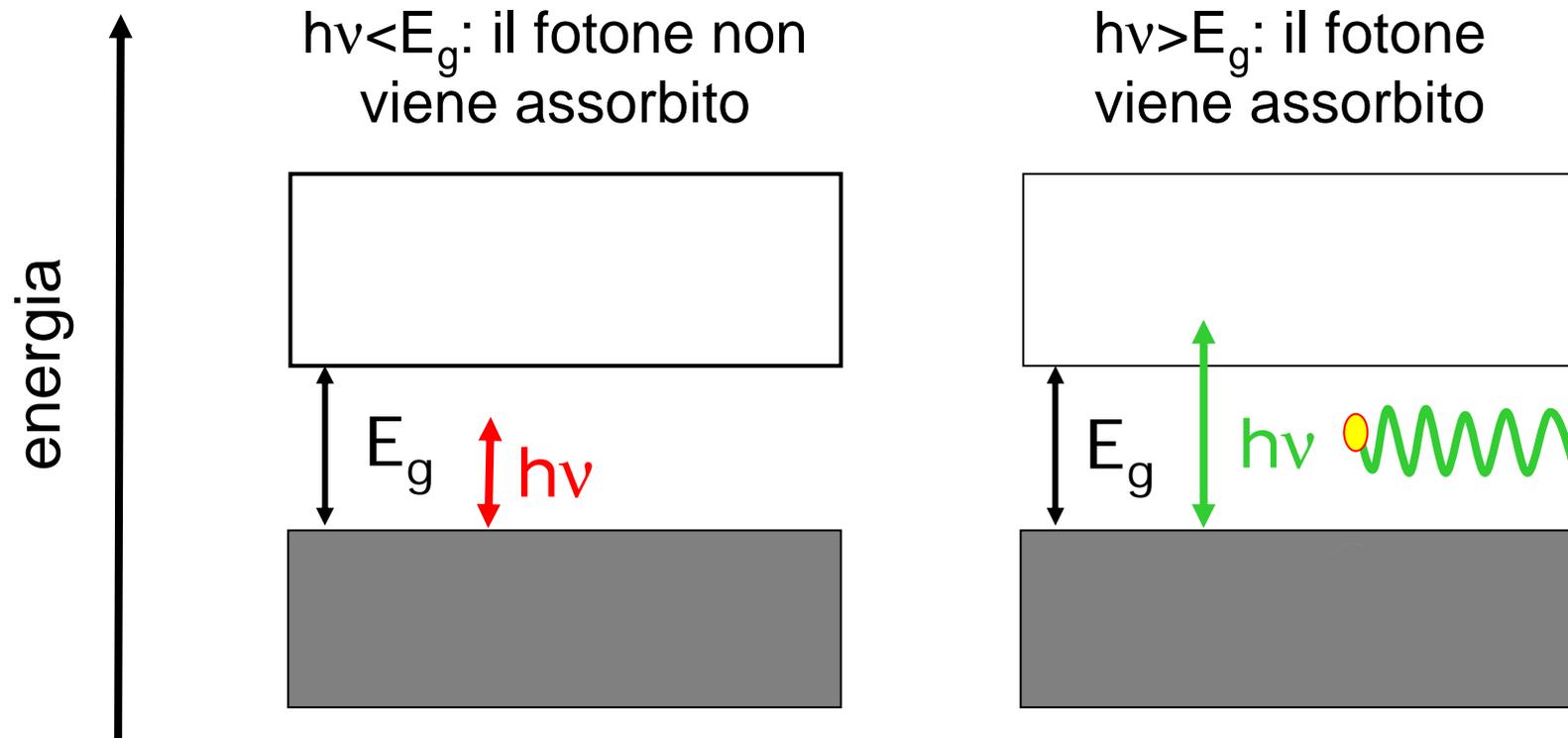


La separazione di energia fra due bande consecutive si dice ***gap di energia***.

Riempimento dei livelli elettronici: il principio di Pauli



Gap di energia e assorbimento ottico



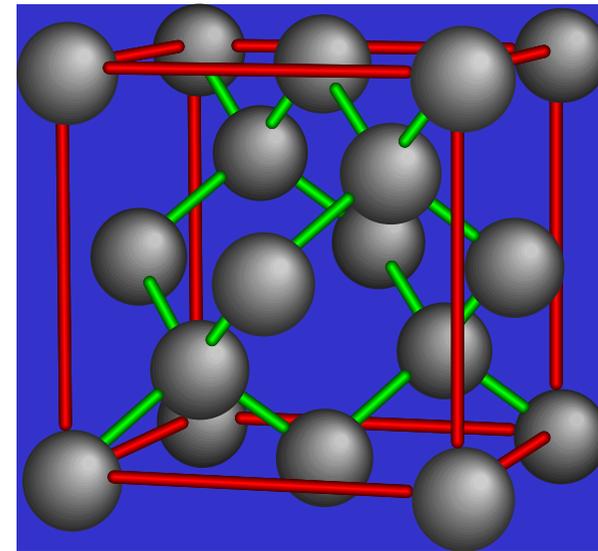
Il gap di energia determina la soglia di assorbimento secondo la relazione $E_g = h\nu = hc/\lambda$. L'esistenza di una soglia di assorbimento indipendente dall'intensità della luce è un fenomeno di natura quantistica, analogo all'effetto fotoelettrico.

Semiconduttori: struttura cristallina

Tavola periodica

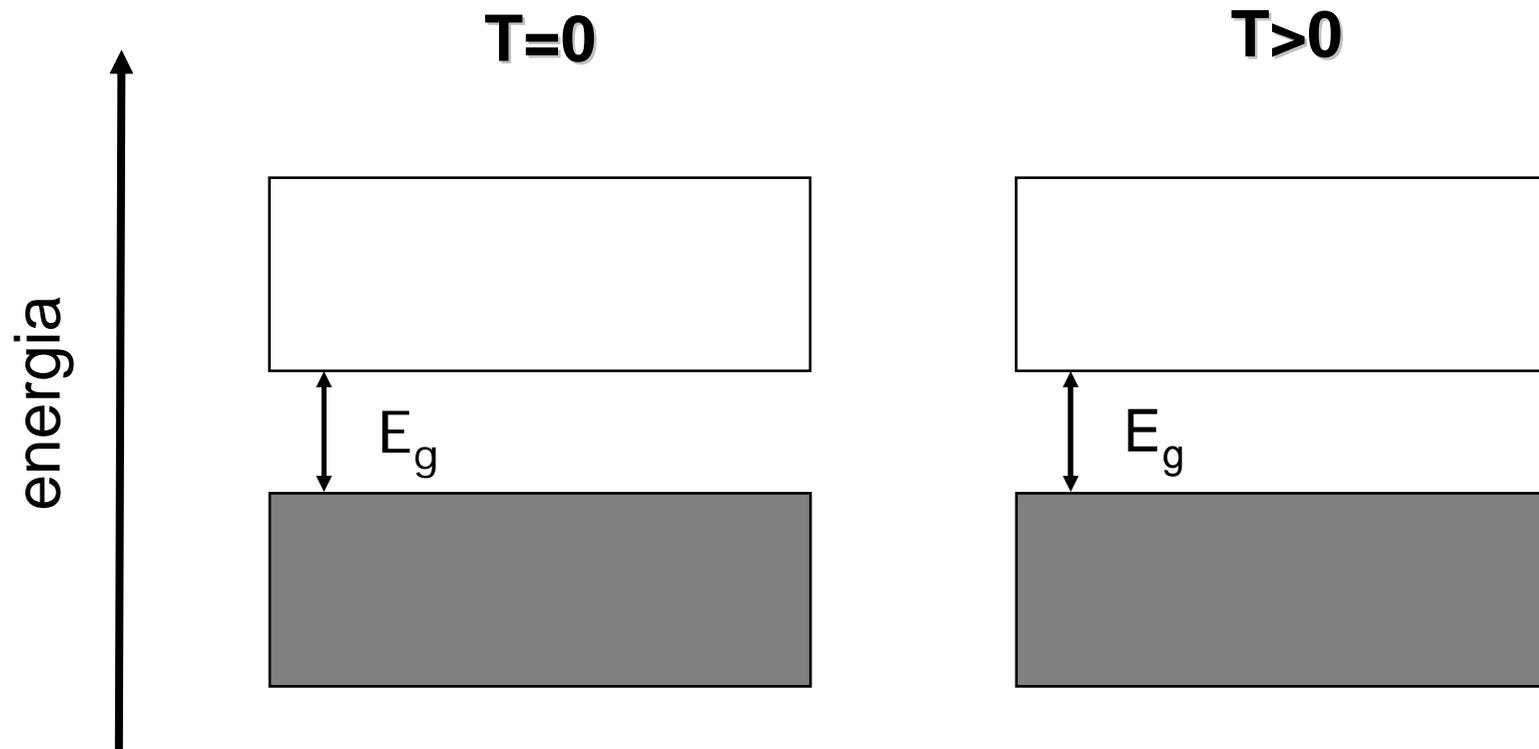
			III	IV	V	VI
		5 B	6 C	7 N	8 O	
	IB	IIB	13 Al	14 Si	15 P	16 S
29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	
47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	
79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	

Cella elementare (Si)



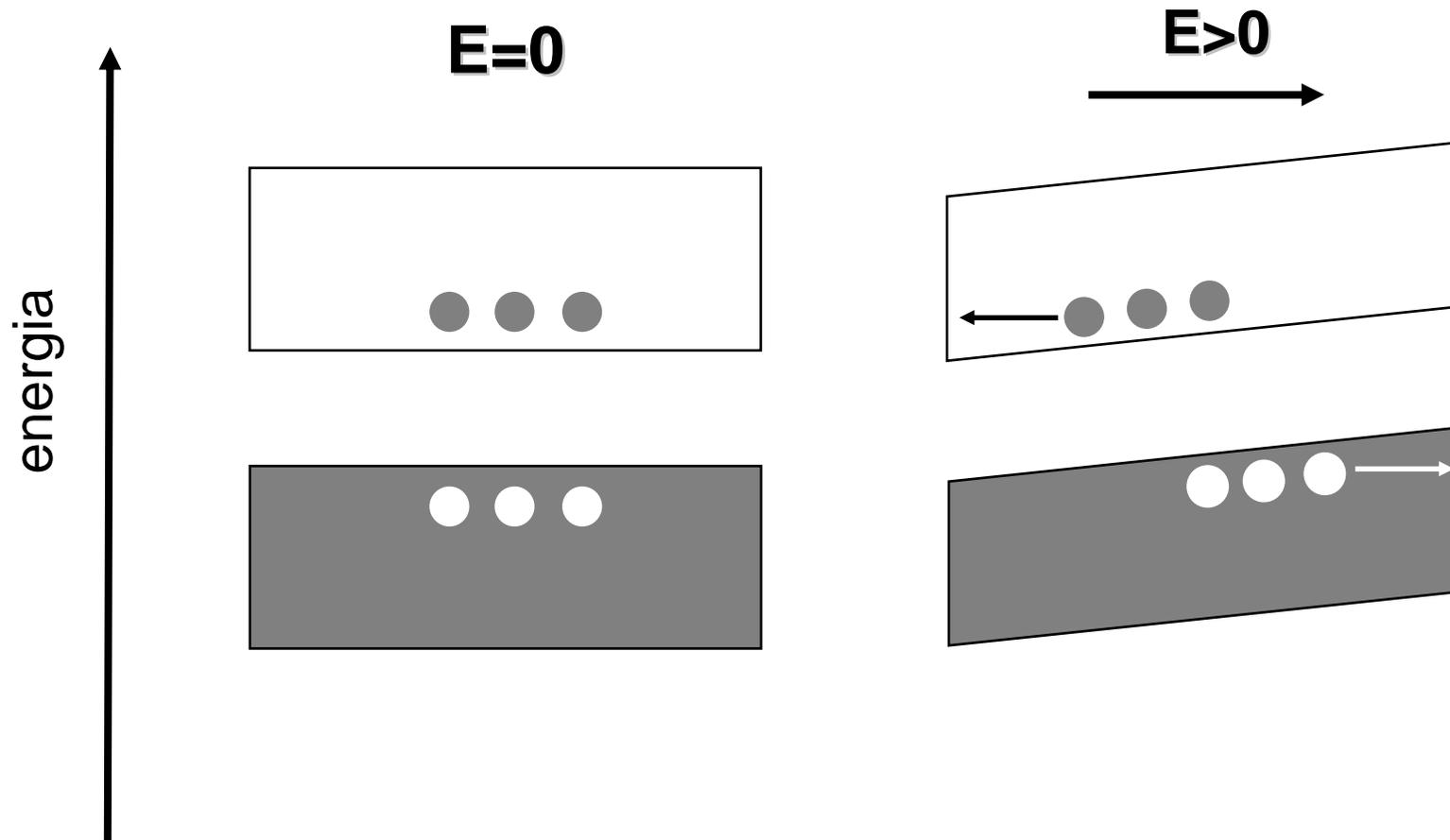
I semiconduttori (monoatomici gruppo IV, binari III-V e II-VI) sono caratterizzati da un gap di energia piccolo, generalmente < 4 eV.

Il ruolo della temperatura



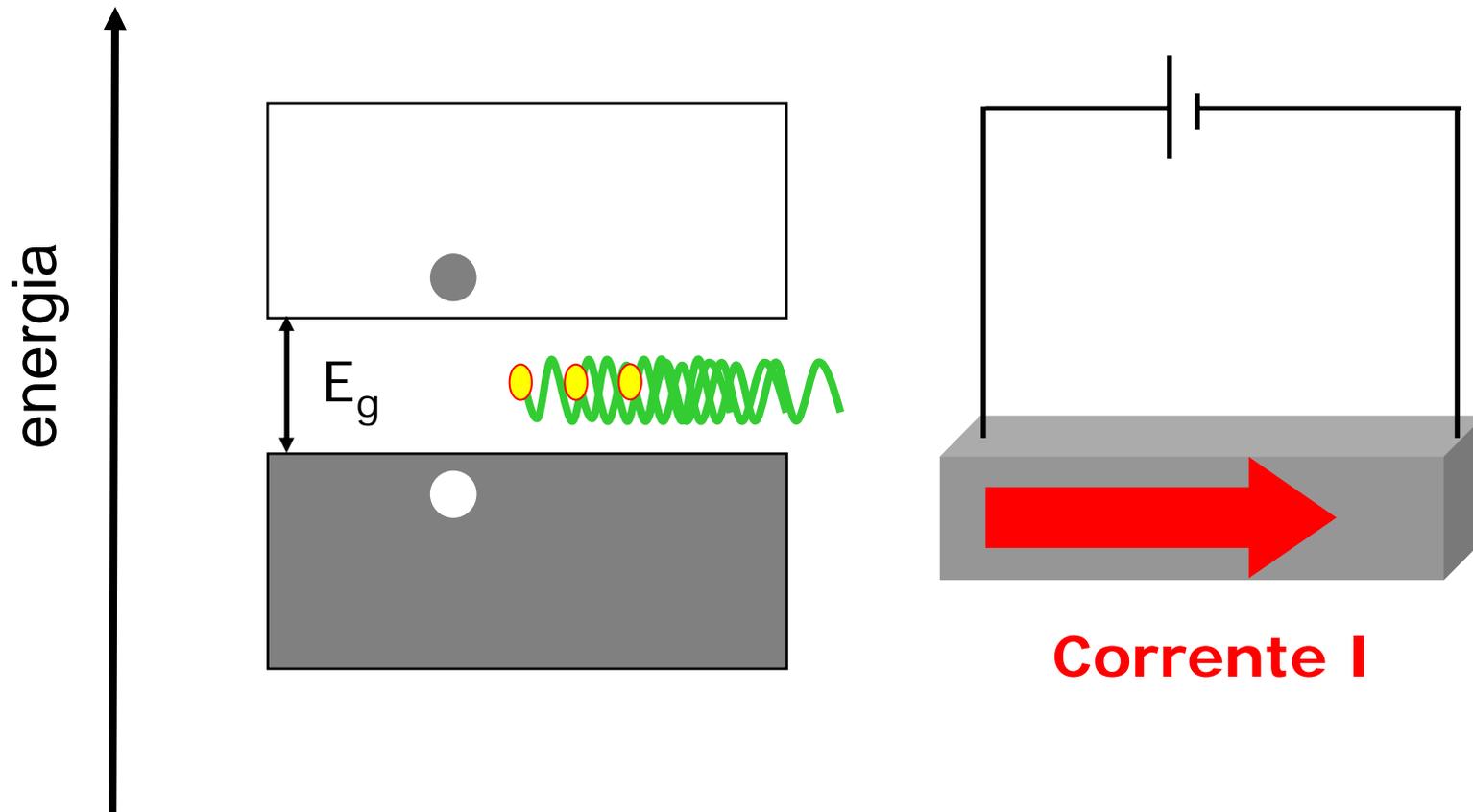
Aumentando la temperatura, a causa dell'agitazione termica, si creano elettroni in banda di conduzione e lacune in banda di valenza: per questo motivo la resistenza elettrica diminuisce.

Elettroni e lacune: effetto di un campo elettrico



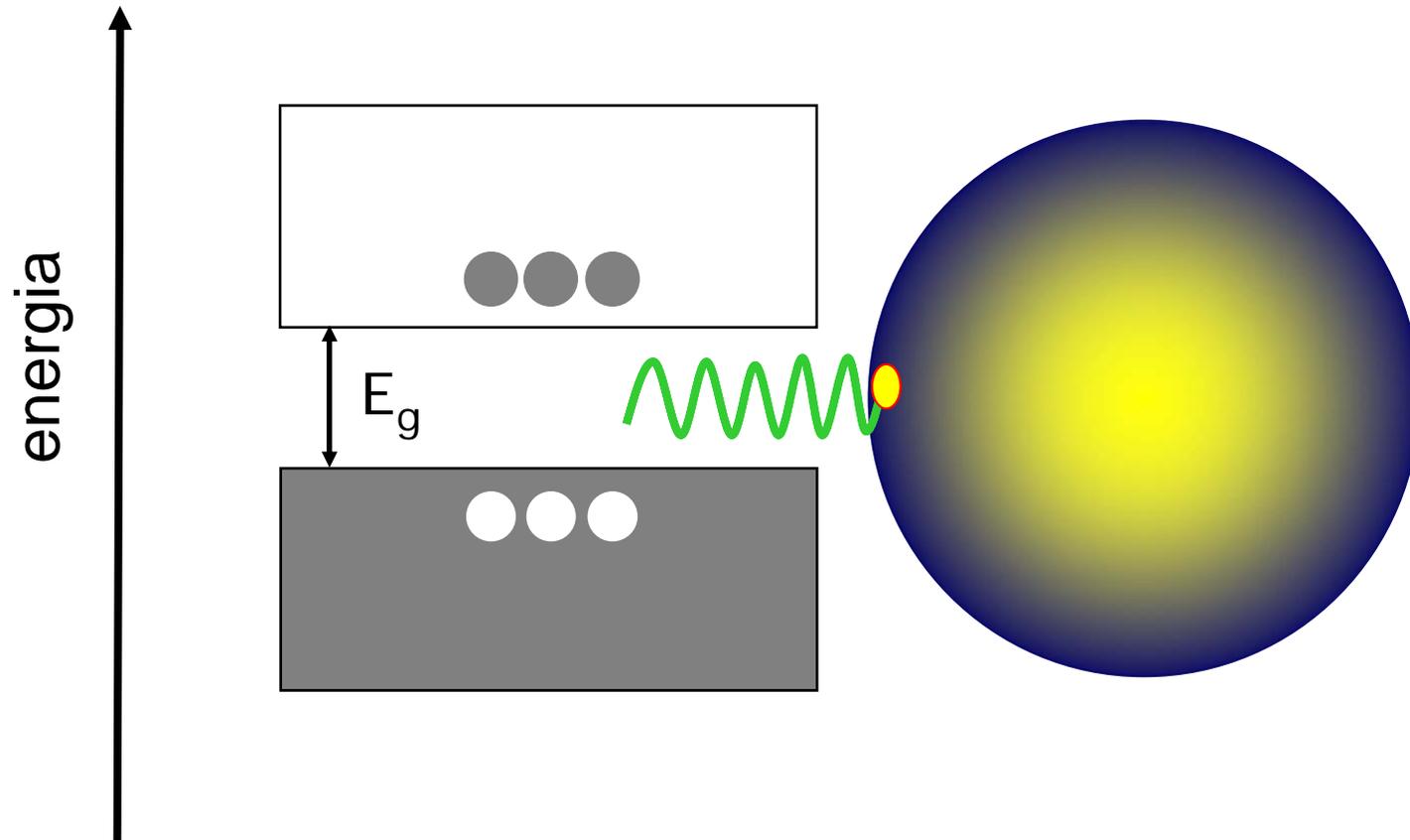
Gli stati vuoti in banda di valenza, o *lacune*, si comportano come particelle cariche positivamente

Fotoeccitazione e fotoconducibilità



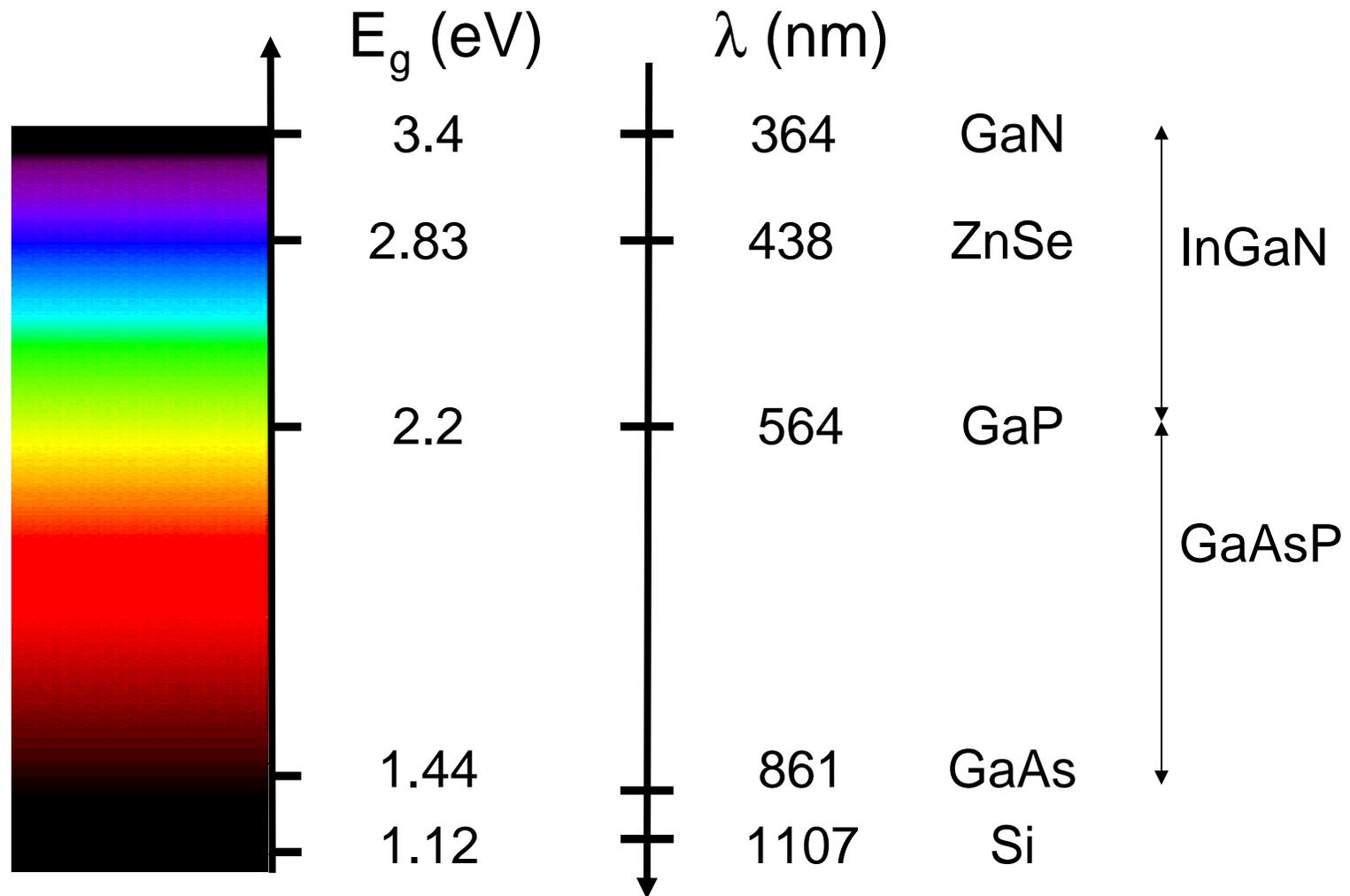
Se il semiconduttore viene illuminato con luce di energia $h\nu > E_g$, la corrente elettrica aumenta. Questo fenomeno è detto **fotoconducibilità**

Emissione di luce



Elettroni e lacune possono ricombinare radiativamente emettendo fotoni con energia $h\nu=E_g \rightarrow$ *luminescenza*

Gap di energia e luce visibile



Utilizzando semiconduttori binari e le loro leghe è possibile ottenere emissione/assorbimento di luce in tutto lo spettro visibile

Fisica e tecnologia dei semiconduttori...

1824: Berzelius isola e identifica il silicio

1873: fotoconducibilità nel selenio

1901- proprietà raddrizzatrici dei cristalli (Si, PbS, SiC) e radiotelegrafia

1907: elettroluminescenza (carburo di silicio)

1927: LED (carburo di silicio)

1925- meccanica quantistica, teoria della conduzione elettrica nei solidi

1930- teoria giunzione semiconduttore-metallo e giunzione p-n

1940: radar a onde corte basato su giunzione Si-tungsteno

1947: transistor (AT&T Bell Laboratories)

1954: celle fotovoltaiche al silicio (AT&T Bell Labs)



... sviluppo della micro- e optoelettronica

1958: circuito integrato

1961: LED infrarosso basato su giunzione p-n di GaAs

1969: laser rosso a eterogiunzione in AlGaAs

1970: primo microprocessore a 4 bit

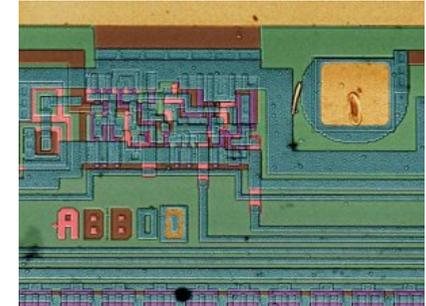
1979: compact disc (laser rosso, $\lambda=720$ nm)

1993: LED blu in InGaN/AlGaIn/GaN

1995: laser blu in InGaN/AlGaIn/GaN

2002: blu-ray disc (laser blu, $\lambda=405$ nm)

2006: lampada a LED in luce bianca



Indice

- Fotovoltaico e LED: cenni storici
- Luce: onde elettromagnetiche e fotoni, spettro solare
- Isolanti, semiconduttori, metalli. Resistenza elettrica
- Semiconduttori: bande e gap, portatori, assorbimento
- **Semiconduttori: drogaggio, giunzione p-n**
- LED in luce blu e in luce bianca
- Celle fotovoltaiche

Il drogaggio

una tecnica per controllare il numero dei portatori di carica

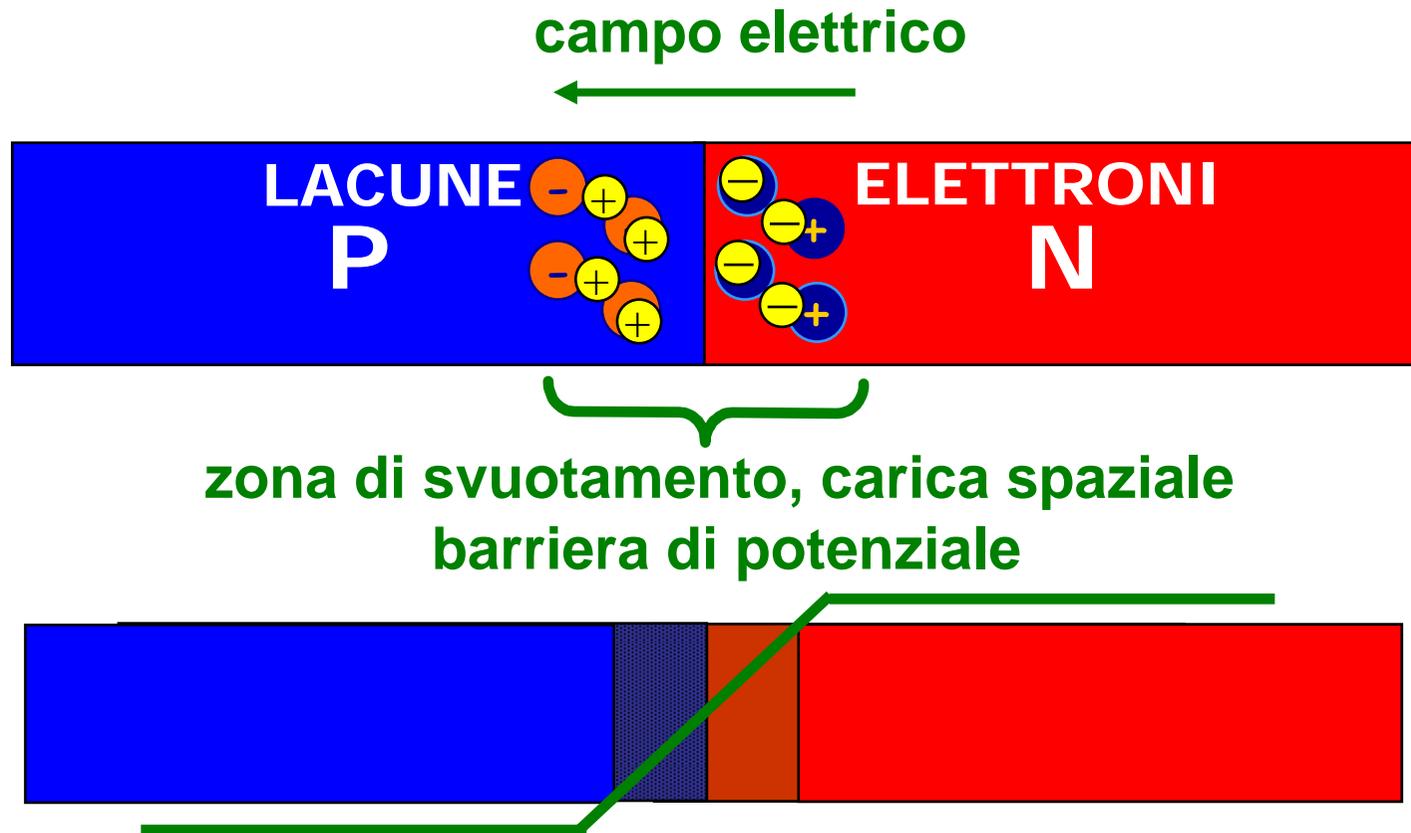
Come funziona? Prendiamo il **Silicio**:

atomi con un elettrone in più \Rightarrow **donori**,
forniscono elettroni in banda di
conduzione: *drogaggio di tipo n*

atomi con un el. in meno \Rightarrow **accettori**,
forniscono lacune in banda di valenza:
drogaggio di tipo p

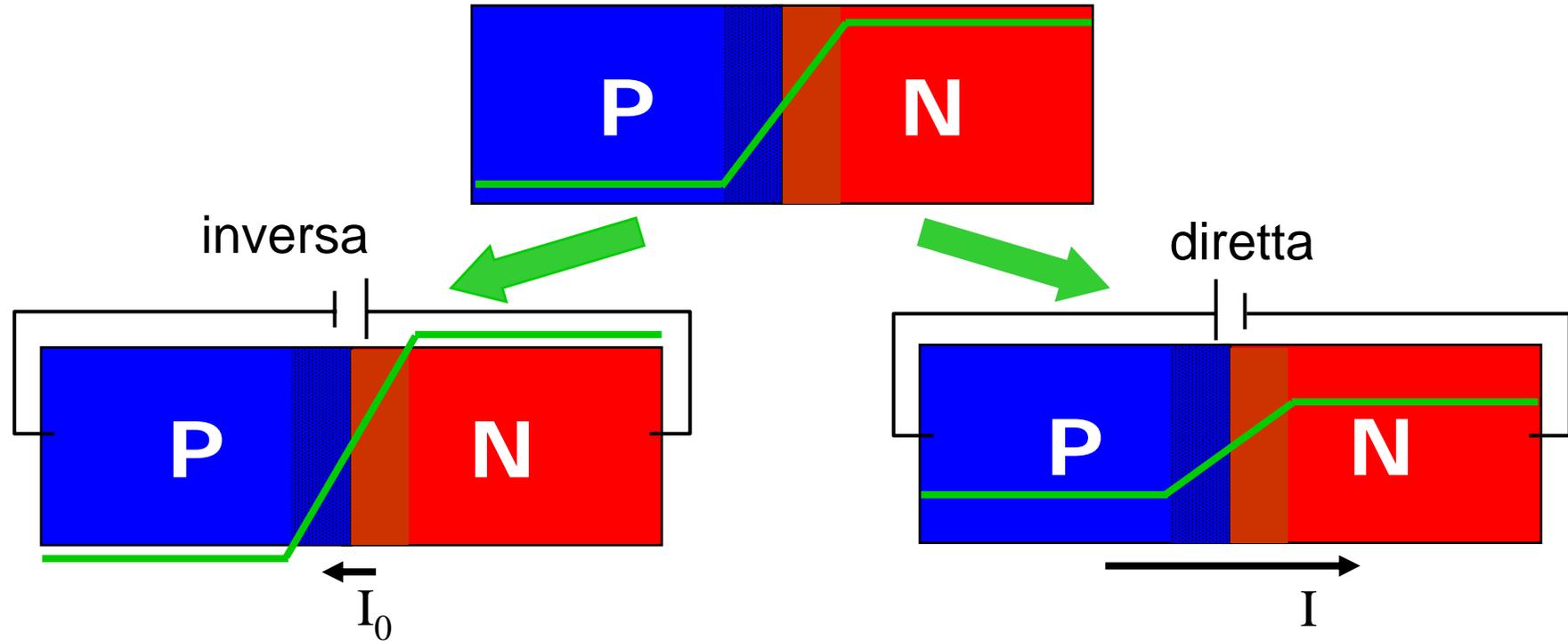
		III	IV	V
		5	6	7
		B	C	N
		10.811	12.0112	14.0067
		13	14	15
		Al	Si	P
		26.9815	28.0855	30.9738
29	30	31	32	33
Cu	Zn	Ga	Ge	As
63.54	65.38	69.72	72.59	74.9216
47	48	49	50	51
Ag	Cd	In	Sn	Sb
107.870	112.40	114.82	118.69	121.75
79	80	81	82	83
Au	Hg	Tl	Pb	Bi
196.967	200.59	204.37	207.19	208.980

La giunzione p-n: il “cuore” dei dispositivi a semiconduttore



Il campo elettrico nella zona di svuotamento si oppone alla diffusione dei portatori maggioritari (lacune dal lato p, elettroni dal lato n)

Polarizzazione della giunzione p-n



Aumento della barriera

**Minimo passaggio
di corrente**

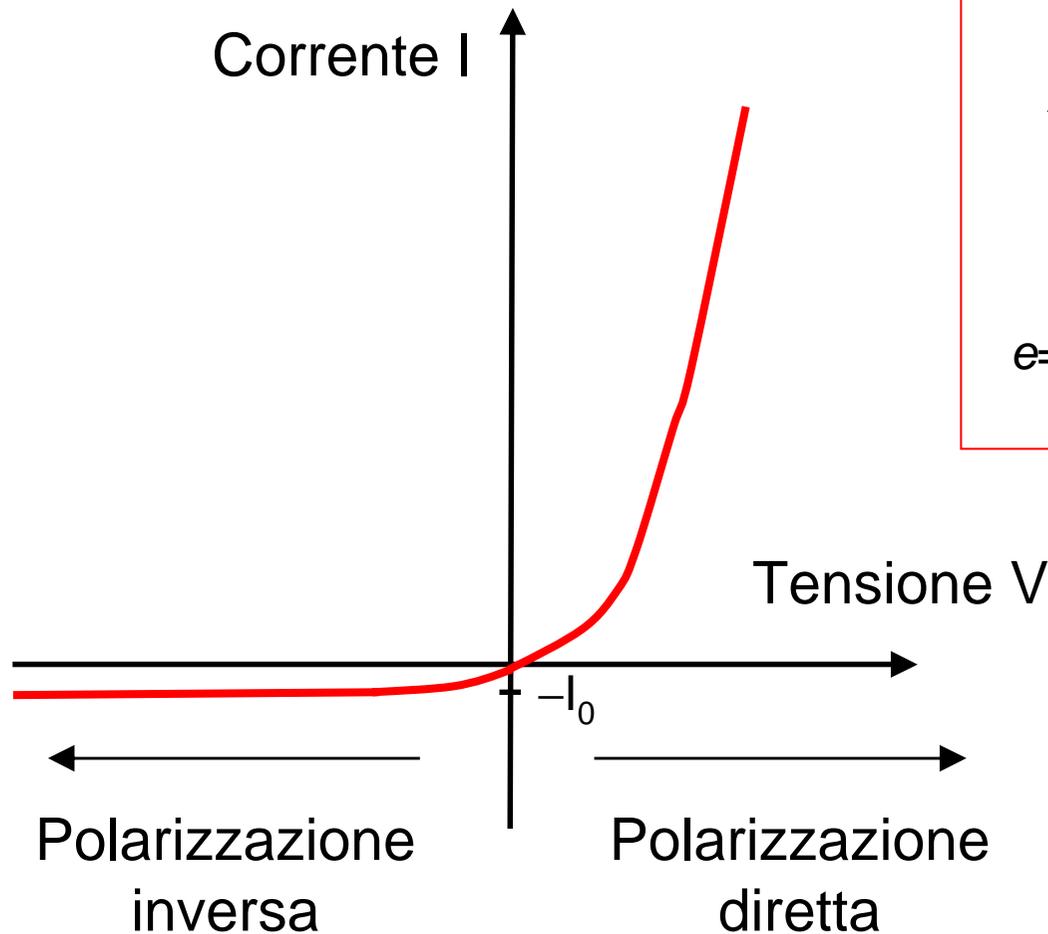


Riduzione della barriera

**Forte passaggio
di corrente**



Caratteristica I-V del diodo a giunzione



$$I = I_0 \left(e^{eV / k_B T} - 1 \right)$$

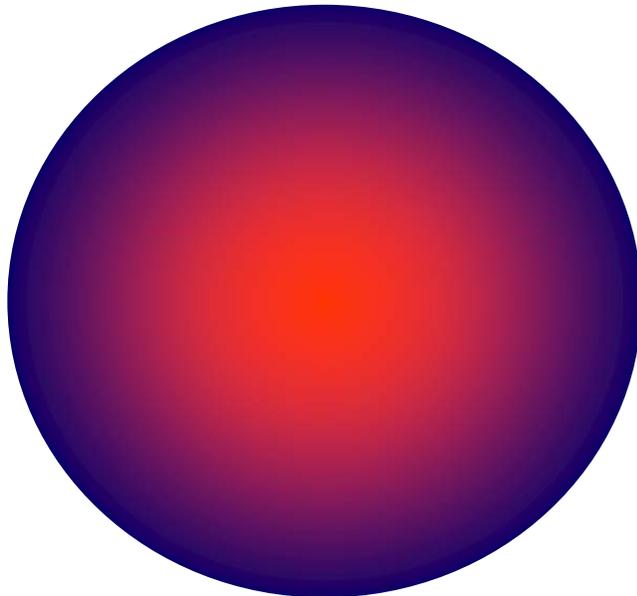
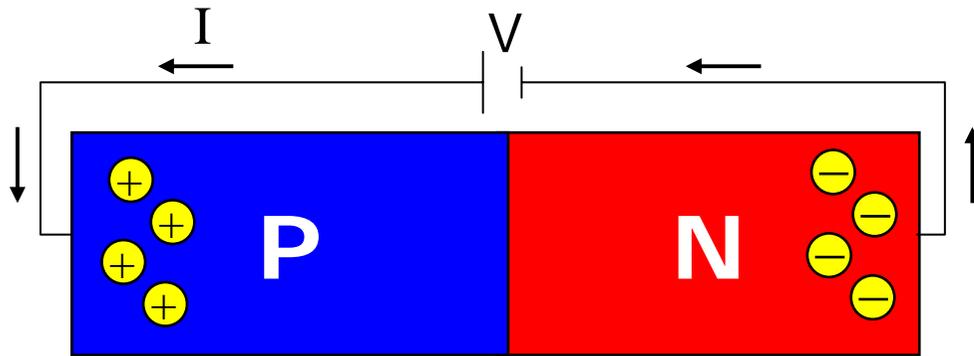
Legge del diodo

$$e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}, \quad k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

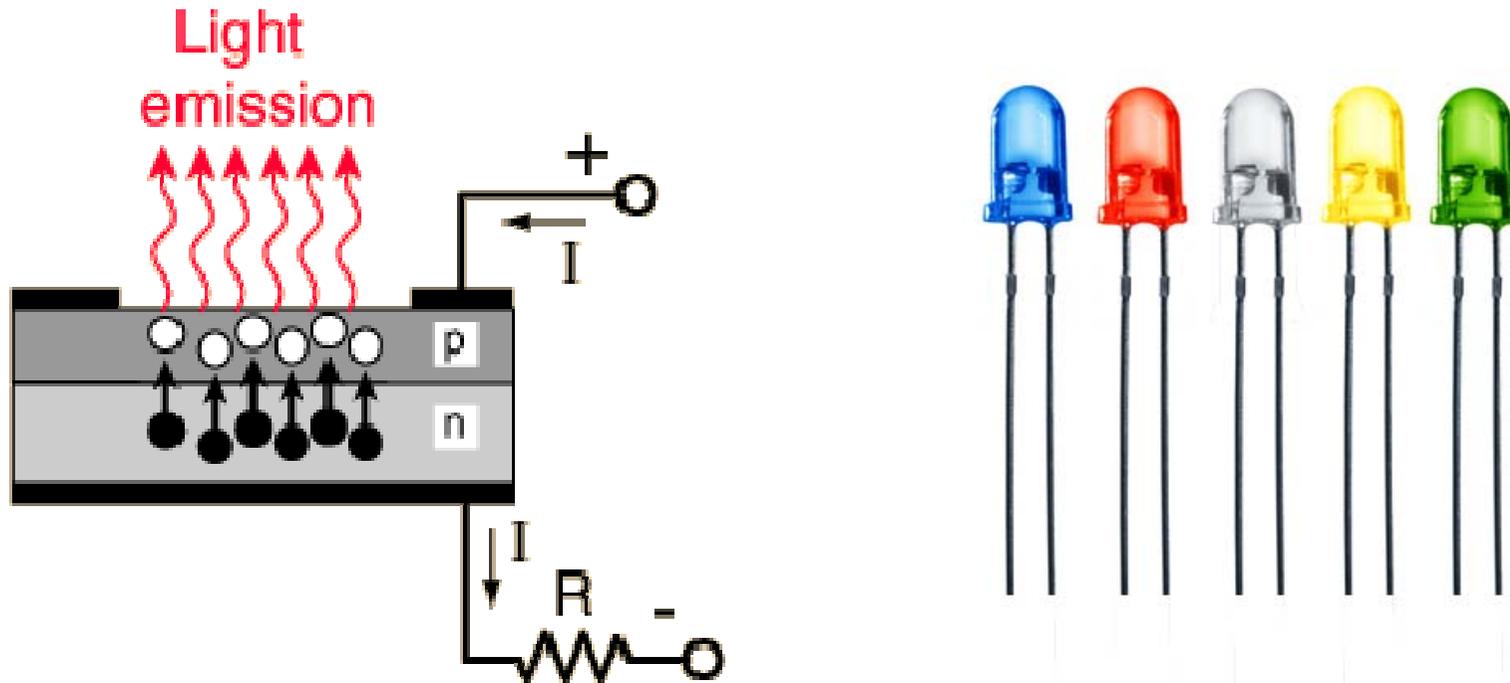
Indice

- Fotovoltaico e LED: cenni storici
- Luce: onde elettromagnetiche e fotoni, spettro solare
- Isolanti, semiconduttori, metalli. Resistenza elettrica
- Semiconduttori: bande e gap, portatori, assorbimento
- Semiconduttori: drogaggio, giunzione p-n
- **LED in luce blu e in luce bianca**
- Celle fotovoltaiche

Applicazioni della giunzione p-n: LED e laser a semiconduttore (con composti III-V: GaAsP, InGaN, ...)



LED (Light Emitting Device)



Il colore, ossia la lunghezza d'onda della luce emessa, dipende dal gap di energia del materiale semiconduttore secondo la relazione

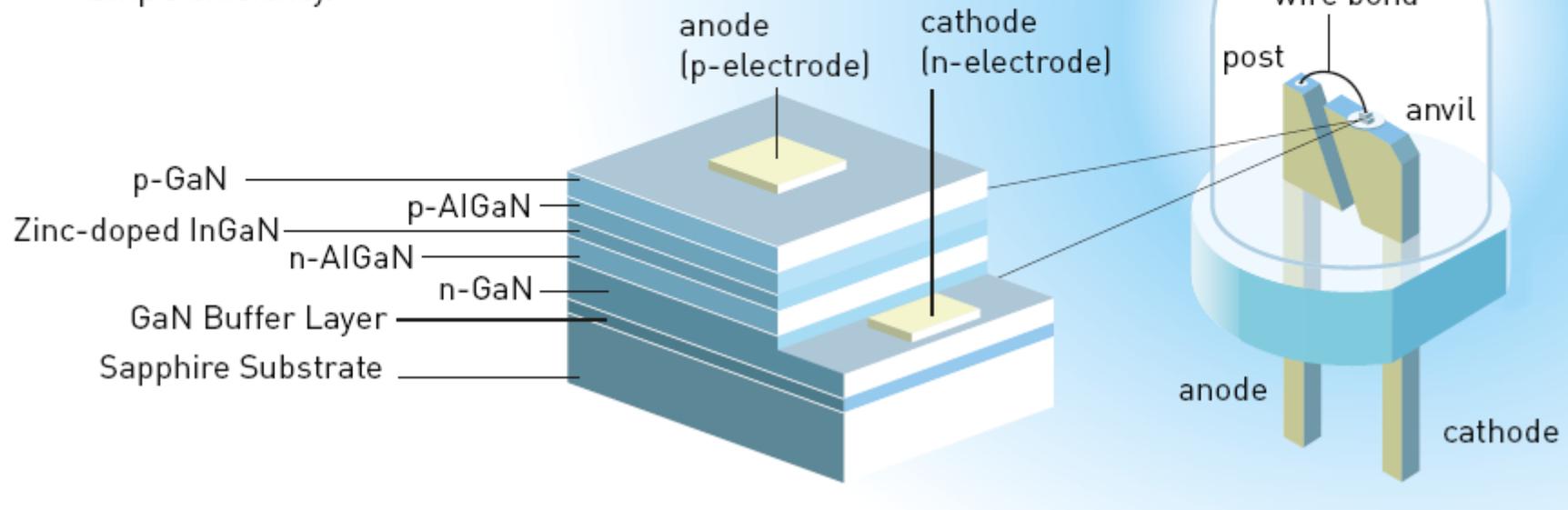
$$E_g = h\nu = hc/\lambda$$

LED blu:

basati su GaN e leghe ternarie InGaN, AlGaN

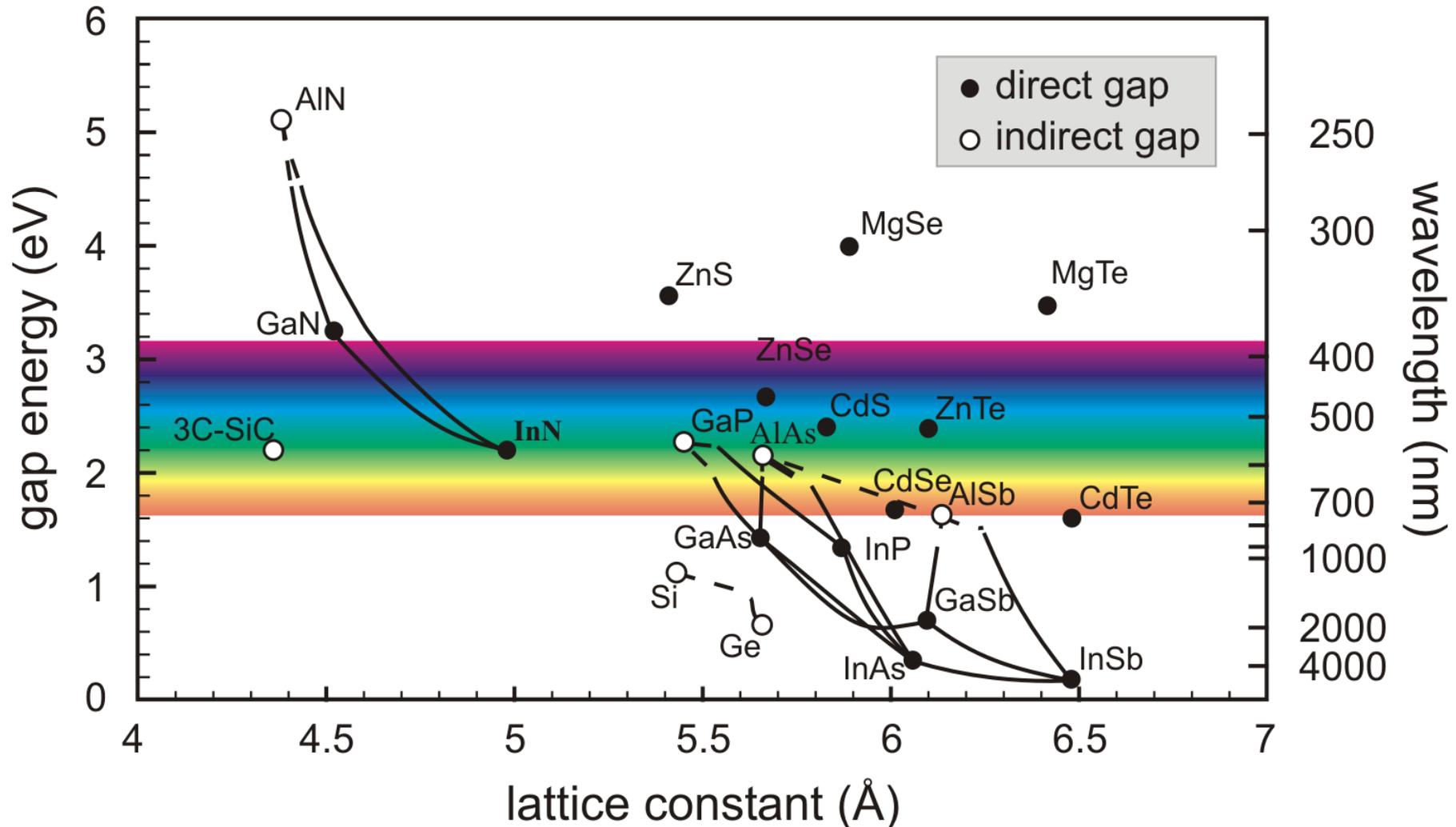
⇒ problema di *strain* fra materiali con passi reticolari diversi

Blue LED lamp. The light-emitting diode in this lamp consists of several different layers of gallium nitride (GaN). By mixing in indium (In) and aluminium (Al), the Laureates succeeded in increasing the lamp's efficiency.



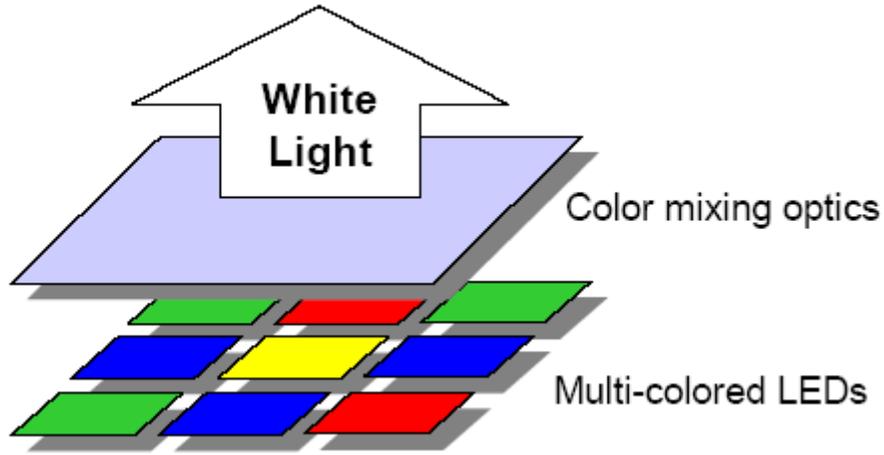
Premio Nobel per la Fisica 2014: <http://www.nobelprize.org>

Gap di energia e passo reticolare

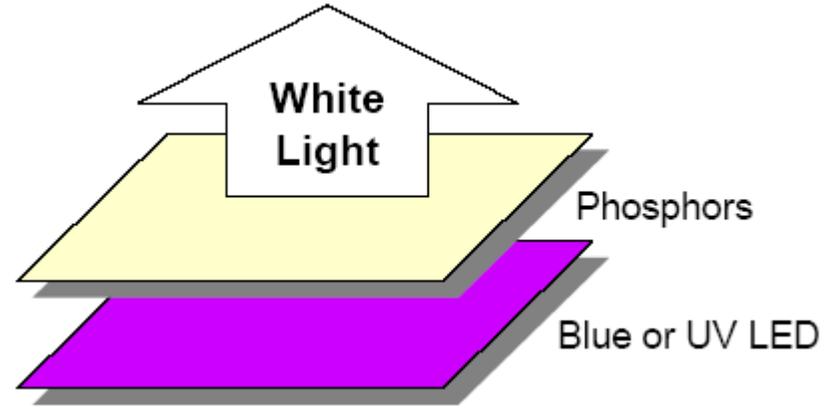


Due materiali crescono bene uno sull'altro se hanno lo stesso passo reticolare. Altrimenti... problema dello **strain**

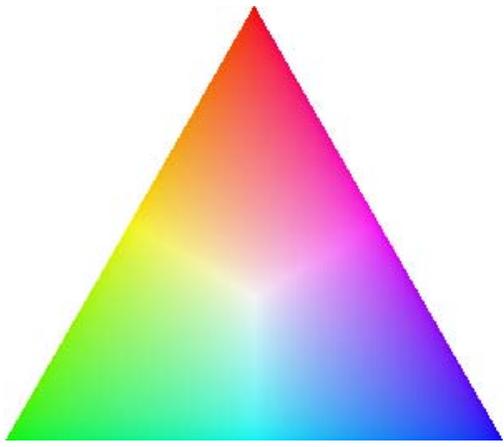
LED a luce bianca



LED RGB (Red-Green-Blue)



LED a fosfori



il "triangolo dei colori"



Illuminazione a LED: risparmio energetico

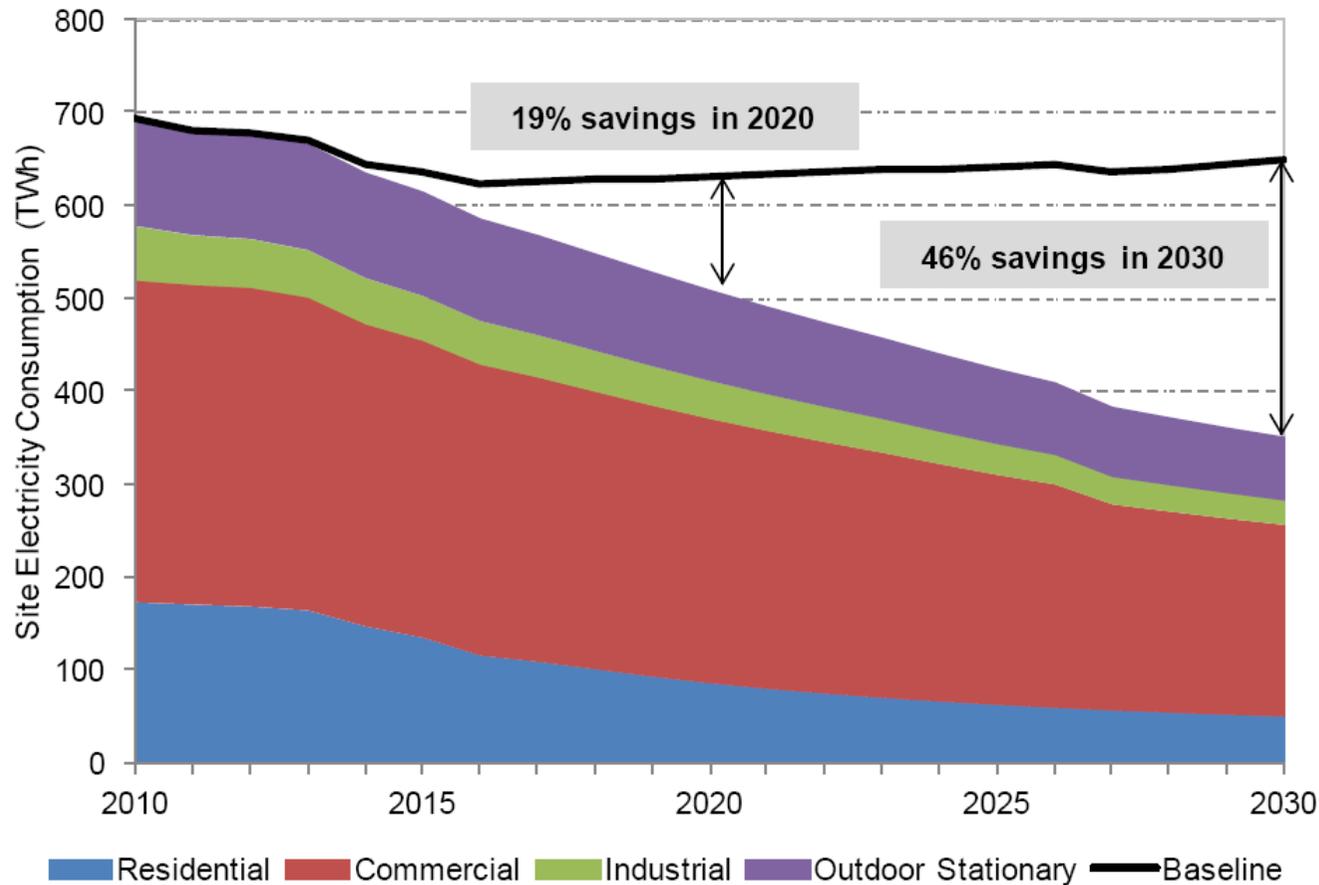
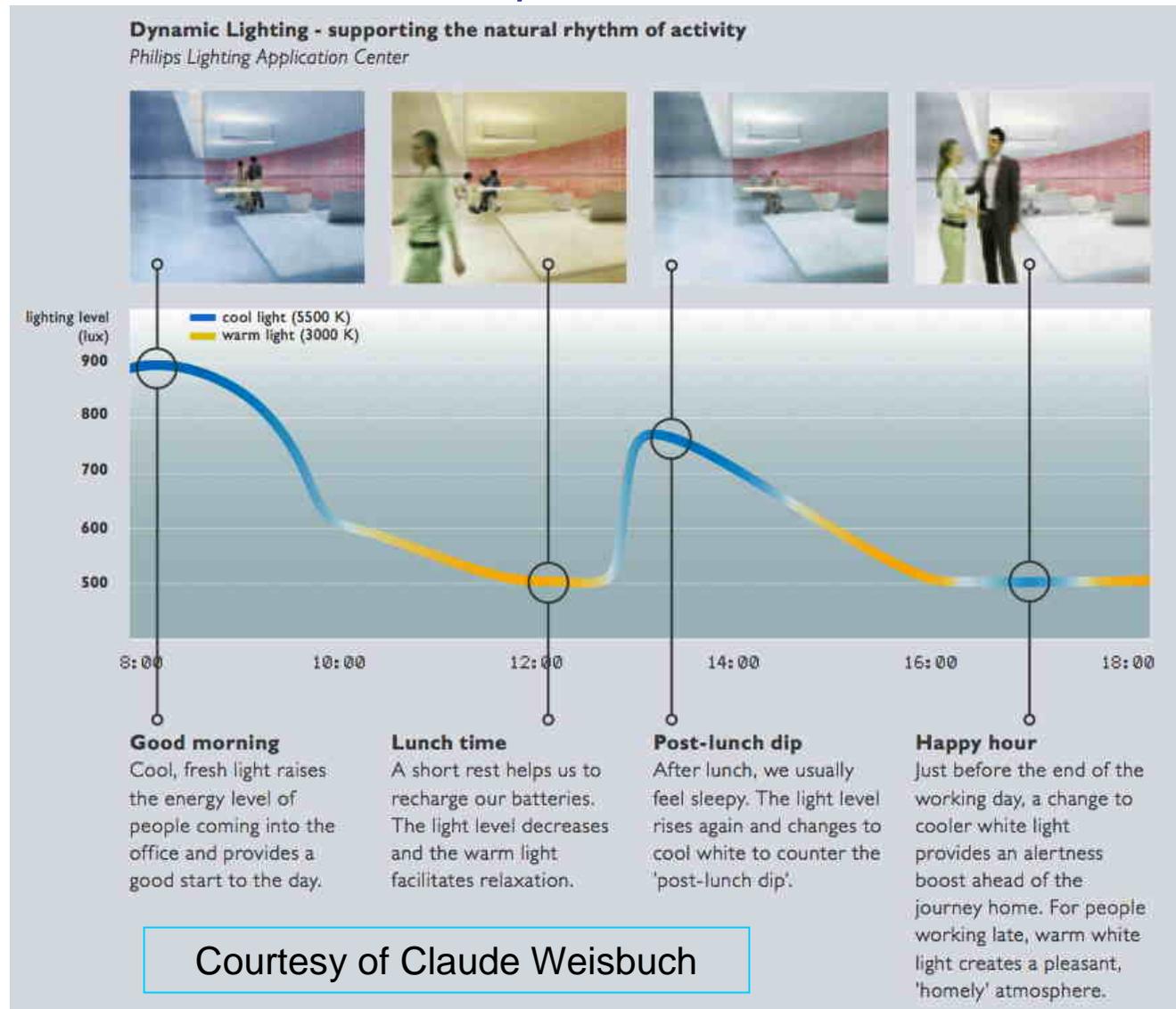


Figure 2.5: Forecasted U.S. Lighting Energy Consumption and Savings, 2010 to 2030

Fonte: US DoE, Solid State Lighting: Multi-year Program Plan, 2012

In futuro: illuminazione dinamica

può seguire il ritmo naturale delle attività, grazie a LED RGB con controllo indipendente della corrente



Salute e benessere

NORMAL

Normal Class Lessons Standard Color Tone



ENERGY

Support Fresh Start (Morning) or (Early Afternoon)
Very Cool Color Tone



FOCUS

Concentration for Testing Cool Color Tone



CALM

When Class Is Hyperactive Warm Color Tone



LED in sala operatoria

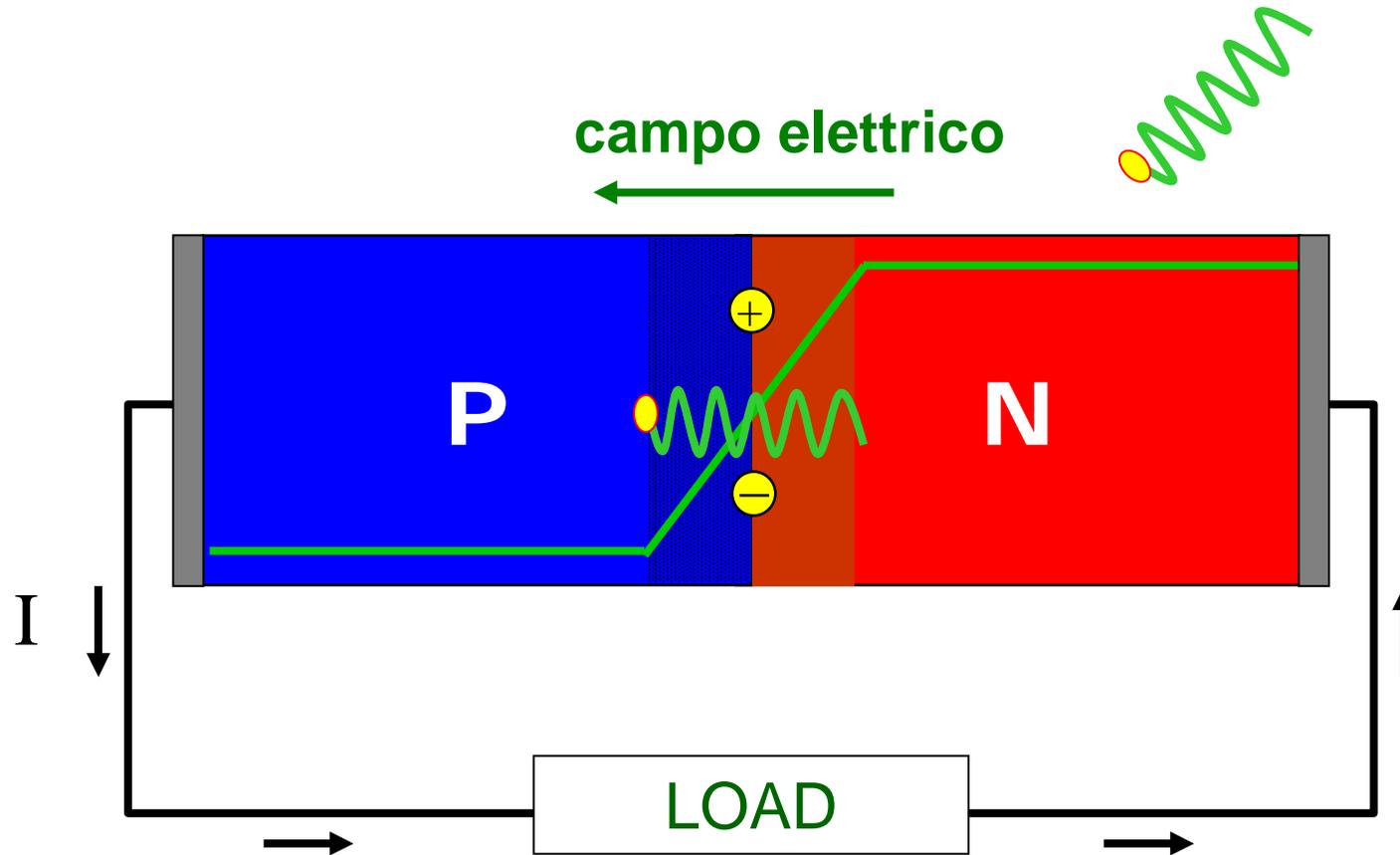


- Controllo del contrasto dei tessuti
 - Controllo del colore a seconda della durata dell'intervento
 - No emissione infrarossa → no emissione termica, fino a 6 °C in meno
→ comfort per il chirurgo e per il paziente
- ... e per la sala di recupero post-operatorio: luce “calda” per conciliare il riposo e il recupero!

Indice

- Fotovoltaico e LED: cenni storici
- Luce: onde elettromagnetiche e fotoni, spettro solare
- Isolanti, semiconduttori, metalli. Resistenza elettrica
- Semiconduttori: bande e gap, portatori, assorbimento
- Semiconduttori: drogaggio, giunzione p-n
- LED in luce blu e in luce bianca
- **Celle fotovoltaiche**

Cella fotovoltaica: giunzione p-n illuminata

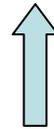


Una cella fotovoltaica funziona in maniera opposta a un LED o un laser a semiconduttore: quando viene illuminata, la corrente prodotta ha il verso della corrente inversa del diodo

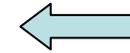
Il silicio: dalla sabbia ai micro-processori



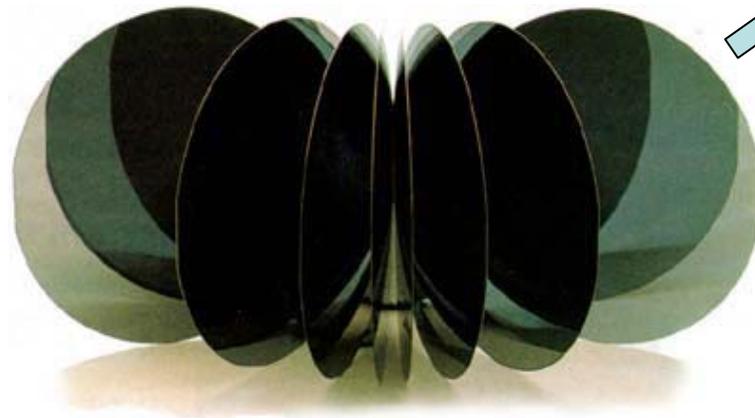
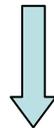
Lingotto



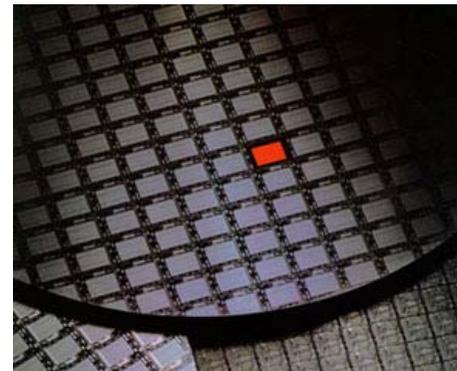
Silicio ultra-puro



Wafer



Chip



oppure



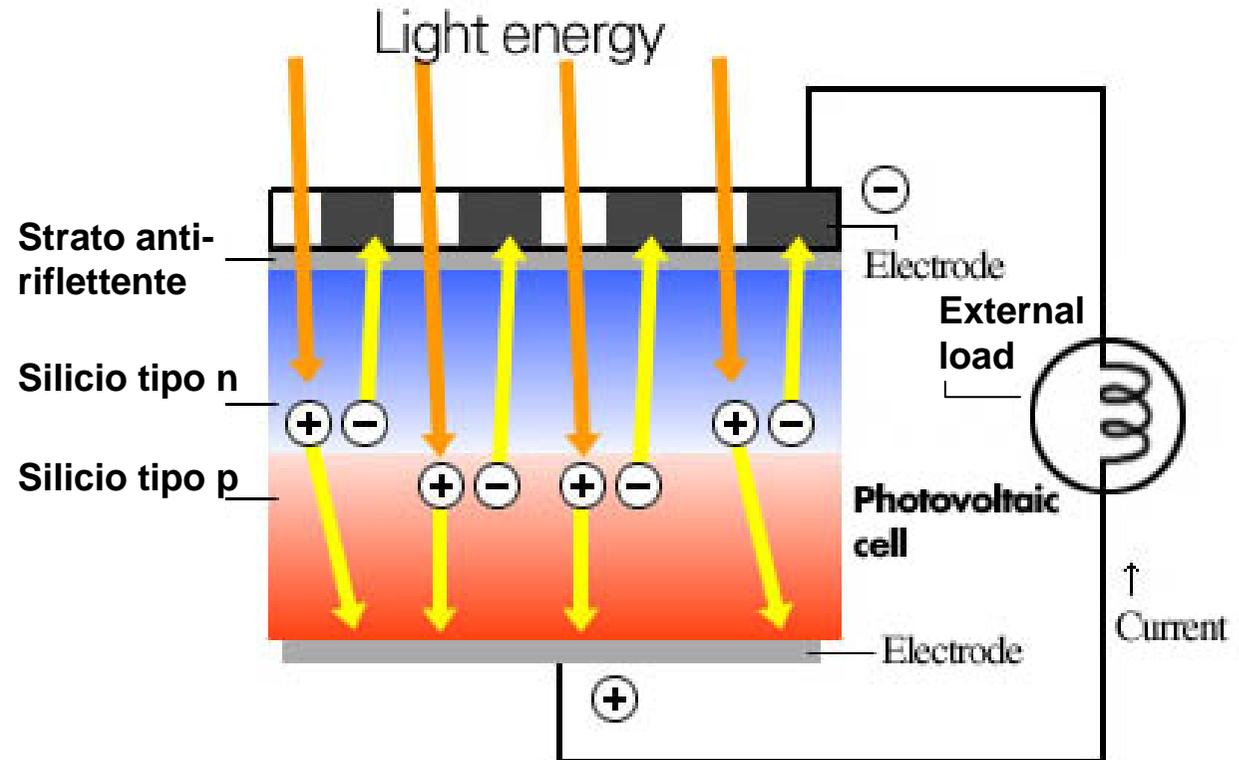
Cella solare



La tecnologia delle celle fotovoltaiche di semiconduttori è molto vicina alle tecnologie della microelettronica

Struttura di una cella fotovoltaica

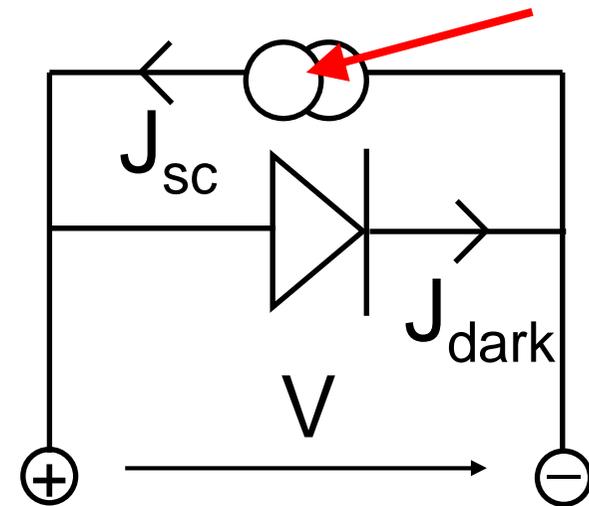
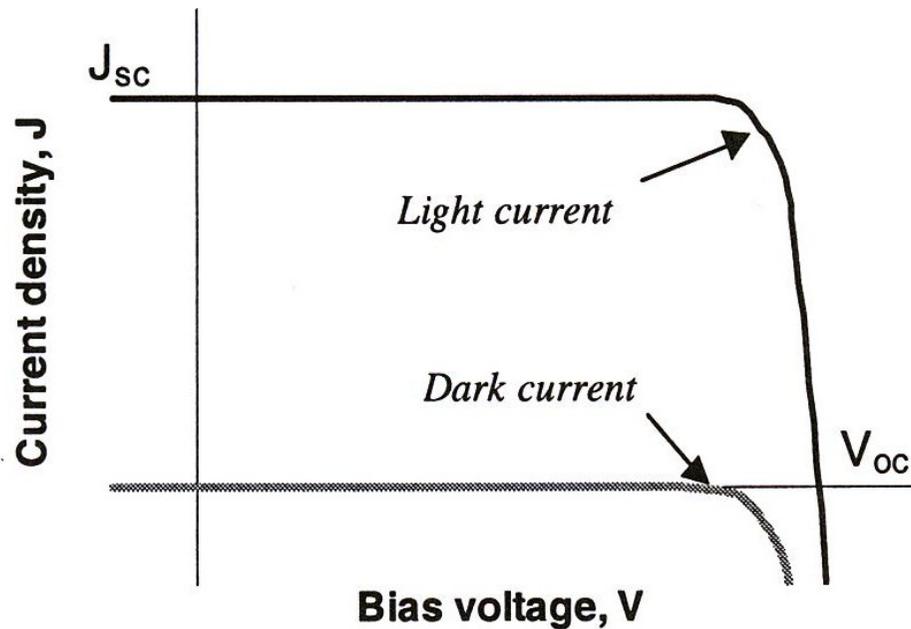
La conversione fotovoltaica dell'energia solare si basa sull'assorbimento di luce e sulla separazione di carica in giunzioni p-n



I parametri fondamentali di una cella fotovoltaica sono:

- La corrente di corto circuito J_{sc} (=la corrente che scorre a circuito chiuso)
- La tensione a circuito aperto V_{oc} (=la differenza di potenziale in assenza di corrente)
- L'efficienza di conversione di energia (=il rapporto fra energia prodotta nel carico esterno ed energia incidente dal Sole)

Caratteristica I-V di una cella solare



Approssimazione di sovrapposizione:

$$J(V) = J_{sc} - J_{dark} = J_{sc} - J_0(e^{eV/k_B T} - 1)$$

J_{sc} =corrente di corto circuito, V_{oc} =tensione di circuito aperto

Celle fotovoltaiche di silicio (wafer)

Silicio mono-cristallino



Silicio poli-cristallino



Le celle fotovoltaiche basate su fette (wafer) di silicio coprono circa il 90% del mercato mondiale del fotovoltaico

Celle fotovoltaiche a film sottile

Silicio amorfo



Telluriuro di Cadmio



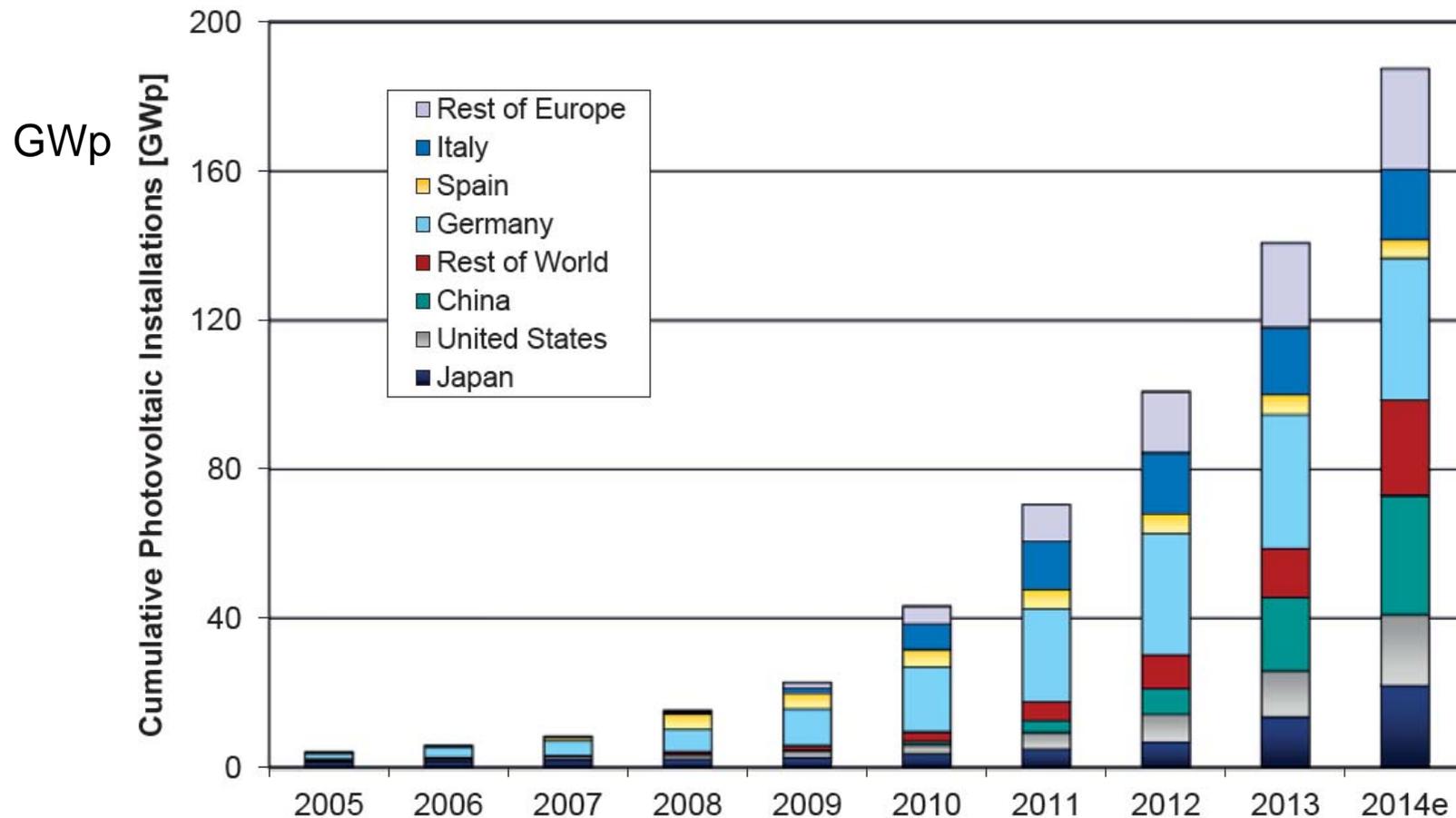
CIGS – CuInGaSe_2



Questi tipi di celle fotovoltaiche si avvalgono di tecnologie diverse, ma in tutti i casi utilizzano strati molto sottili (1-2 μm o anche meno) di semiconduttori.

Gran parte della ricerca di base sul fotovoltaico è orientata allo sviluppo di nuovi concetti, anche basati sulle nanotecnologie, per aumentare l'efficienza e ridurre i costi dei moduli. Le celle a film sottile hanno notevoli margini di miglioramento – ma la ricerca è essenziale!

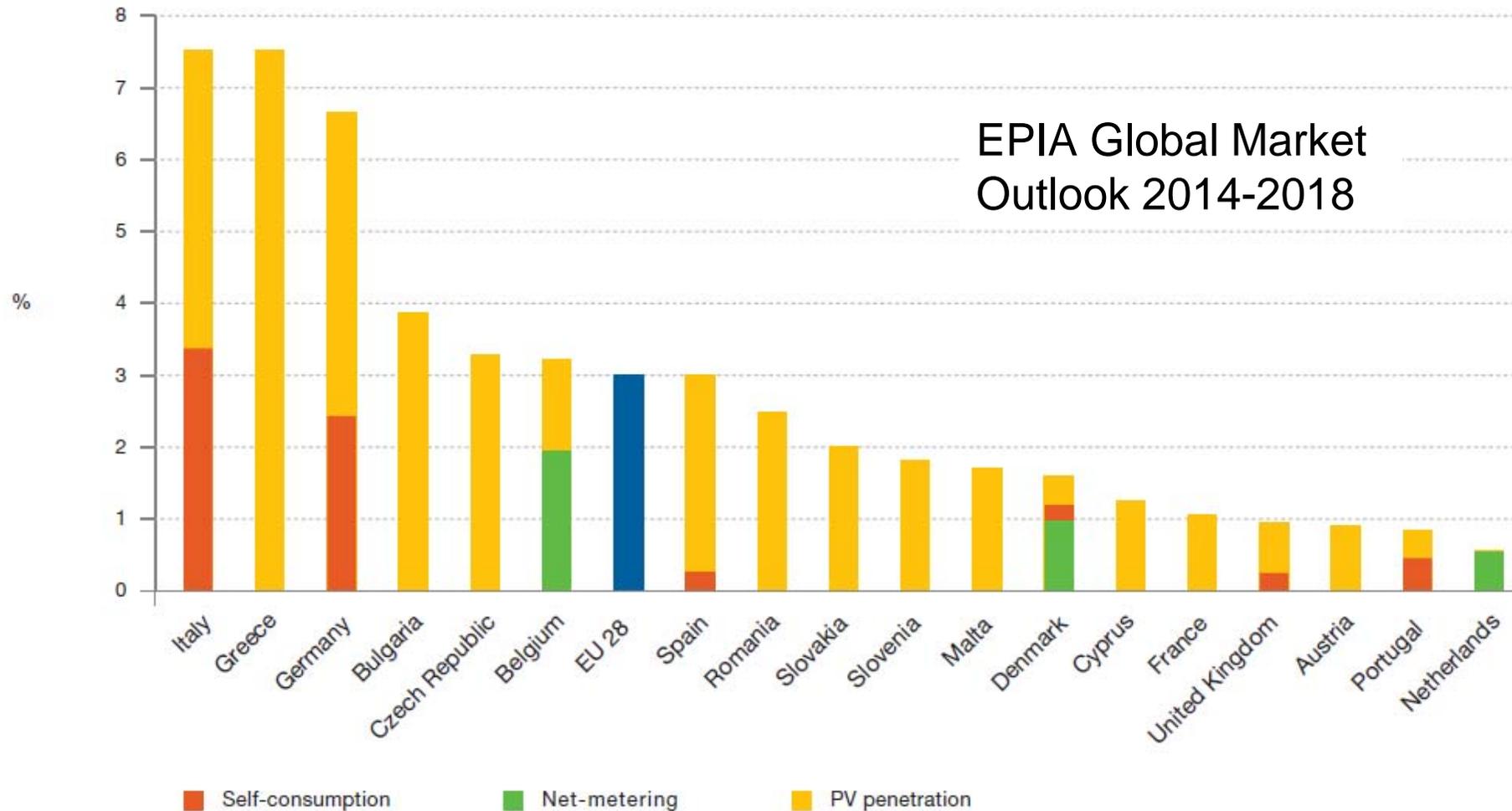
Potenza fotovoltaica installata: evoluzione storica



Fonte: JRC EU PV report 2014

Il tasso di crescita annuo è fra il 24% e il 39%, con un tempo di raddoppio fra 2 e 3 anni e una continua riduzione dei costi grazie all'economia di scala

Contributo del fotovoltaico al consumo di energia in EU 28 nel 2013



Fotovoltaico in Italia



L'Italia è attualmente il secondo paese al mondo per potenza fotovoltaica installata (18.2 GW al 9 giugno 2015): vedi www.gse.it

Con questi numeri, il fotovoltaico in Italia può contribuire fino al 30% della potenza di picco (~56 GW) e circa il 7% dell'energia elettrica prodotta in un anno (~300 TWh).

Ricerca pura o ricerca applicata?

- **LED e celle fotovoltaiche** sono dispositivi basati sui semiconduttori. Il loro comportamento dipende in maniera cruciale dalle proprietà quantistiche della materia e della radiazione elettromagnetica (luce).
- La comprensione profonda di queste proprietà è alla base dello sviluppo della conoscenza in fisica della materia, così come di tutte le applicazioni.
- Fisica dei semiconduttori, microelettronica, optoelettronica, fotonica, fotovoltaico sono campi di ricerca strettamente collegati.
- Nuovi concetti e applicazioni vengono sempre più spesso sviluppati in relazione alle **nanotecnologie**, che dipendono dalle proprietà della materia e della luce su scala submicrometrica ($1\ \mu\text{m}=10^{-6}\ \text{m}$, $1\ \text{nm}=10^{-9}\ \text{m}$).
- L'illuminazione a stato solido (LED) e l'utilizzo dell'energia solare (fotovoltaico) sono una parte importante del mix energetico del futuro, in vista di una soluzione sostenibile del problema energetico.
- **Ricerca pura e ricerca applicata formano un binomio inscindibile**