



# **Semiconduttori e fotovoltaico: una introduzione**

**Lucio Claudio Andreani**

**Dipartimento di Fisica,  
Università di Pavia**

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

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

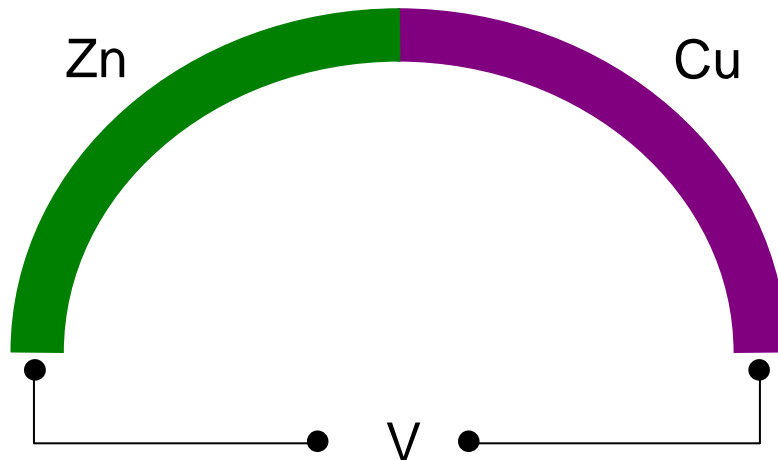
**Stage presso Dipartimento di Fisica, Pavia, 09-06-2014**

# Indice

- **Fotovoltaico: 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
- Celle fotovoltaiche

# Effetto Volta

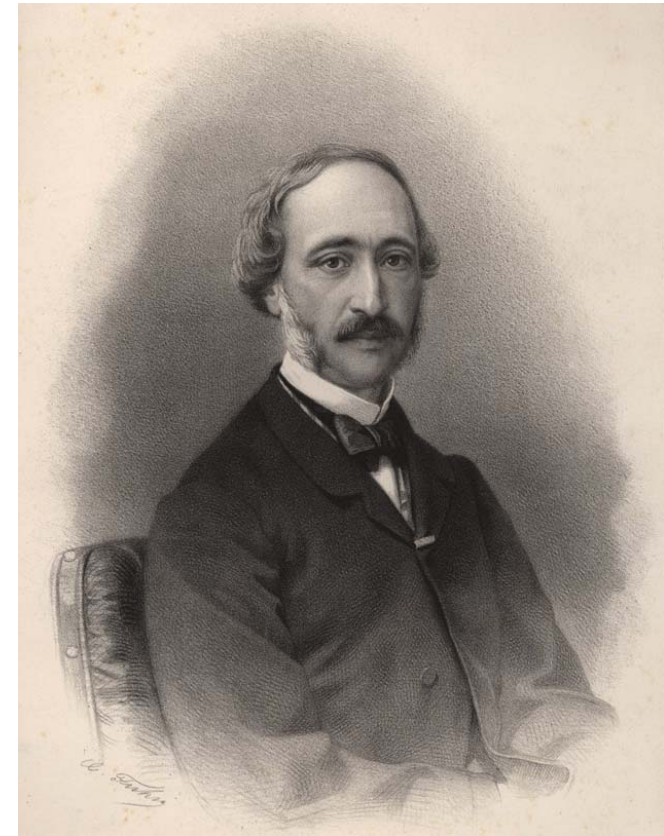
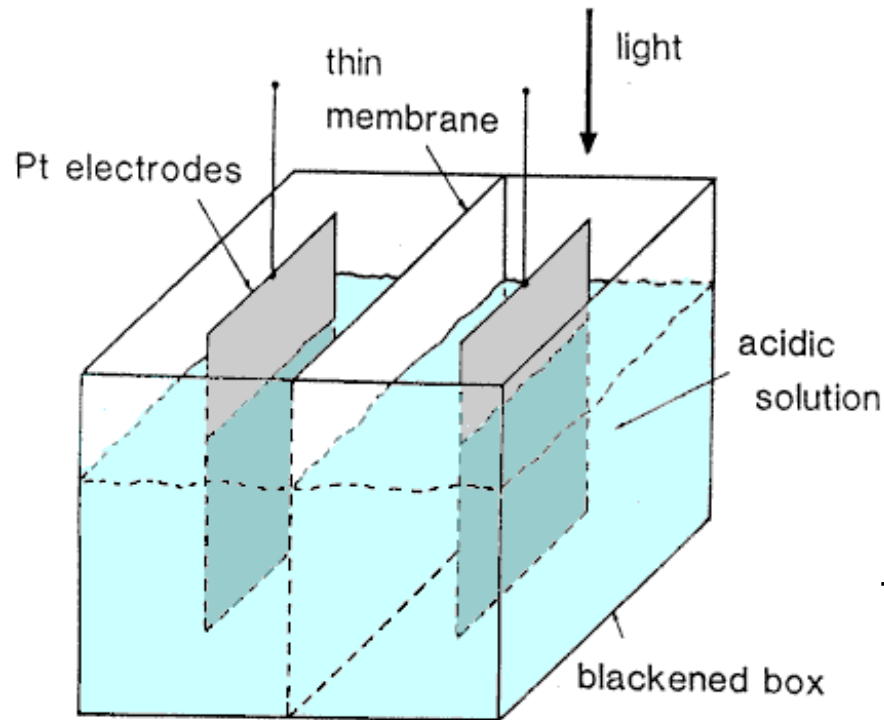
L' **effetto Volta**, scoperto a Pavia nel 1797, è il fenomeno per cui tra due conduttori metallici diversi posti a contatto, in equilibrio termico (con uguale temperatura), caratterizzati da differenti valori del potenziale di estrazione, si stabilisce una piccola differenza di potenziale detta **potenziale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



Alessandro Volta

# Effetto fotovoltaico

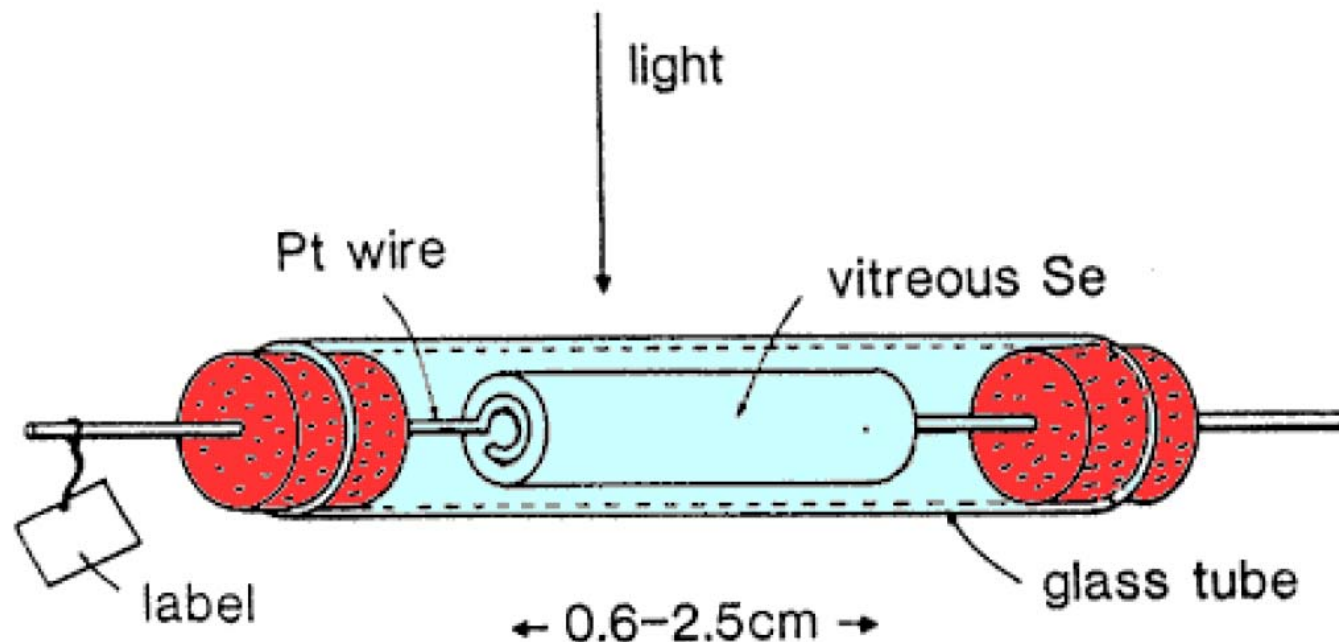
L' **effetto fotovoltaico**, scoperto da Alexandre Edmund Becquerel nel 1839, consiste nella variazione della forza elettromotrice di una cella elettrolitica illuminata – ossia nella creazione di una **differenza di potenziale, a circuito aperto, indotta dall'illuminazione**.



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

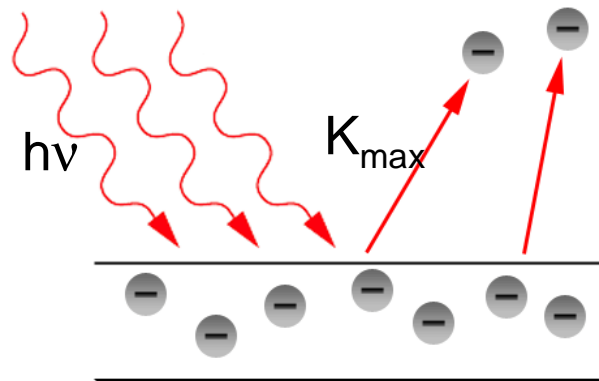
# Fotoconducibilità

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**  $\nu_{th}$ : solo la radiazione di frequenza  $\nu > \nu_{th}$ , viene assorbita e produce fotoelettroni.

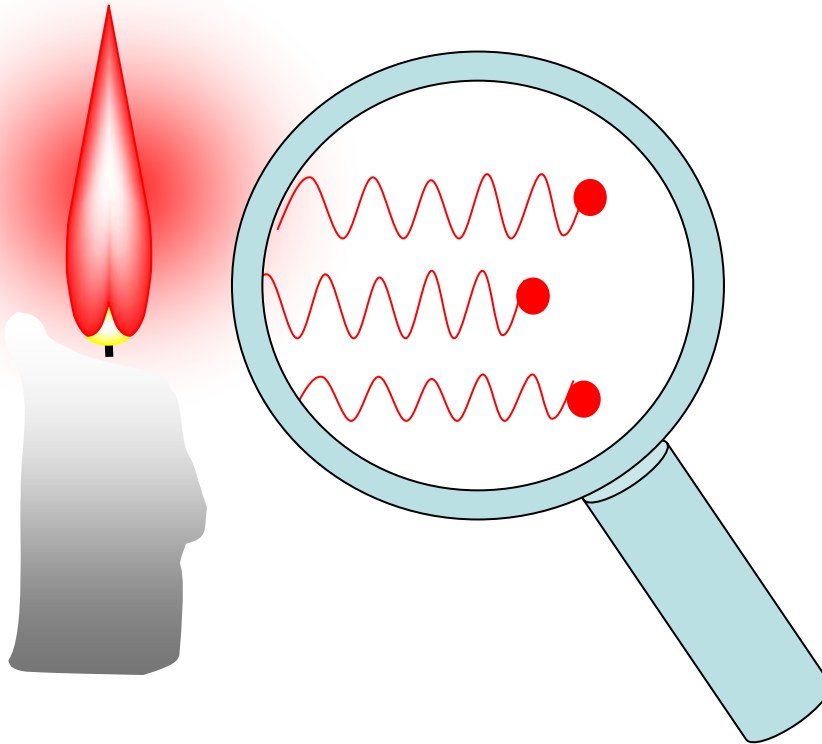


La teoria dell'effetto fotoelettrico fu formulata da Albert Einstein nel 1905. Si assume che la radiazione elettromagnetica consista di **quanti di luce**, o **fotoni**, di energia  $E=h\nu$  dove  $h$  è la costante di Planck. L'energia cinetica massima dei fotoelettroni è  $K_{max}=h\nu-W$ , dove 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

# 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!

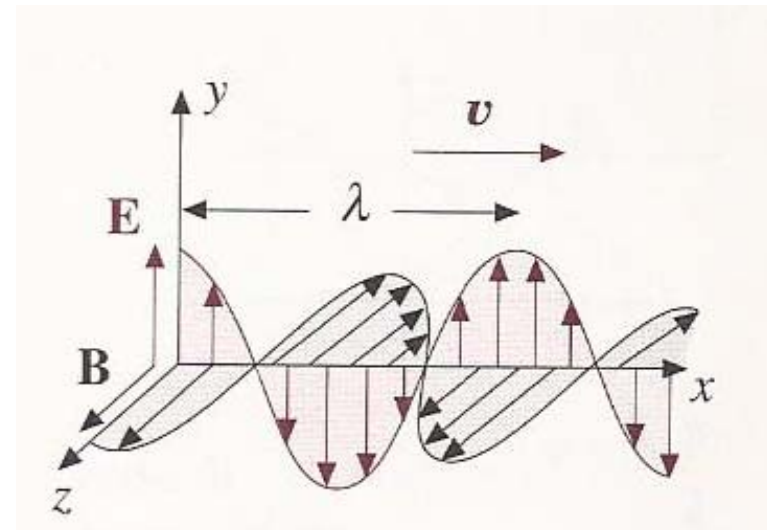
La **radiazione elettromagnetica** ha simultaneamente natura

- 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  $\lambda$
- 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

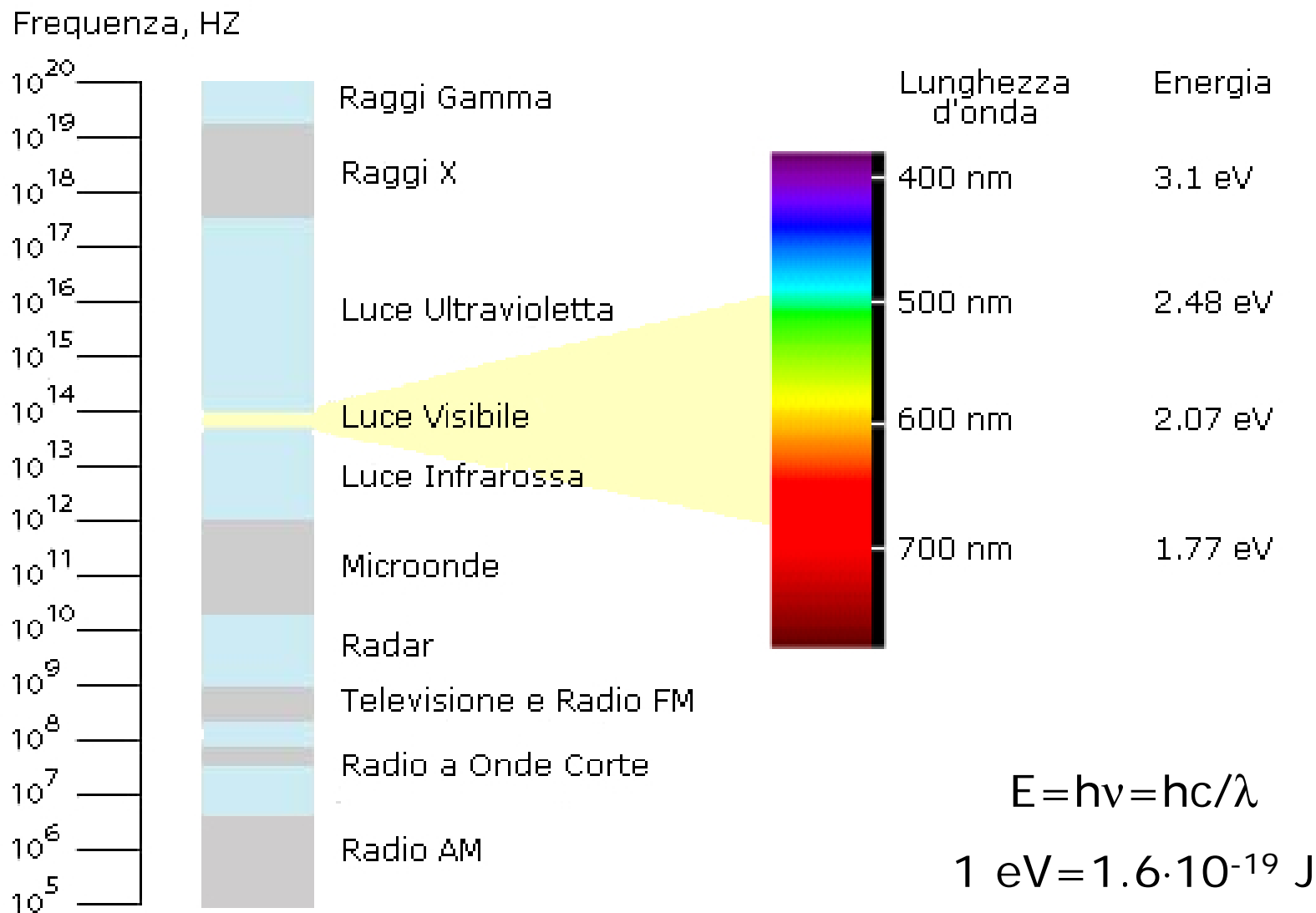
$\nu$ : 400-790 THz                       $\lambda$ : 380-750 nm                      E: 1.65-3.3 eV

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

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

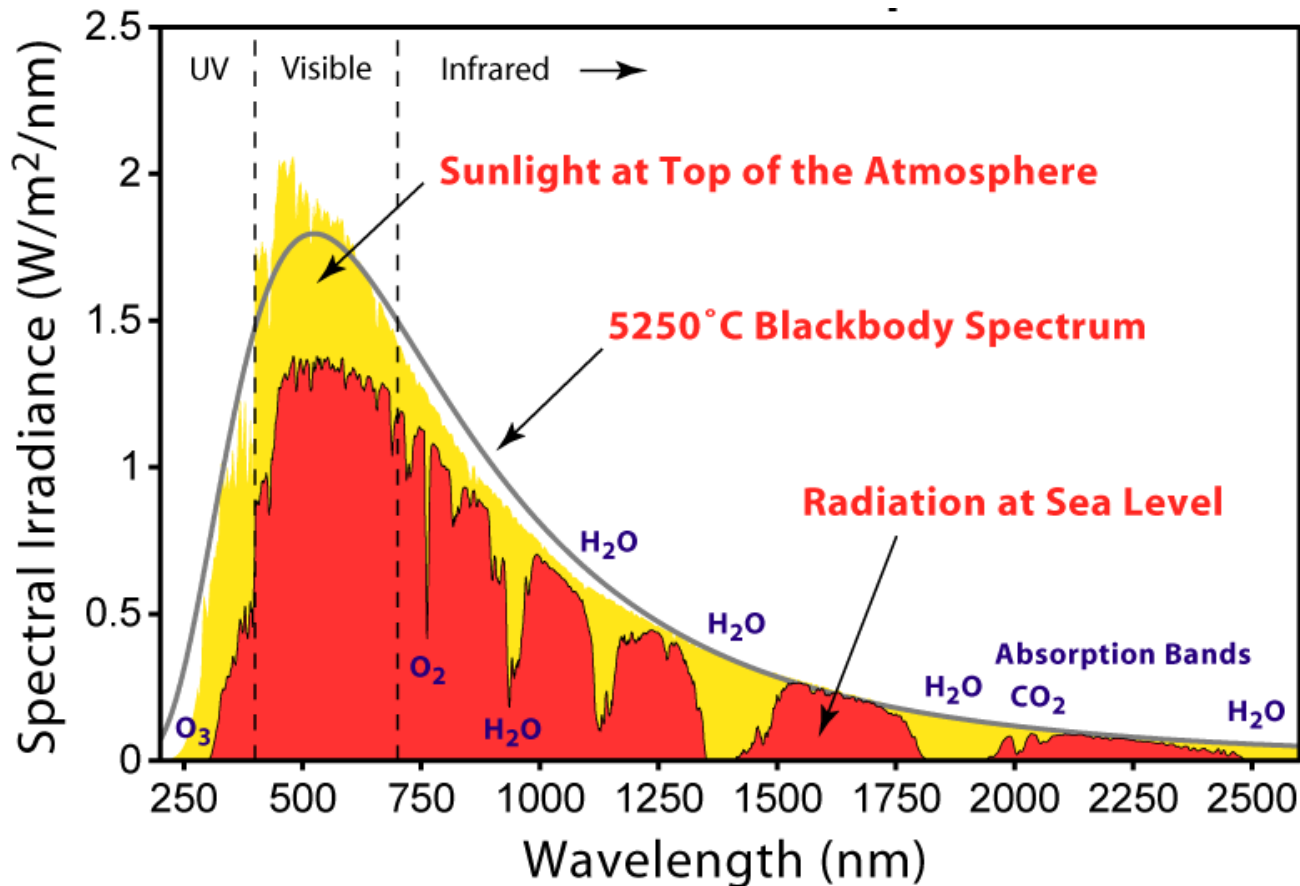


# Lo spettro delle onde elettromagnetiche





# Lo spettro solare



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



# Celle fotovoltaiche e semiconduttori

1901- proprietà raddrizzatrici dei cristalli (silicio, 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  $\sim 6\%$ )

1954-1970: sviluppo della tecnologia, applicazioni spaziali

1969-1980: Solar Power Corporation (Exxon)  $\rightarrow$  riduzione dei costi

1973: primo shock petrolifero  $\rightarrow$  intense ricerche su energie alternative

1986: crollo prezzi del petrolio  $\rightarrow$  ridimensionamento ricerche su solare

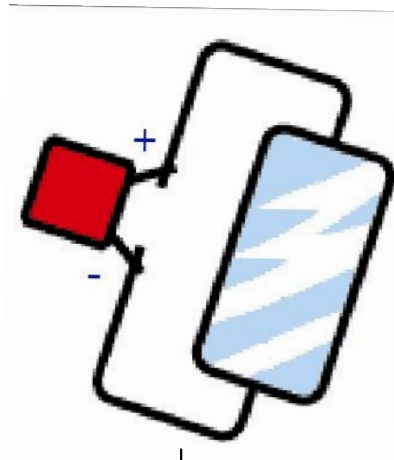
1991: prima cella DSSC (dye-sensitized solar cell)

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

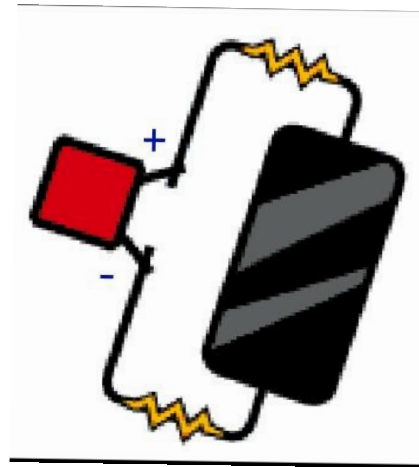
# Indice

- Fotovoltaico: 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
- Celle fotovoltaiche

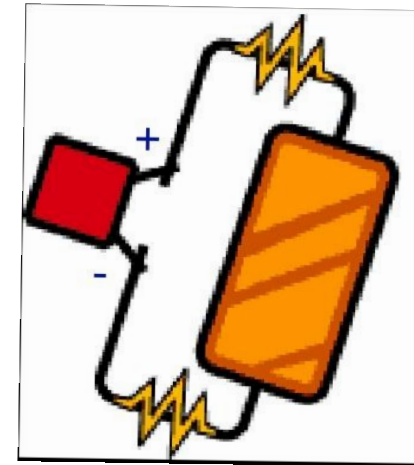
# Isolanti, semiconduttori e metalli



Vetro: Non conduce corrente

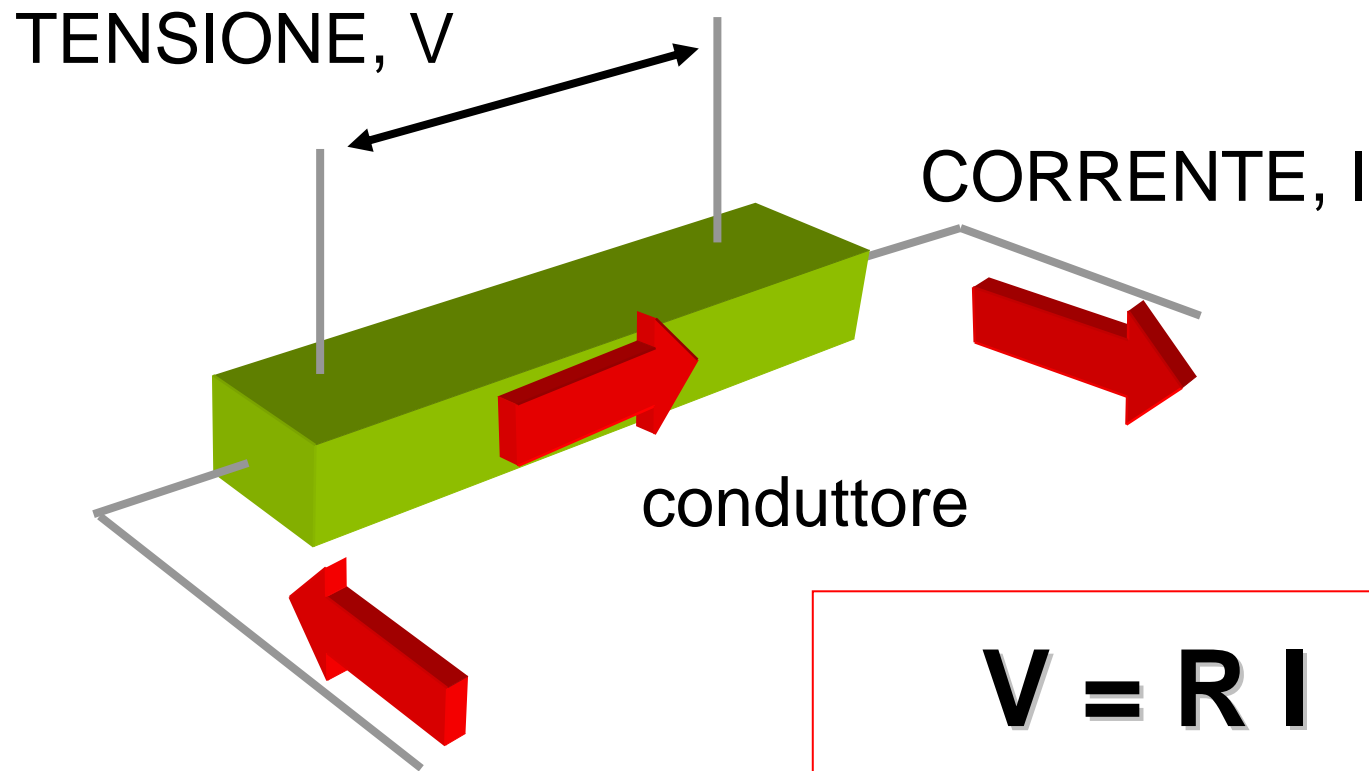


Silicio: moderata conducibilità elettrica



Rame: buona conducibilità elettrica

# Conduzione elettrica e resistenza



$$V = R I$$

**Legge di Ohm**



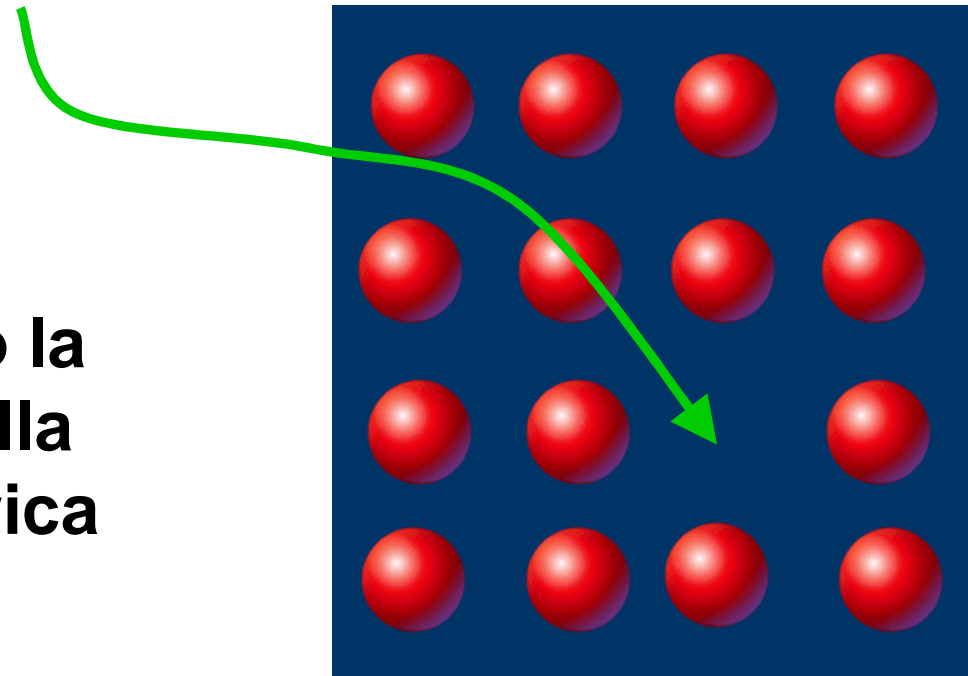
# Qual è l'origine della resistenza elettrica?

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

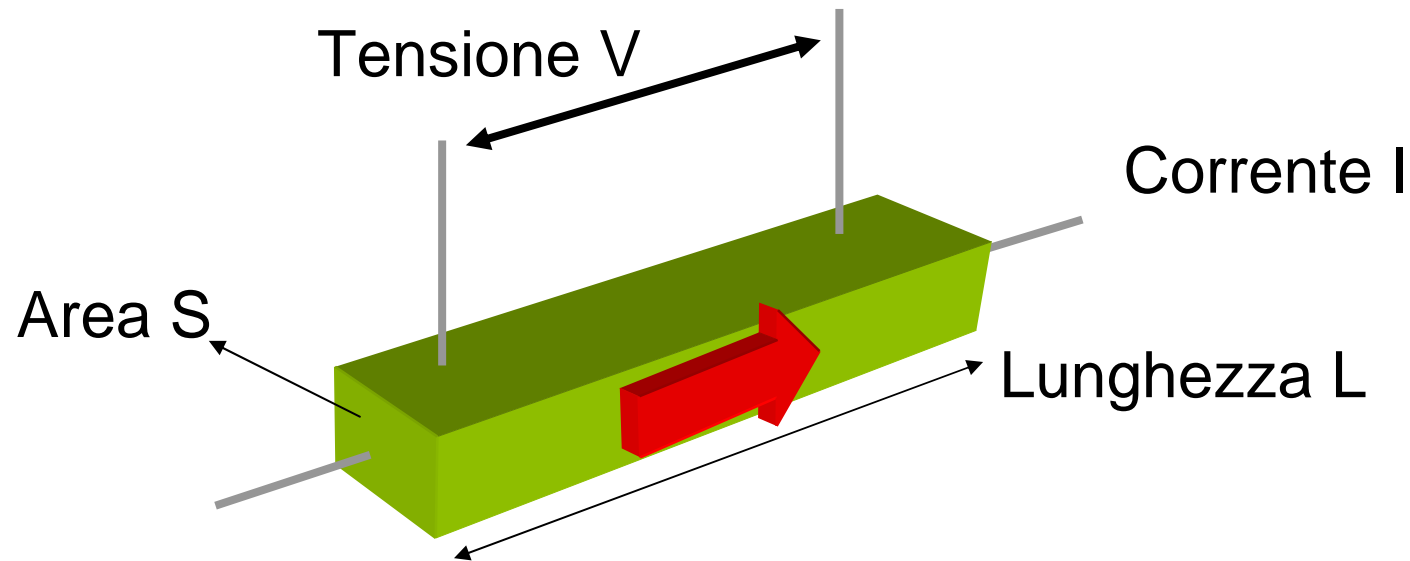
Difetti del reticolo  
(vacanze, dislocazioni)

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  $\Omega$  (Ohm)

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

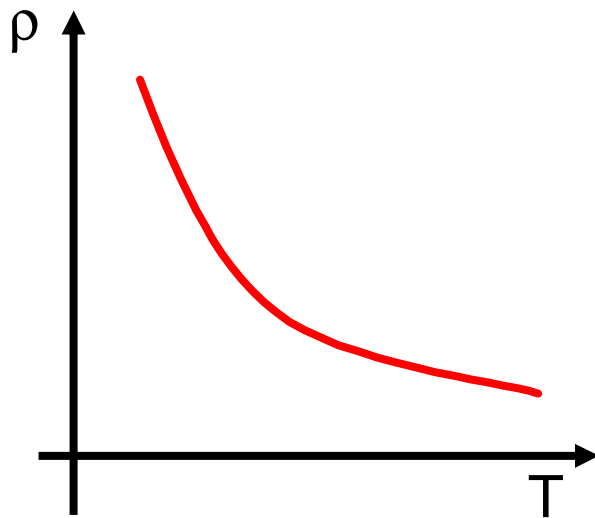
È una proprietà specifica del materiale  
(non dipende dalla geometria)

$\sigma$  = conducibilità

# Semiconduttori e metalli: resistività

## Semiconduttori:

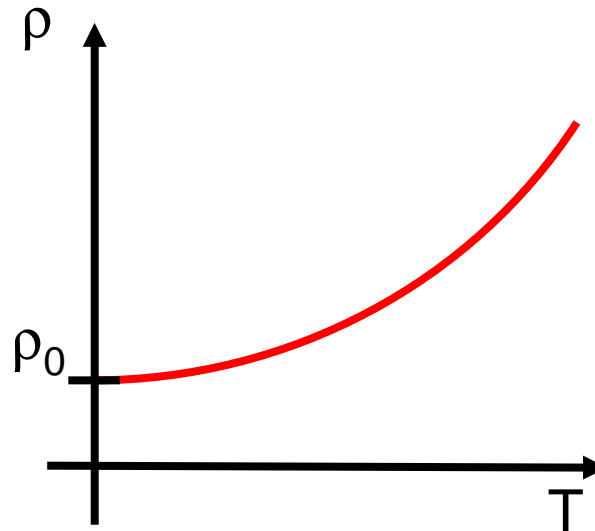
Resistività elevata  
(Si:  $3 \cdot 10^3 \Omega \cdot m$ )  
che diminuisce con  $T$



⇒ Molto sensibile a:  
illuminazione  
Impurezze (pochi atomi)

## Metalli:

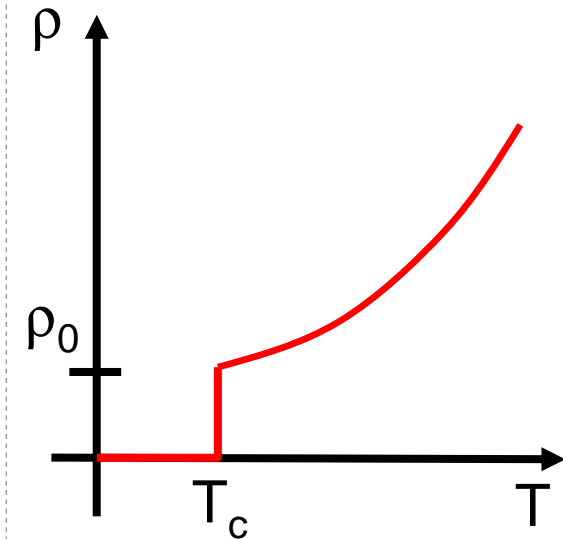
Resistività bassa  
(Cu:  $2 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ )  
che aumenta con  $T$



⇒ Poco sensibile a:  
illuminazione  
impurezze

## Superconduttori:

Resistività nulla  
al di sotto della  
temperatura critica  $T_c$



⇒ Molto sensibile al  
campo magnetico  
⇒ espulsione

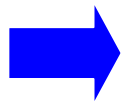
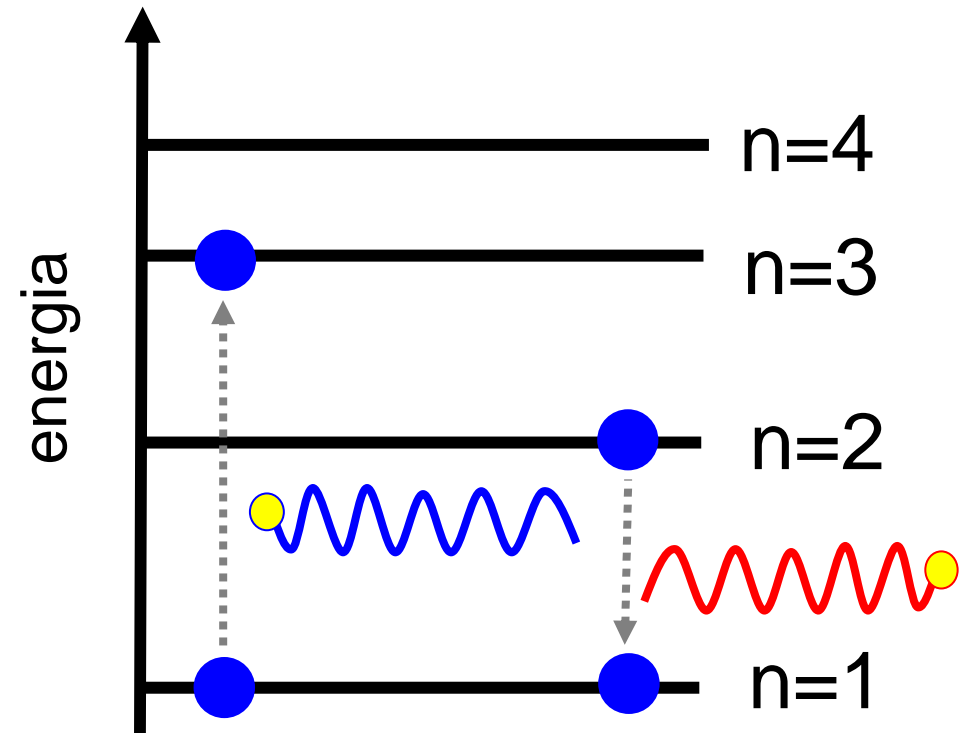
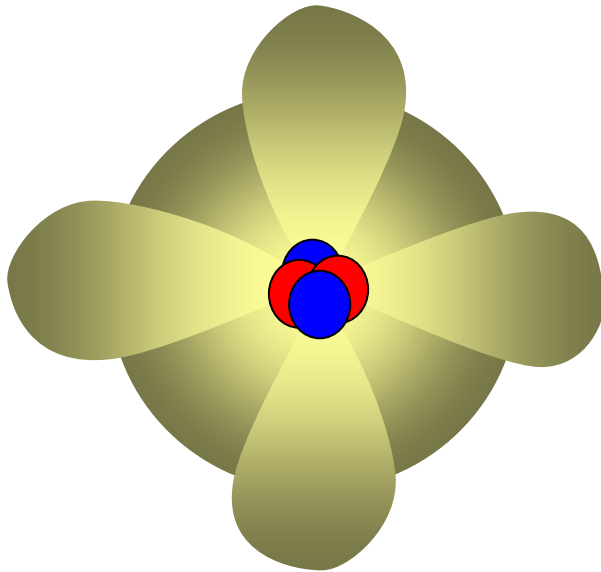
# Indice

- Fotovoltaico: 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
- 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*.

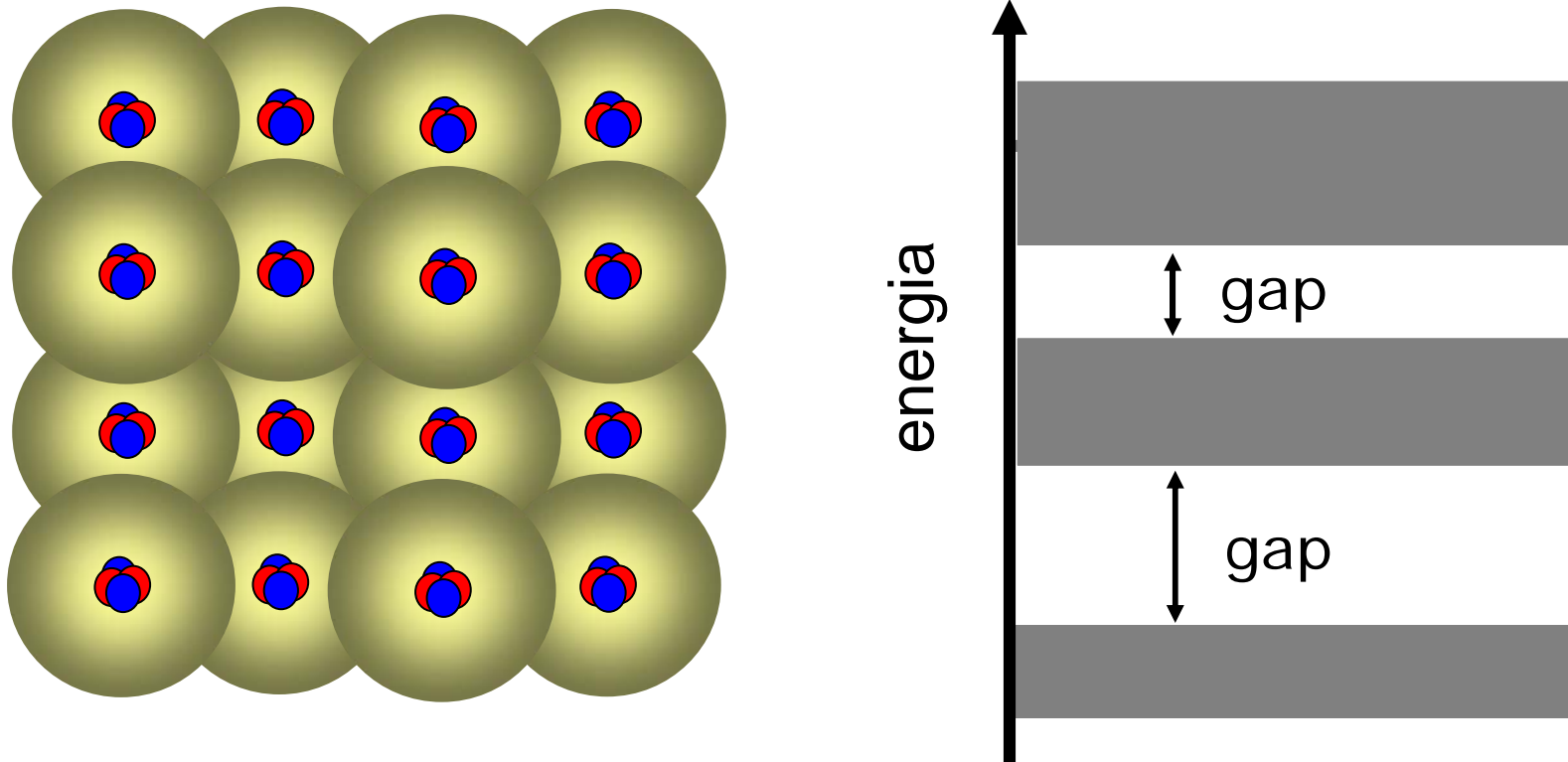
Es. elettroni in un atomo



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

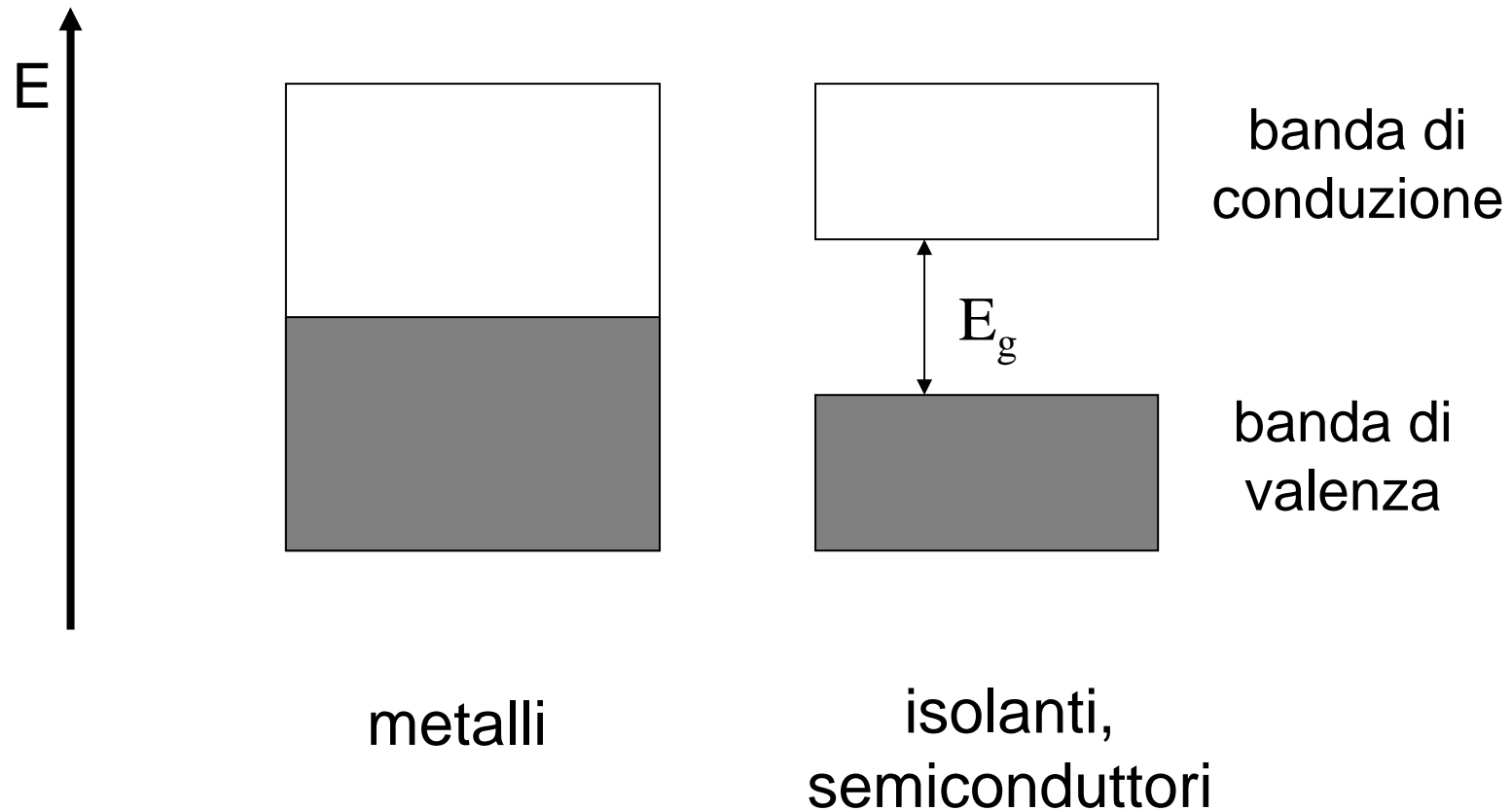
# Bande di energia nei solidi

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



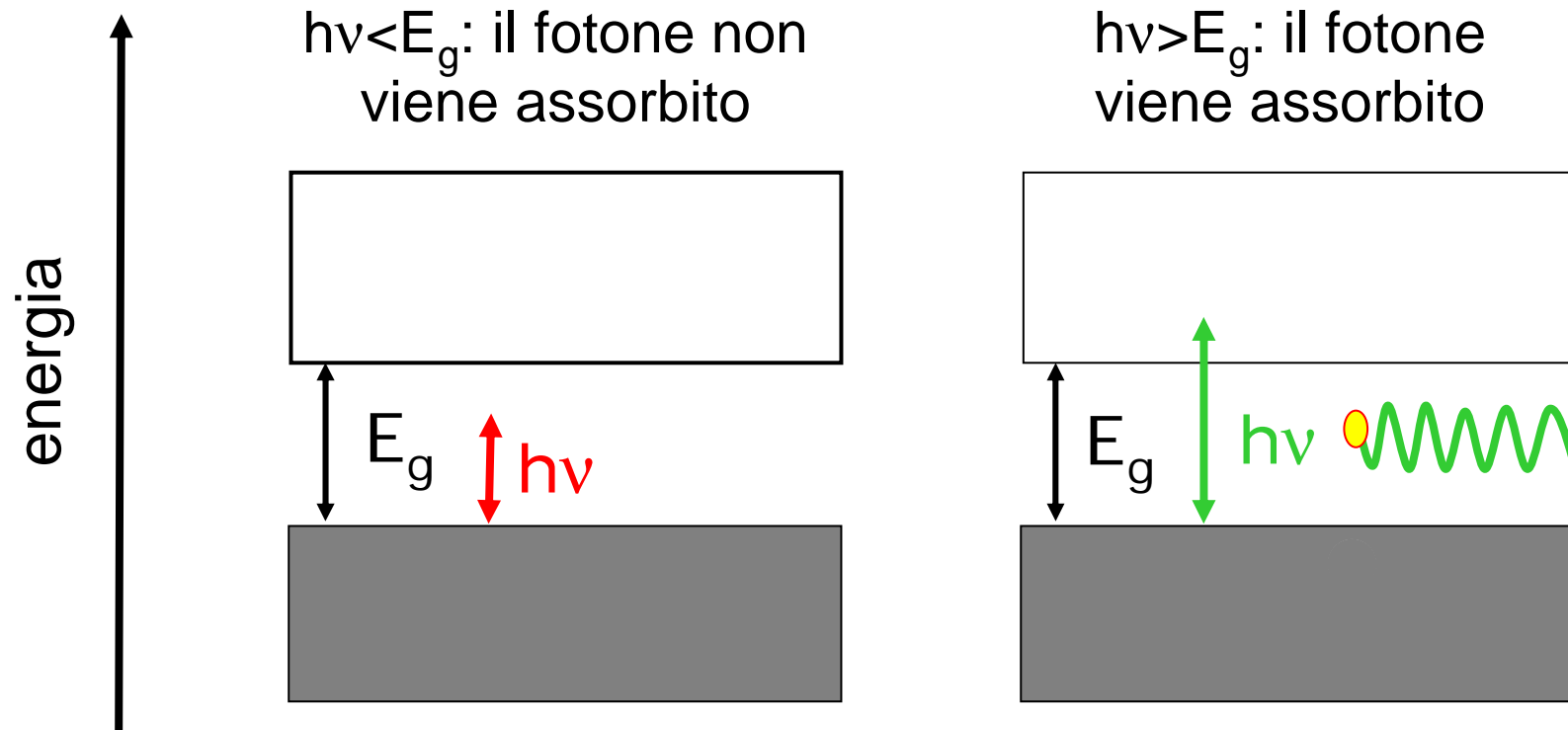
La separazione di energia fra due bande consecutive si dice ***gap di energia***.

# Riempimento dei livelli elettronici: il principio di Pauli





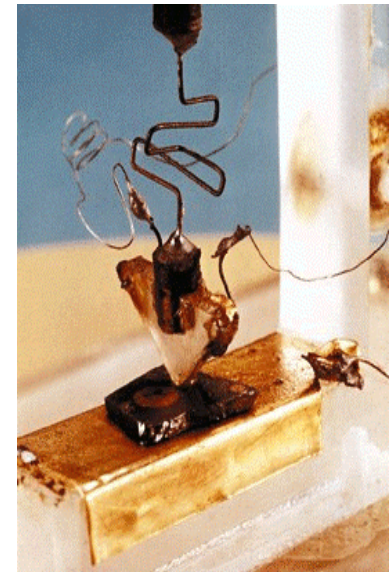
# Gap di energia e assorbimento ottico



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: storia...

- 1824:** Berzelius isola e identifica il Silicio
- 1873:** Fotoconducibilità nel Selenio
- 1901-** Proprietà raddrizzatrici della Galena (PbS)  
e sviluppo della radiotelegrafia
- ↓
- 1925-** Sviluppo della meccanica quantistica,  
teoria della conduzione elettrica nei solidi
- ↓
- 1930-** Teoria giunzioni semiconduttore-metallo,  
barriera Schottky, giunzione p-n...
- ↓
- 1940:** Radar a onde corte basato sulla  
giunzione Silicio-Tungsteno
- ↓
- 1947:** Invenzione del transistor



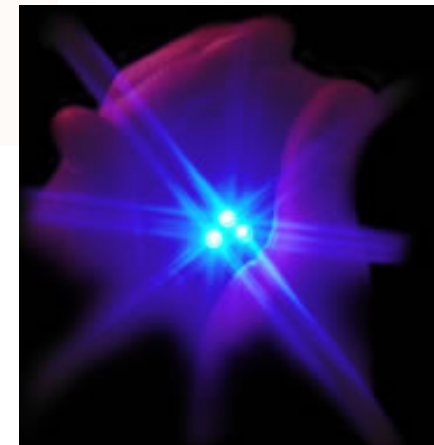
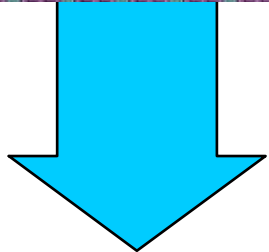
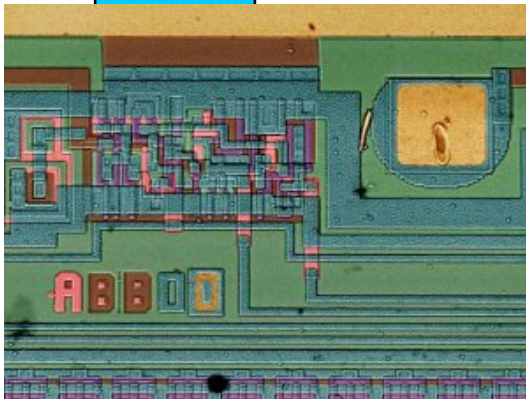
## ... verso la micro- e opto-elettronica

**1958:** Il circuito integrato

**1969:** Laser rosso a eterogiunzione in AlGaAs

**1970:** Microprocessore a 4 bit

**1993:** Diodo emettitore di luce (LED) blu in GaN

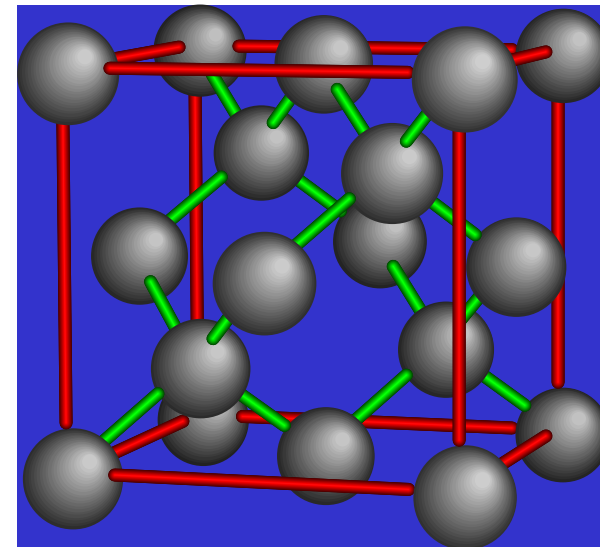


# Semiconduttori: struttura cristallina

Tavola periodica

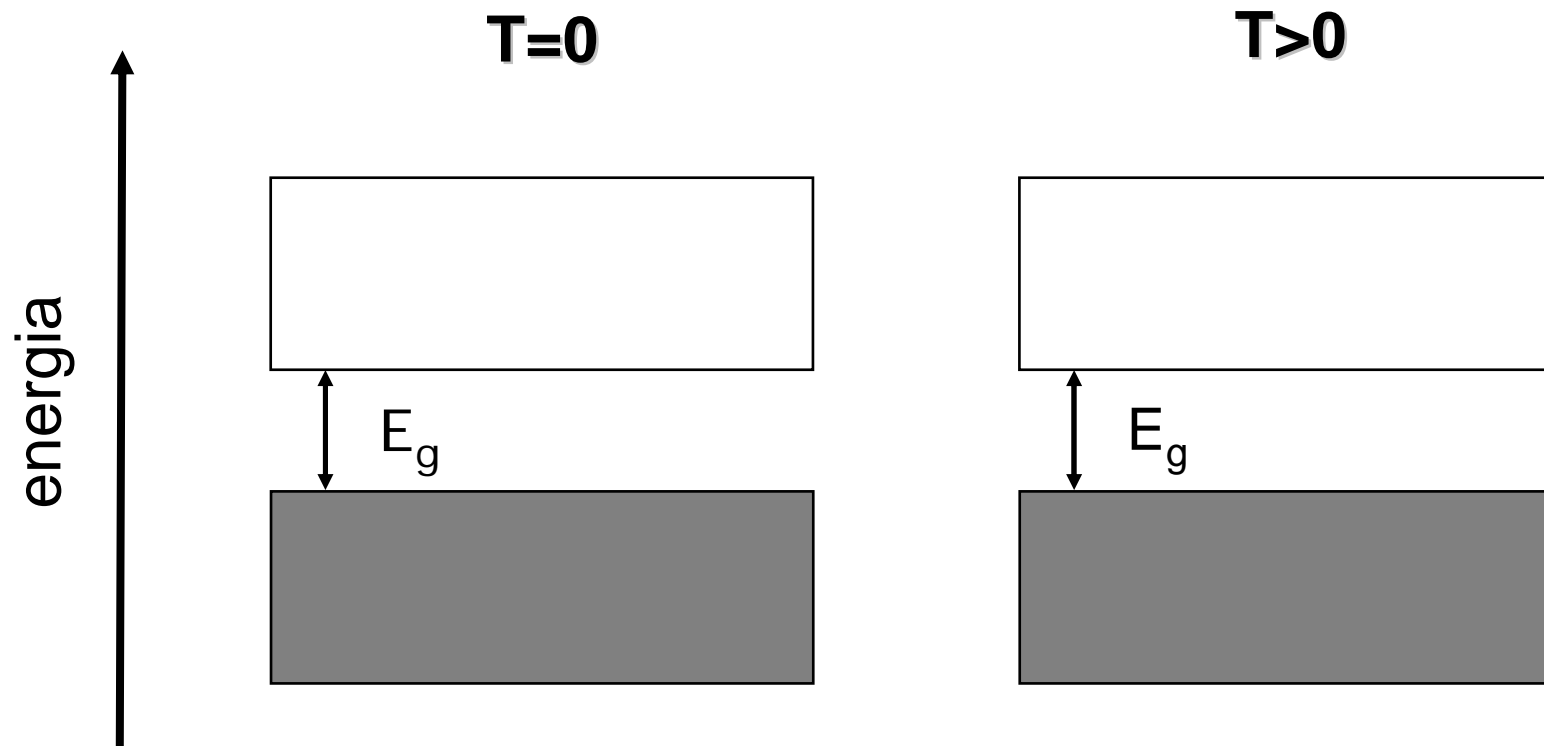
		III	IV	V	VI
		5 <b>B</b>	6 <b>C</b>	7 <b>N</b>	8 <b>O</b>
IB	IIB	13 <b>Al</b>	14 <b>Si</b>	15 <b>P</b>	16 <b>S</b>
29 <b>Cu</b>	30 <b>Zn</b>	31 <b>Ga</b>	32 <b>Ge</b>	33 <b>As</b>	34 <b>Se</b>
47 <b>Ag</b>	48 <b>Cd</b>	49 <b>In</b>	50 <b>Sn</b>	51 <b>Sb</b>	52 <b>Te</b>
79 <b>Au</b>	80 <b>Hg</b>	81 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

Cella elementare (Si)



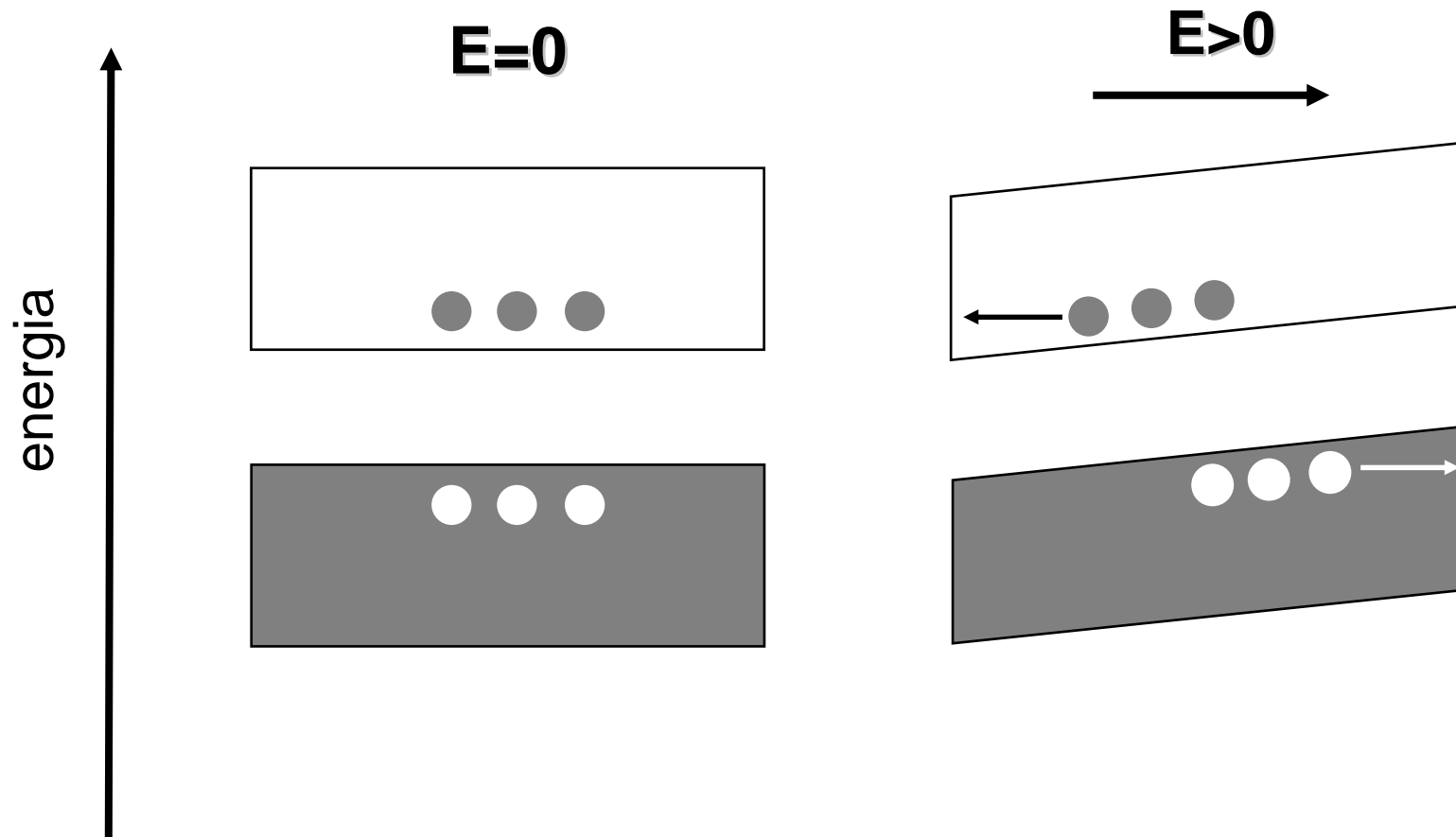
I semiconduttori (monoatomici gruppo IV, binari III-V e II-VI) sono caratterizzati da un gap di energia piccolo, generalmente  $< 4$  eV.

# Il ruolo della temperatura



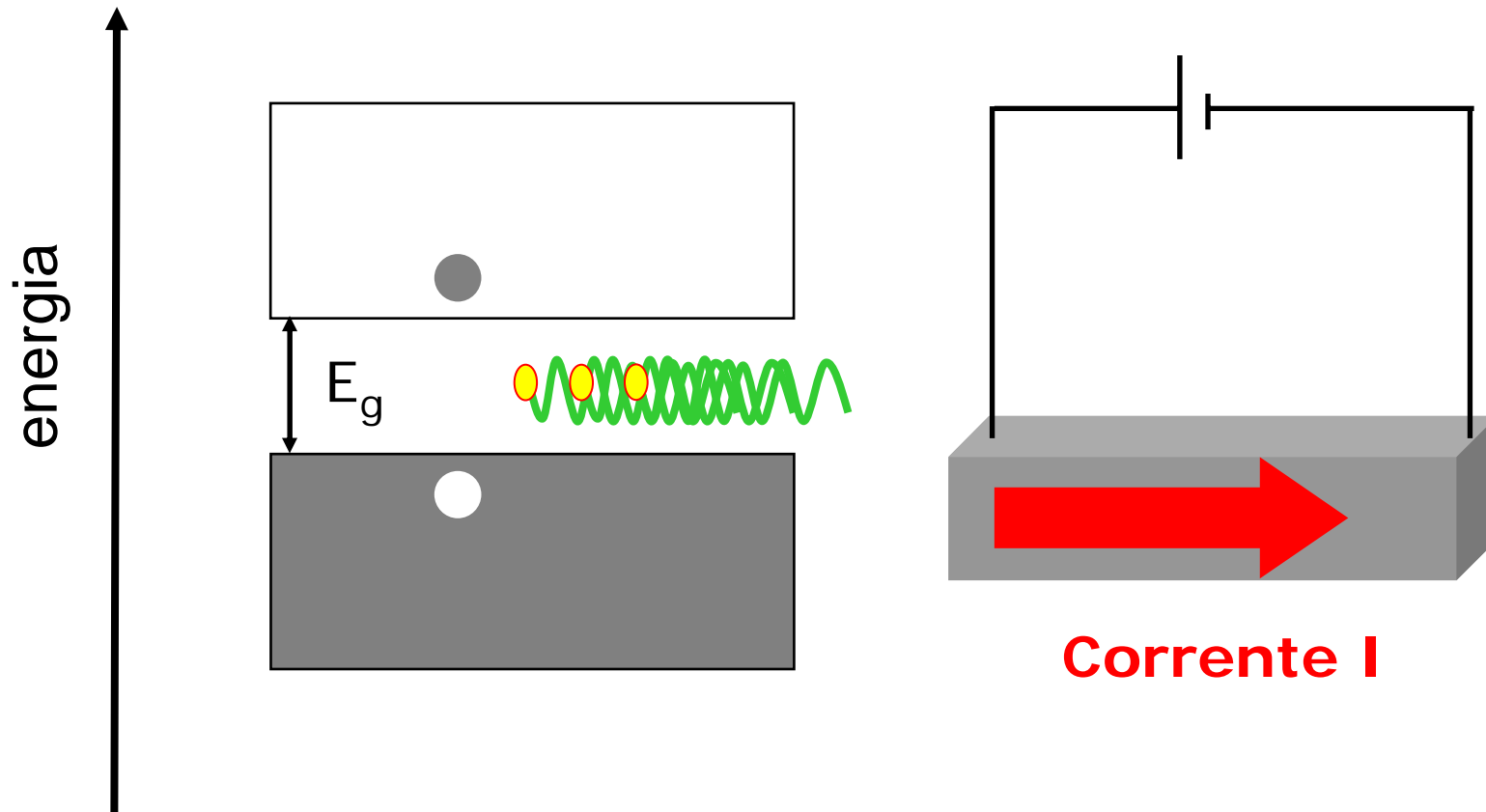
Aumentando la temperatura, a causa dell'agitazione termica, si creano elettroni in banda di conduzione e lacune in banda di valenza: per questo motivo la resistenza elettrica diminuisce.

# Elettroni e lacune: effetto di un campo elettrico



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

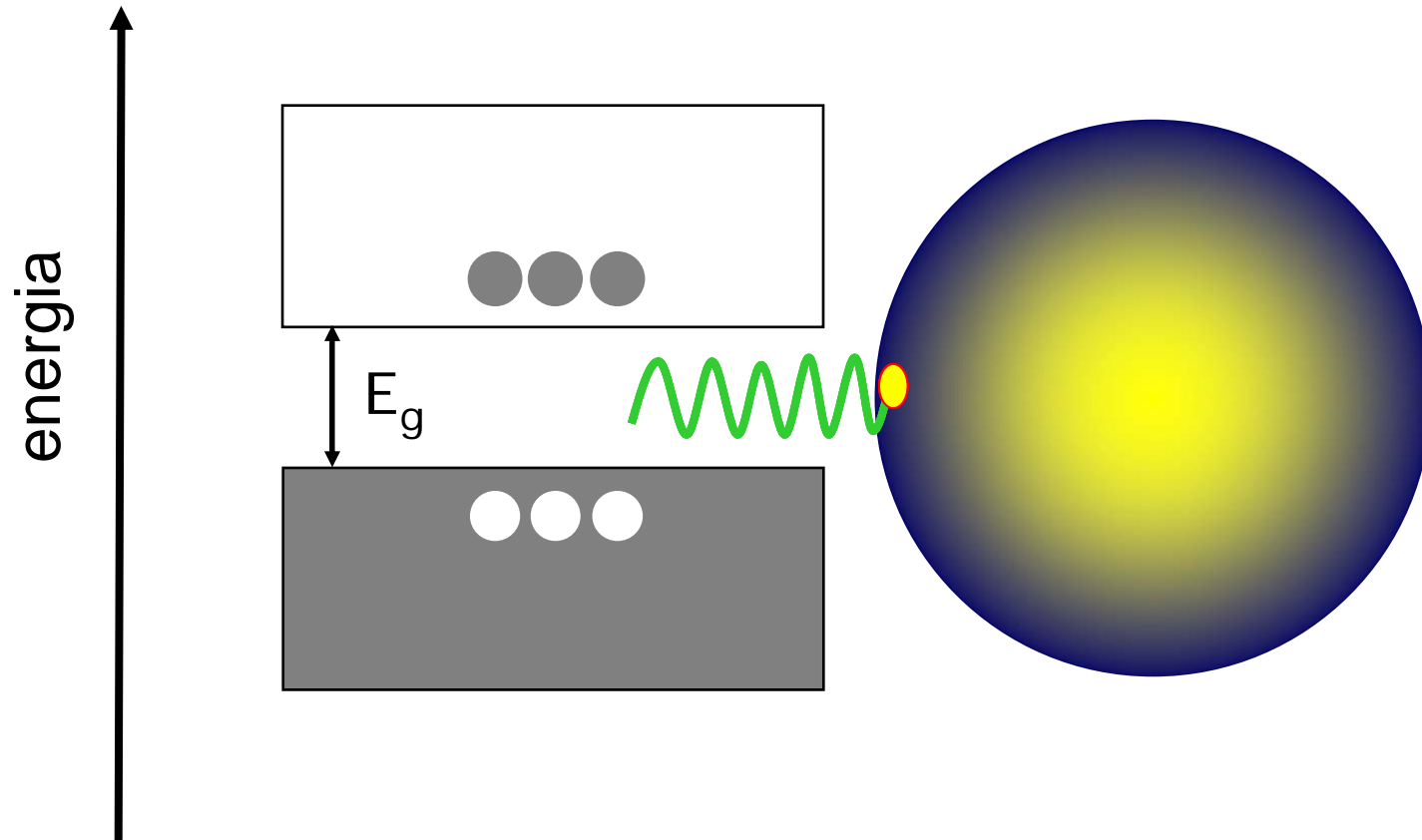
# Fotoeccitazione e fotoconducibilità



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

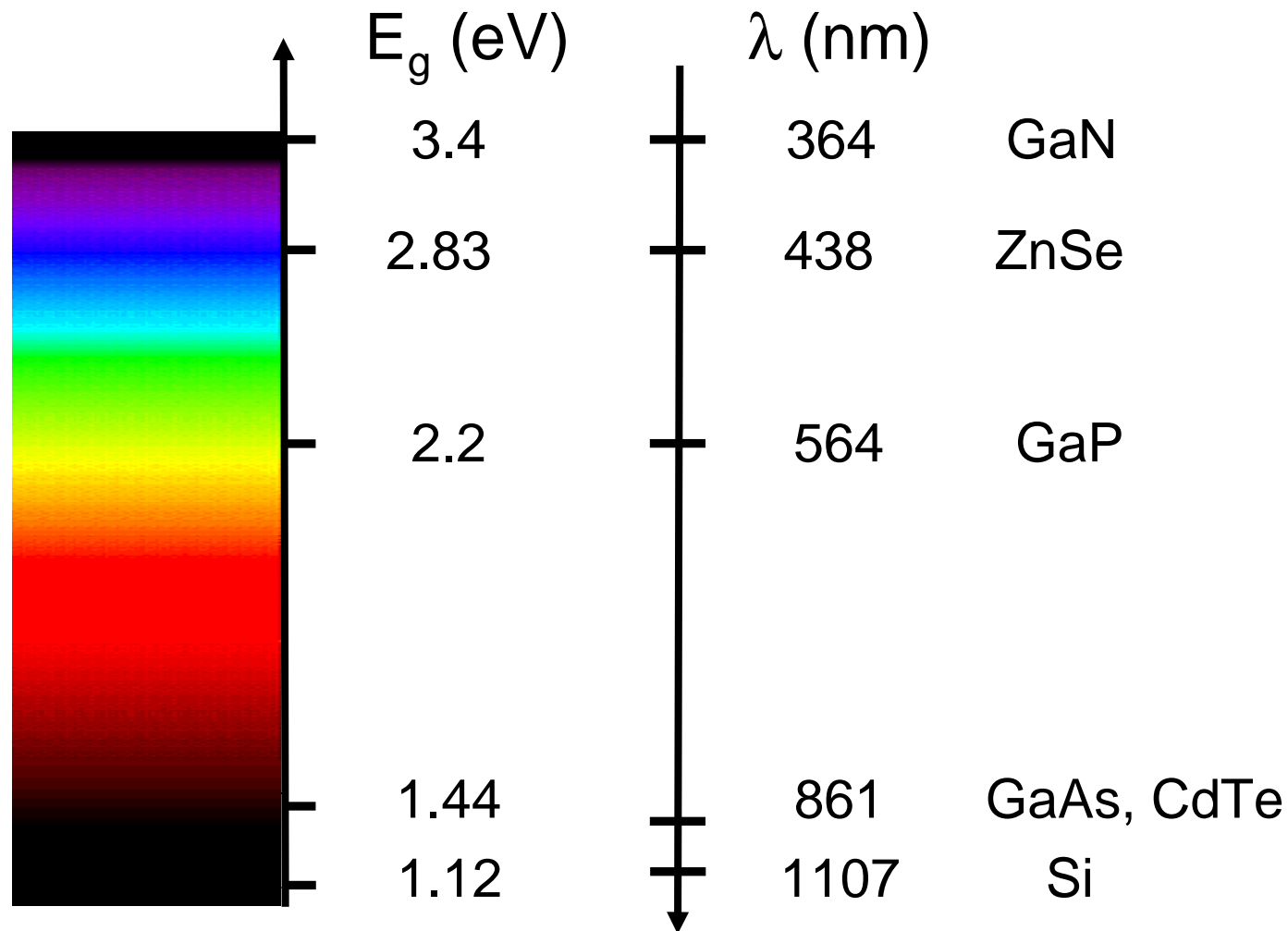


# Emissione di luce



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

# 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

# Indice

- Fotovoltaico: 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**
- **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

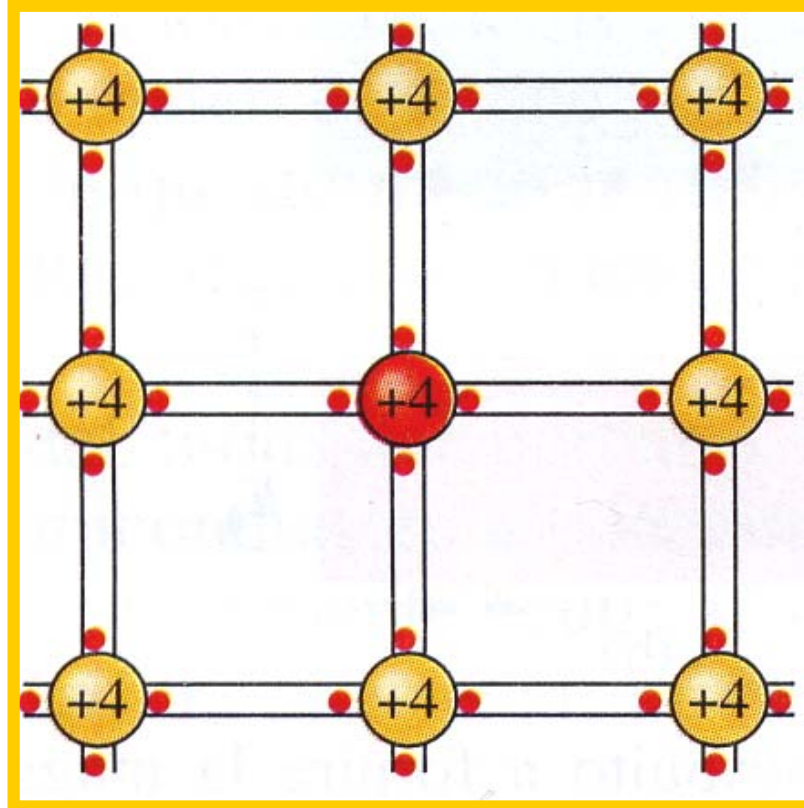
⇒ **donori**

atomi con un elettrone in meno

⇒ **accettori**

		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	65.37	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

# Il legame covalente nel silicio

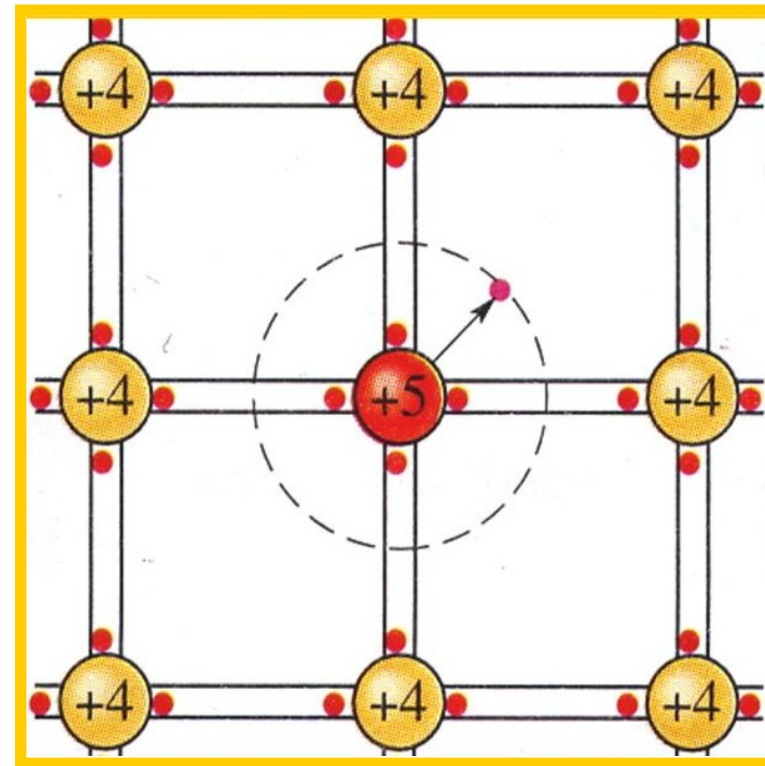
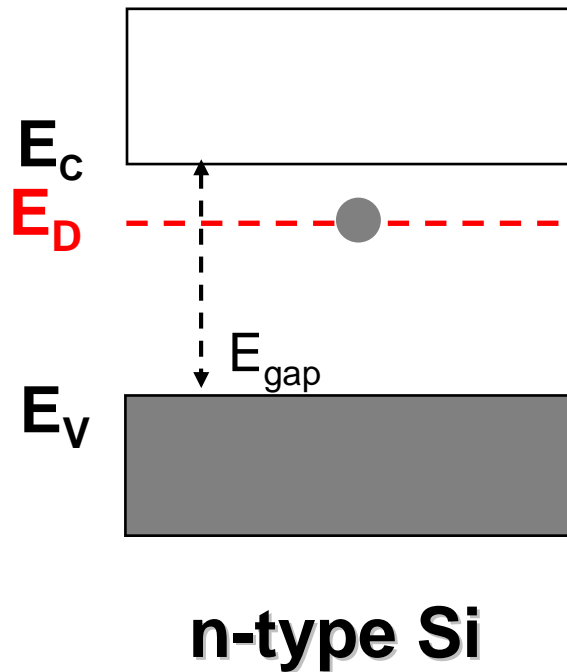


Ogni atomo forma quattro legami covalenti con i quattro primi vicini  
(i legami sono in tre dimensioni, con disposizione tetraedrica)

# Il drogaggio di tipo n

⇒ Introduce stati vicino alla banda di conduzione

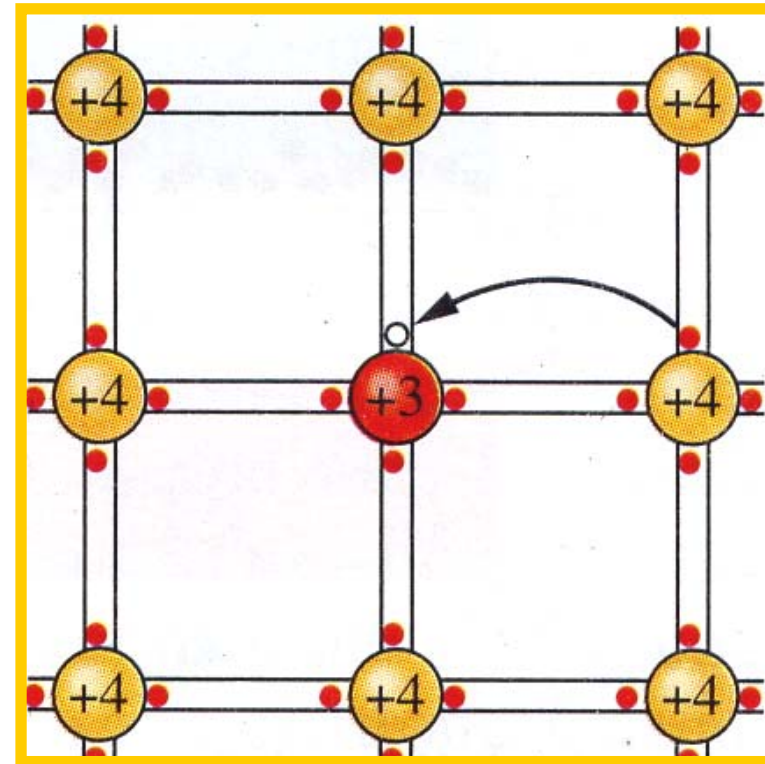
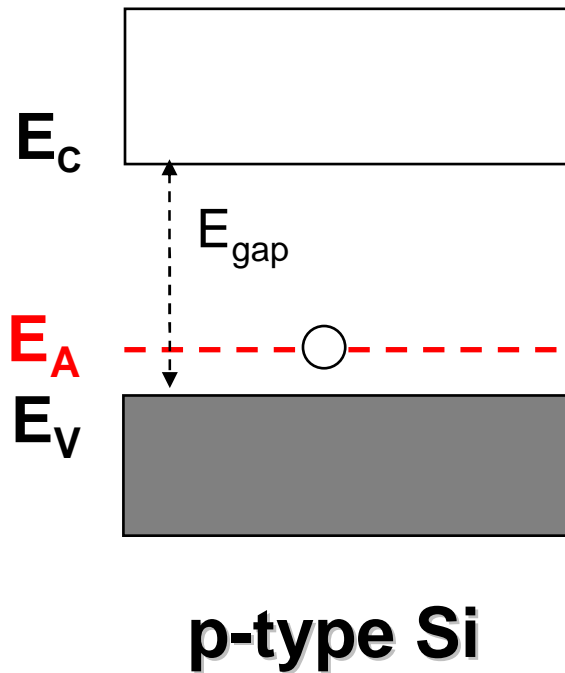
⇒ L'elettrone in eccesso può saltare nella banda di conduzione e diventare un portatore di carica



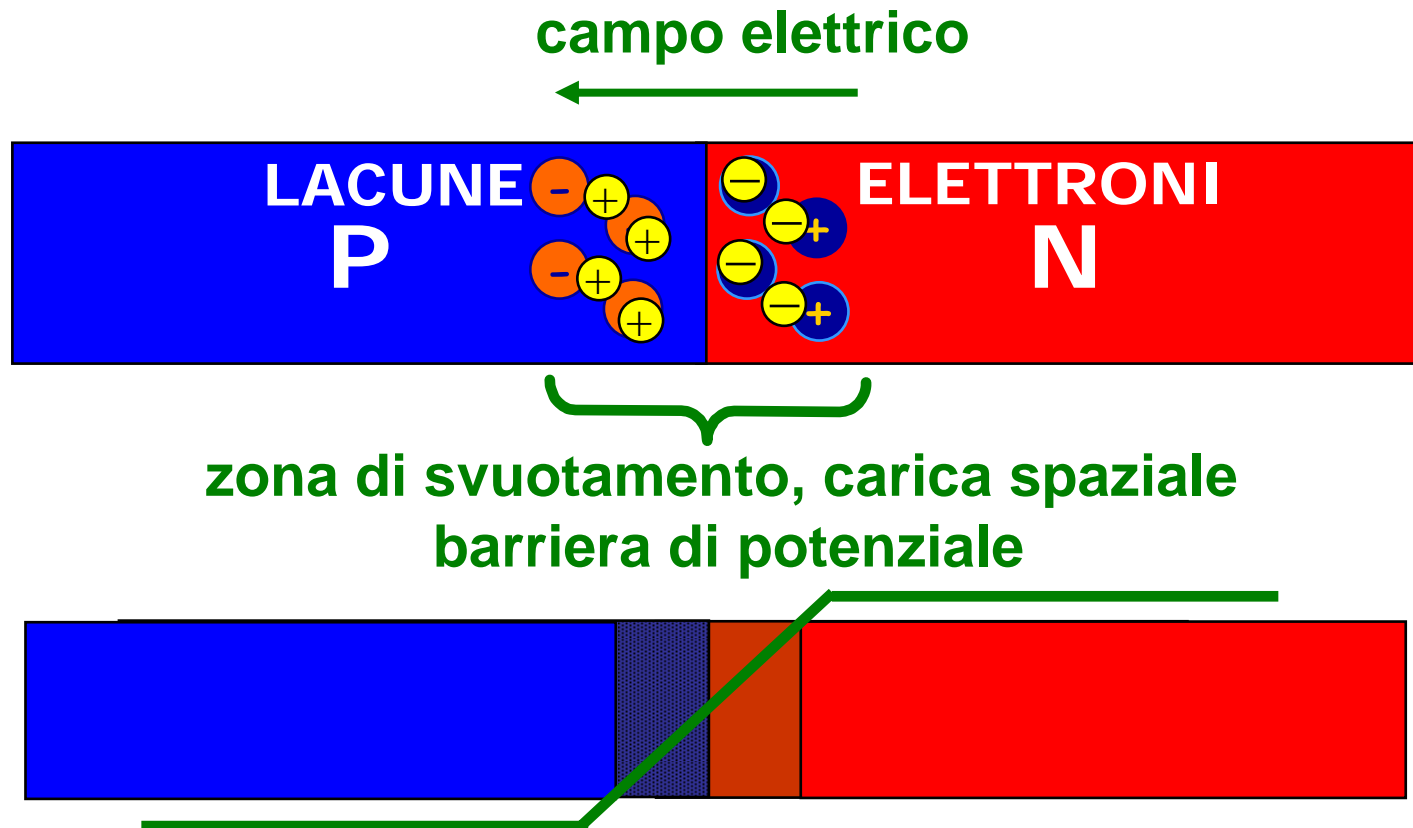
# Il drogaggio di tipo p

⇒ Introduce stati vicino alla banda di valenza

⇒ La lacuna in eccesso può saltare nella banda di valenza e diventare un portatore di carica



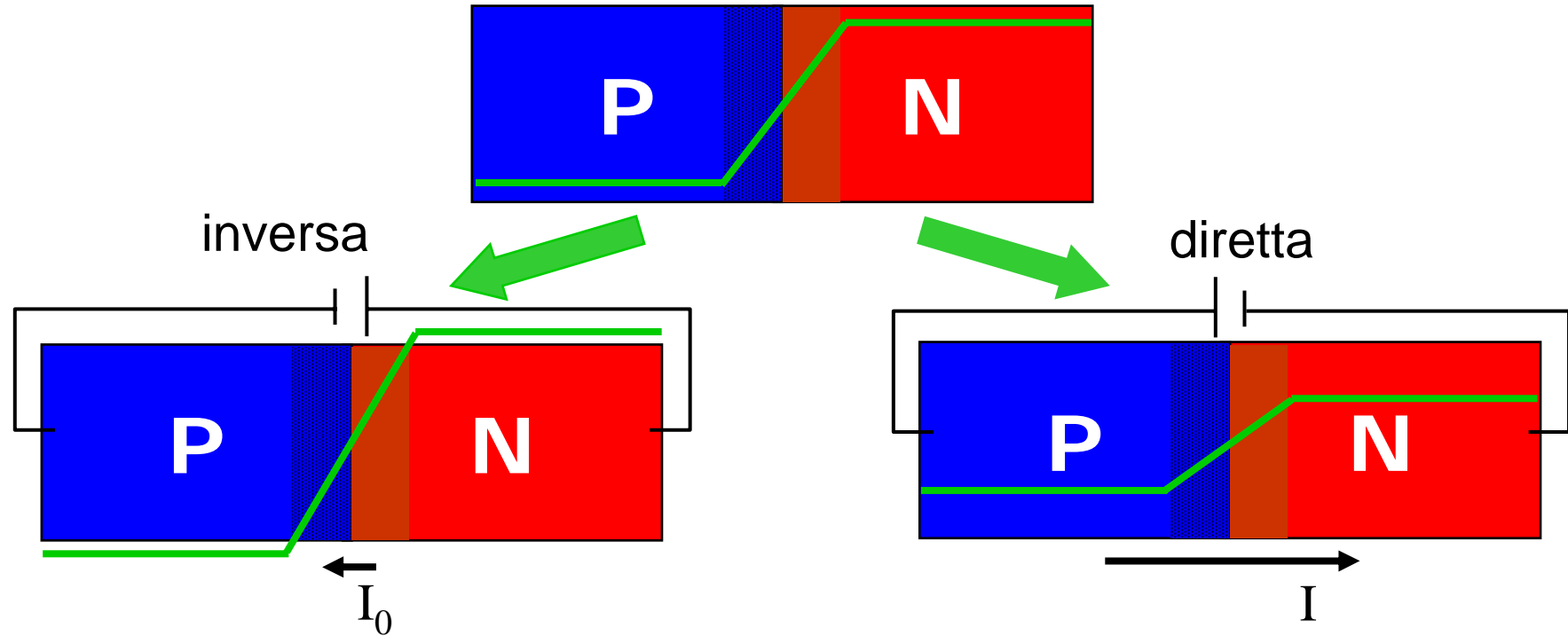
# La giunzione p-n: il “cuore” dei dispositivi a semiconduttore



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

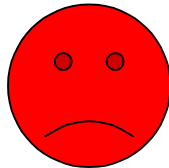


# Polarizzazione della giunzione p-n



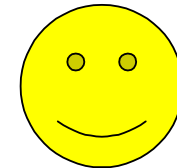
Aumento della barriera

**Minimo passaggio  
di corrente**

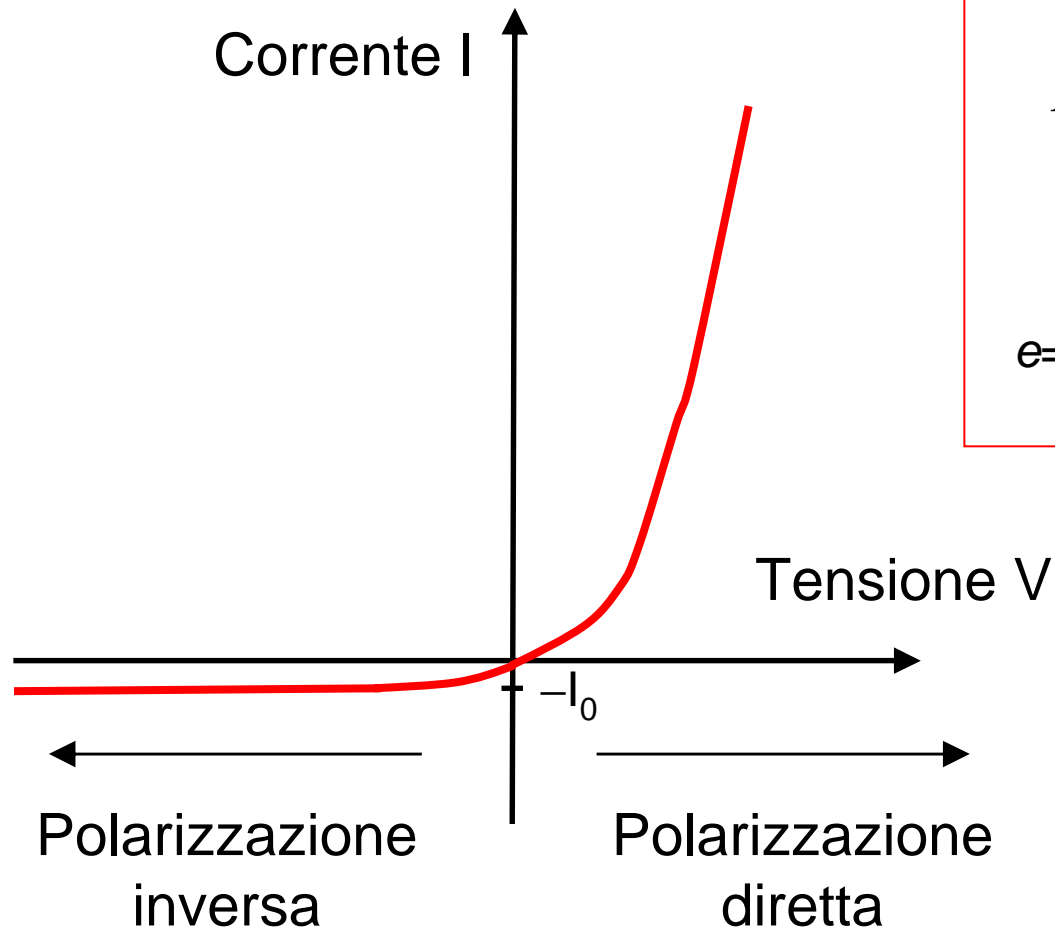


Riduzione della barriera

**Forte passaggio  
di corrente**



# Caratteristica I-V del diodo a giunzione

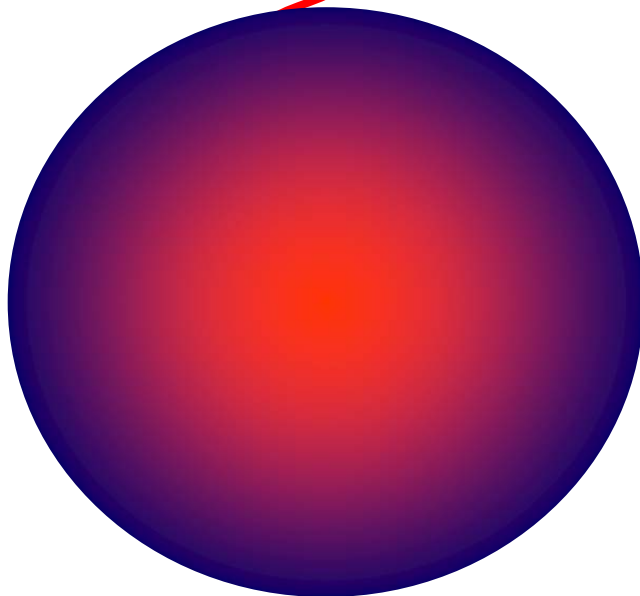
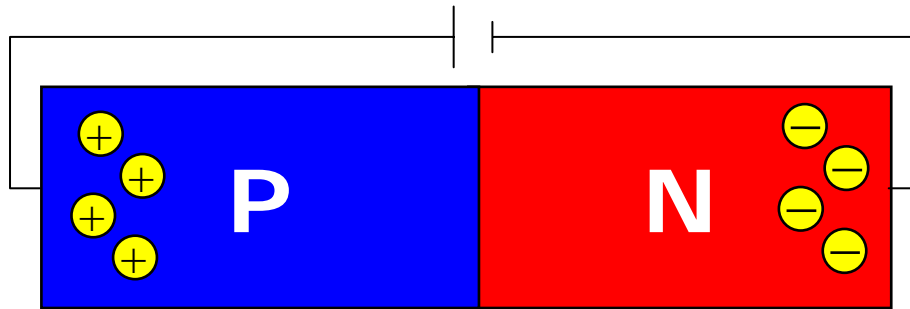


$$I = I_0 \left( e^{eV / k_B T} - 1 \right)$$

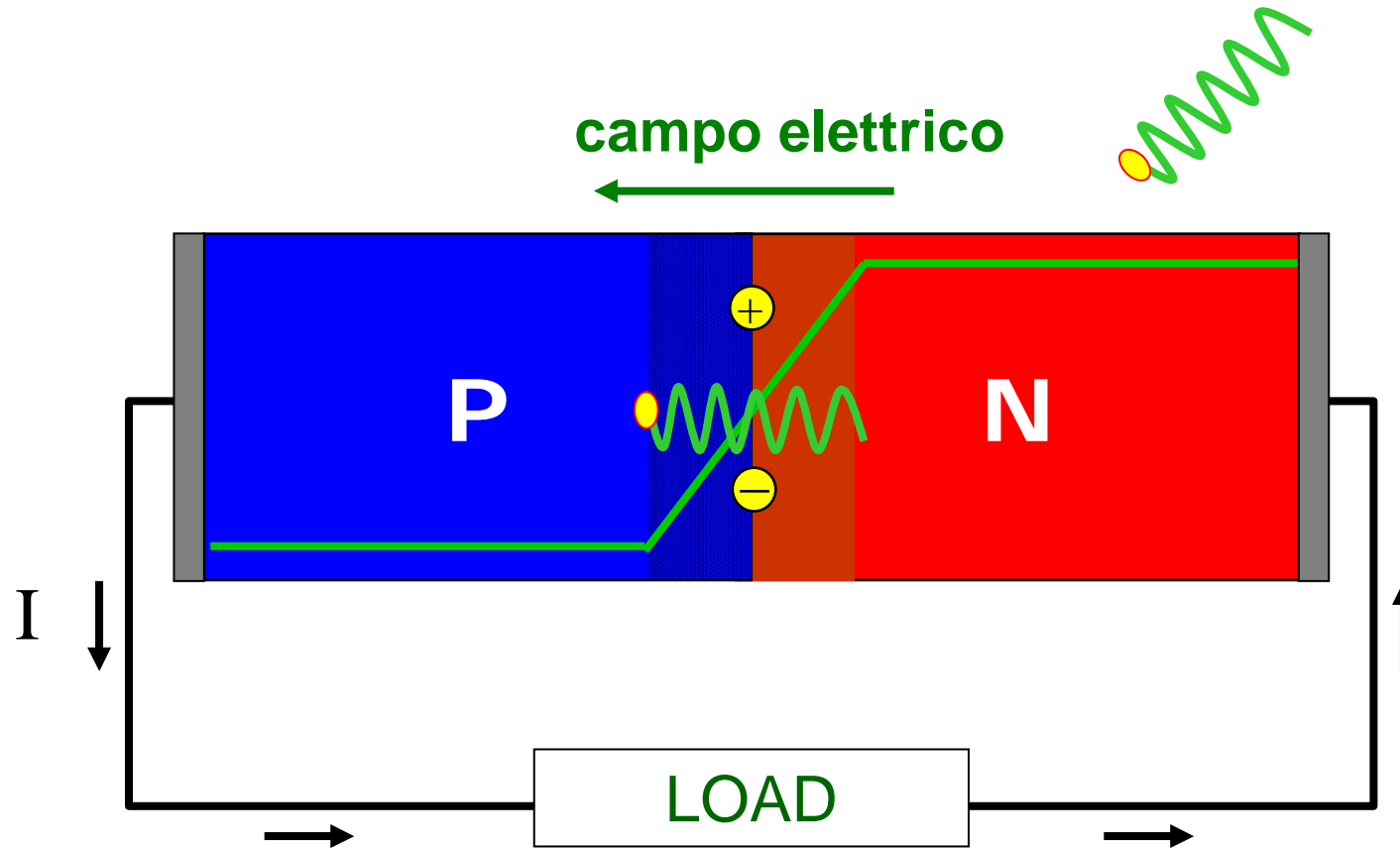
Legge del diodo

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

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



# Cella fotovoltaica: giunzione p-n illuminata

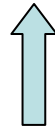


**Una cella fotovoltaica funziona in maniera opposta a un LED o un laser a semiconduttore: quando viene illuminata, la corrente prodotta ha il verso della corrente inversa del diodo**

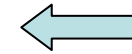
# Il silicio: dalla sabbia ai micro-processori



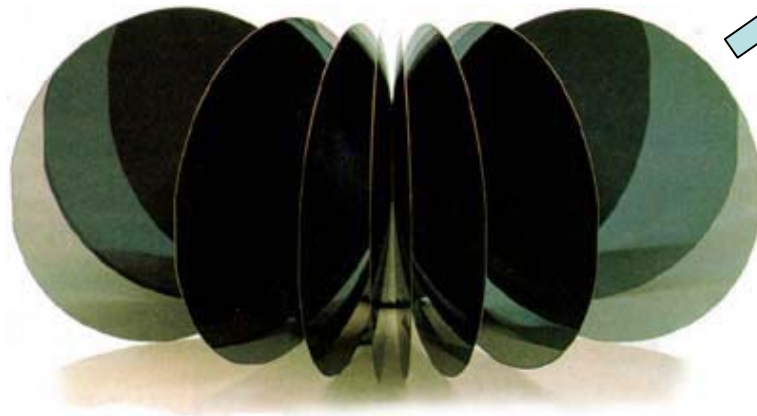
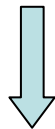
Lingotto



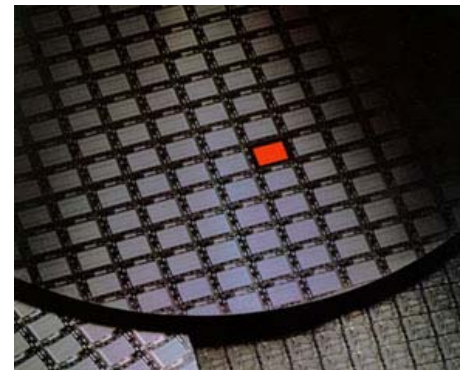
Silicio ultra-puro



Wafer



Chip



oppure



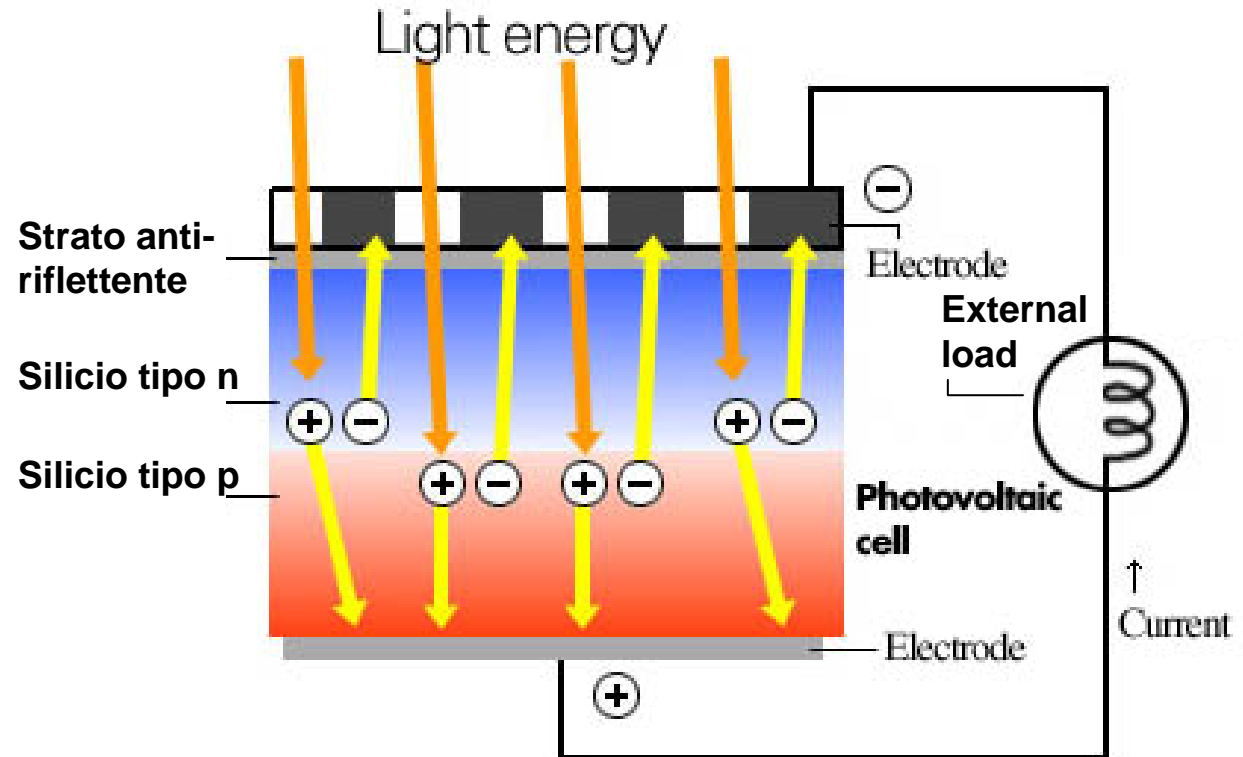
Cella solare



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

# Struttura di una cella fotovoltaica

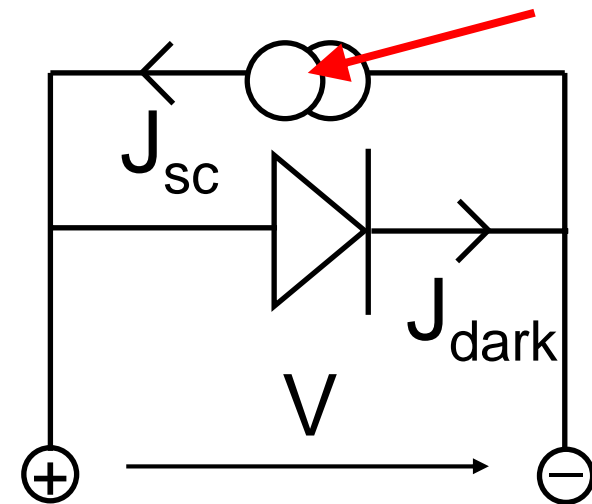
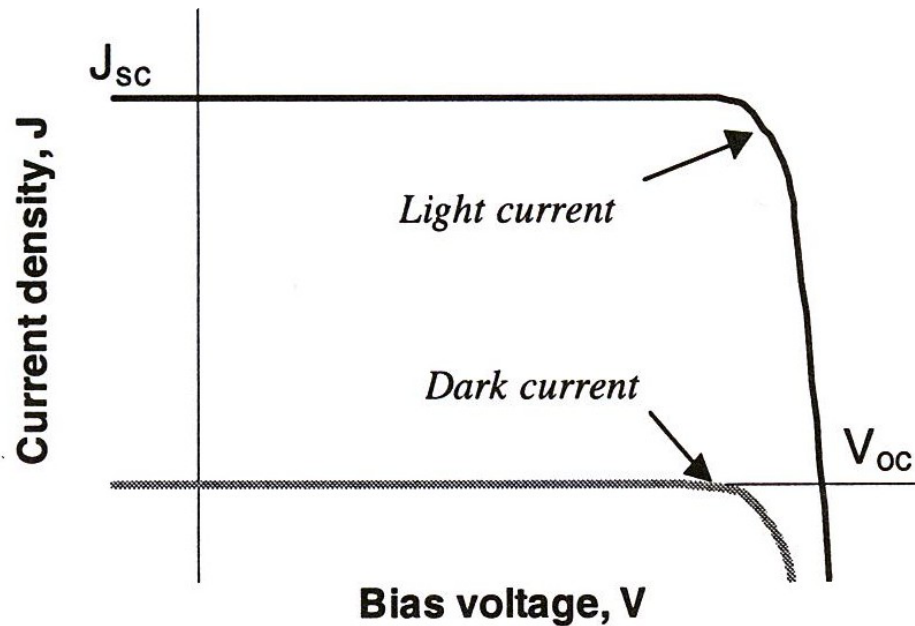
La conversione fotovoltaica dell'energia solare si basa sull'assorbimento di luce e sulla separazione di carica in giunzioni p-n



I parametri fondamentali di una cella fotovoltaica sono:

- La corrente di corto circuito (=la corrente che scorre a circuito chiuso)
- La tensione a circuito aperto (=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





# Celle fotovoltaiche a film sottile

Silicio amorfo



Telluriuro di Cadmio



CIGS –  $\text{CuInGaSe}_2$

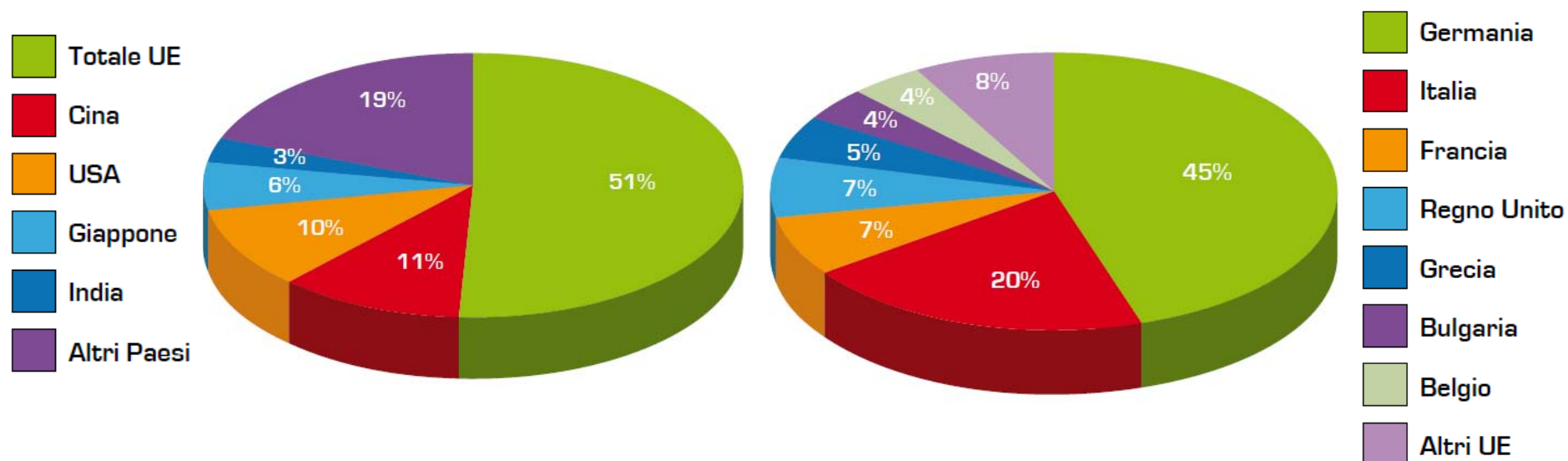


Questi tipi di celle fotovoltaiche si avvalgono di tecnologie diverse, ma in tutti i casi utilizzano strati molto sottili (1-2  $\mu\text{m}$  o anche meno) di semiconduttori.

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

fonte: Poli-Mi, Dip. Ingegneria Gestionale, Solar Energy Report 2013



L'Italia è attualmente il secondo paese al mondo per potenza fotovoltaica installata (18.2 GW al 9 giugno 2014).

Con questi numeri, il fotovoltaico in Italia può contribuire fino al 30% della potenza di picco e circa il 6% dell'energia elettrica prodotta in un anno.

# Ricerca pura o ricerca applicata?

- Il comportamento dei dispositivi basati sui semiconduttori (incluse le celle fotovoltaiche) 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 ( $1\ \mu\text{m}=10^{-6}\ \text{m}$ ,  $1\ \text{nm}=10^{-9}\ \text{m}$ ).
- ***Ricerca pura e ricerca applicata formano un binomio inscindibile***