



Università Di Pisa

Facoltà Di Scienze

Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso Di Laurea Magistrale in Scienze Fisiche

Anno Accademico 2012/2013

Tesi di Laurea Magistrale

**Effetto di conversione per aumento
dell'efficienza celle fotovoltaiche**

Candidato
Giovanni Cittadino

Relatore
Prof. Mauro Tonelli

*Dedicata alla mia Famiglia,
il mio mondo e la mia forza.*

Indice

Introduzione	1
1 La Cella Fotovoltaica	5
1.1 Introduzione Storica	5
1.2 Le celle solari odierne	7
1.3 Lo spettro solare	13
1.4 La conversione della luce in corrente	15
1.5 Le caratteristiche di una cella fotovoltaica	17
1.6 Limite Teorico di Shockley-Quisser	19
2 Cristalli drogati con Ioni Terre Rare	25
2.1 Le Terre Rare	25
2.1.1 Lo Ione Libero	26
2.1.2 Interazione elettrone-elettrone	27
2.1.3 Interazione Spin-Orbita	27
2.1.4 Ioni in Matrice Cristallina	28
2.1.5 Classificazione dei Livelli	30
2.2 Meccanismi di Trasferimento di Energia	32
2.3 Rilassamento Multifononico	37
3 Strumentazione per la caratterizzazione dei cristalli	39
3.1 Misure di Assorbimento	39
3.2 Misure di Fluorescenza	43
4 I Cristalli	47
4.1 Le Matrici Ospitanti e i Droganti	47
4.2 I Livelli degli Ioni	49
4.3 Schemi di Pompaggio	50
4.4 Assorbimenti	54
4.5 Fluorescenza	60

5	Dispositivo Cella + Convertitore	69
5.1	Le Celle a nostra disposizione	69
5.2	Efficienza Quantica Esterna	71
5.3	Configurazioni cella-cristallo	75
6	Misure di efficienza quantica esterna	79
6.1	Efficienza Quantica Esterna alla lunghezza d'onda di 444 nm .	80
6.2	Efficienza Quantica Esterna alla lunghezza d'onda intorno a 1.5 μm	85
6.3	Misura della dimensione del fascio laser	104
6.4	Concentrazione dei Soli	105
7	Conclusione	107
	Bibliografia	111

Elenco delle figure

1	Spettro solare misurato al livello del mare in confronto allo spettro utilizzato dalle celle solari al silicio	3
1.1	Andamento nel tempo delle efficienze dei vari tipi di celle.	8
1.2	Schema tipico di una cella solare di prima generazione	9
1.3	Strutture di celle di seconda generazione	10
1.4	Struttura di cella di terza generazione a multi-giunzione	11
1.5	Assorbimento in intensità relativo alla configurazione a quattro giunzioni	12
1.6	Confronto tra un spettro AM0 e uno preso al livello del mare	14
1.7	Illustrazione della definizione del coefficiente Air Mass	15
1.8	Modello a due bande	16
1.9	Circuito equivalente di una cella a giunzione pn.	17
1.10	Caratteristica tensione-corrente	18
1.11	Densità di corrente in funzione dell'Energia di gap	20
1.12	Tensione di circuito aperto in funzione dell'Energia di gap	22
1.13	Curve caratteristiche al variare dell'energia di gap	22
1.14	Curve caratteristiche al variare dell'energia di gap	23
2.1	Distribuzione delle shell 4f, 5s, 5p e 6s per uno ione Gd^+	29
2.2	Splitting introdotto da H_{ee} , H_{so} e dal Campo Cristallino	29
2.3	Diagramma di Dieke	31
2.4	Trasferimento di Energia risonante	34
2.5	Trasferimento di Energia non risonante	34
2.6	Cross-Relaxation risonate (a) e Cross-Relaxation non risonante (b)	35
2.7	Upconversion APTE	36
2.8	Upconversion	36
2.9	Rate multifononico al variare del numero di fononi e della temperatura	38
3.1	Assorbimento di un materiale qualsiasi di spessore s	40
3.2	Schema dello spettrofotometro CARY 500	42
3.3	Apparato sperimentale per la misura dello spettro di fluorescenza	43

ELENCO DELLE FIGURE

3.4	Schematizzazione del diedro usato nelle misure	44
3.5	Calibrazione in lunghezza d'onda del monocromatore	46
4.1	Crescita dei cristalli tramite il seed	48
4.2	Livelli energetici degli ioni terre rare in studio.	49
4.3	Schema di Pompaggio del livello 3P_2 del Pr^{3+} e Downshift	50
4.4	Schema di Pompaggio del livello 3P_2 del Pr^{3+} da cui segue il fenomeno di Downconversion	51
4.5	Schema di Pompaggio del livello $^4I_{13/2}$ del Er^{3+} da cui segue il fenomeno dell'Upconversion	52
4.6	Assorbimento relativo al campione $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 1.25\% \text{ Pr}$	54
4.7	Assorbimento relativo ai campioni $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 1.25\% \text{ Pr}$	56
4.8	Assorbimento relativo ai campioni $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 1.25\% -2\%-3\% \text{ Pr}$	56
4.9	Assorbimento relativo al campione $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 1.25\% \text{ Pr}- 6\% \text{ Yb}$	57
4.10	Assorbimenti relativi ai campioni $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 1.25\% \text{ Pr}- 6\% \text{ Yb}$ e $2\% \text{ Pr}- 5\% \text{ Yb}$	58
4.11	Assorbimento relativo al campione $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 30\% \text{ Er}$	59
4.12	Fluorescenza relativa al campione $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 1.25\% \text{ Pr}$	61
4.13	Fluorescenza relativa ai campioni $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 2\%-3\% \text{ Pr}$	62
4.14	Fluorescenza relativa al campione $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 6\% \text{ Yb}-1.25\% \text{ Pr}$ con una potenza di pompa uguale a 156 mW	63
4.15	Fluorescenza relative al campione $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 6\% \text{ Yb}-1.25\% \text{ Pr}$ al variare della potenza incidente	64
4.16	Fluorescenza integrata della regione spettrale NIR relativa al campione $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 6\% \text{ Yb}-1.25\% \text{ Pr}$	65
4.17	Fluorescenza relativa al campione $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 5\% \text{ Yb}-2\% \text{ Pr}$	66
4.18	Rapporti tra Fluorescenze integrate relative al campione $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 5\% \text{ Yb}-2\% \text{ Pr}$	67
4.19	Rapporti tra Fluorescenze integrate relative al campione : $6\% \text{ Yb}-1.25\% \text{ Pr}$	67
5.1	Schema dispositivo cella con cristallo upconverter	70
5.2	Celle a disposizione	70
5.3	Responsività della cella ST	73
5.4	<i>EQE</i> della cella STM	73
5.5	<i>EQE</i> della cella FISES	74
5.6	Trasmittanza <i>T</i> della cella FISES	74
5.7	Configurazioni cella + cristallo a 444 nm	75
5.8	Configurazione cella + convertitore	77
6.1	Apparato sperimentale per la misura di EQE a 444 nm	80

ELENCO DELLE FIGURE

6.2	Calibrazione dell'apparato per la misurazione dell'EQE.	81
6.3	Sovrapposizione delle curve di assorbimento e di emissione per il convertitore BYF:1.25%.	82
6.4	EQE del dispositivo cella+convertitore BYF:Pr-Yb al variare dello spessore.	83
6.5	EQE del dispositivo cella+convertitore BYF:Pr al variare dello spessore.	83
6.6	Apparato sperimentale per la misura di EQE intorno a 1.5 μm . . .	85
6.7	I_{sc} al variare della distanza tra la cella FISES e il cristallo.	87
6.8	EQE a 1558 nm del dispositivo cella+convertitore utilizzando i campioni di BYF:30% Er.	88
6.9	EQE a 1485 nm del dispositivo cella+convertitore utilizzando i campioni di BYF:30% Er.	89
6.10	Modello del sistema di accoppiamento.	90
6.11	Andamento della funzione f	92
6.12	Confronto tra configurazione 1 e configurazione 2.	93
6.13	Confronto tra configurazione 2 con contributo delle facce laterali e senza il loro contributo.	93
6.14	Confronto tra configurazione 2 e configurazione 3	94
6.15	Stima della grandezza dei micro-cristalli.	95
6.16	Misure di EQE al variare delle percentuali di composizione tra BYF:30% Er e BaSO_4	96
6.17	Confronto tra il campione con spessore 0.51 mm e quello con spessore 0.91 mm	97
6.18	EQE massima raggiunta con la radiazione di pompa a 1494 nm . . .	97
6.19	Misura di EQE del campione di micro-cristalli con sottostante uno strato di BaSO_4	98
6.20	Schema per la misura dell'andamento temporale della fluorescenza.	100
6.21	Una delle misure effettuate per determinare la costante temporale del livello ${}^4I_{11/2}$	101
6.22	fluorescenza del campione di micro-cristalli di BYF:30% Er con uno strato sottostante di BaSO_4 con un potenza del laser di pompa pari a 20 mW	101
6.23	Percentuali della fluorescenza del campione di monocristallo di BYF:30% Er al variare della potenza incidente del laser.	102
6.24	Percentuali della fluorescenza del campione di micro-cristalli di BYF:30% Er con uno strato sottostante di BaSO_4 al variare della potenza del laser.	102
6.25	Profili della dimensione dell'asse lungo gli assi x e y	104

ELENCO DELLE FIGURE

Introduzione

Oggigiorno è sempre più importante capire come soddisfare la crescente domanda energetica del nostro mondo. Ci sono paesi come la Cina, l'India e il Brasile che stanno attraversando un notevole periodo di espansione sia a livello industriale che demografico. E in questi paesi, come tempo fa anche nel nostro, sta avvenendo una massiccia migrazione dalle campagne alle città. Questo fenomeno porta a un aumento della classe media e quindi a un aumento della richiesta energetica di queste città che sono ormai metropoli. È facile immaginare l'impatto che si avrà sui consumi energetici, se come si prospetta, questo processo di industrializzazione raggiungerà ogni angolo del nostro pianeta.

L'Energy information administration (Eia) del governo statunitense stila ogni anno un rapporto su come cambierà il consumo energetico mondiale. Nel 2013 ha stilato l'International Energy Outlook 2013 (Ieo2013) dove si prospetta un aumento del consumo energetico del 56% e delle emissioni di CO₂ del 45% nei prossimi trentanni. Da questo rapporto si evince che come avviene nei giorni nostri anche in quelli dei prossimi trentanni, la maggior parte del sostegno energetico avverrà tramite l'energia fossile. Ma l'intenzione per il bene nostro e del nostro pianeta è quella di cambiare questa rotta.

In questo scenario diventa rilevante l'apporto energetico che potranno fornire le energie rinnovabili nelle quali si confida un netto miglioramento. A dispetto di quello che si possa pensare dopo l'incidente di Fukushima, Eia per quanto riguarda il nucleare prospetta un trend di salita della produzione di energia.

Anche le energie rinnovabili pulite daranno il loro contributo al fabbisogno energetico mondiale, sperando che un giorno le politiche economiche e l'avanzamento tecnologico le porti alla ribalta rispetto all'energia fossile.

Fin ora si è parlato di fonti di energia rinnovabili senza specificarne bene il significato e le fonti da cui si possono trarre.

In ingegneria energetica con energie rinnovabili si intendono tutte le forme di energia prodotte da fonti derivanti da risorse naturali. Il vantaggio che hanno queste risorse è che il modo con cui si trae energia da esse non ha

come effetti il consumo o l'esaurimento della fonte nella scala dei tempi di ere geologiche. Quindi il loro utilizzo non pregiudica le stesse risorse naturali per le generazioni future. Molte di esse hanno la peculiarità di essere anche energie pulite ovvero di non immettere in atmosfera sostanze nocive o che alterano il clima come la CO_2 . Esse sono dunque alla base della cosiddetta economia verde. In base alle caratteristiche sopra citate sono possibili diverse tipologie di energie rinnovabili tra le più importanti troviamo: energie solare, energia idroelettrica, energie delle biomasse, energia eolica e l'energia geotermica. Fin ora il loro utilizzo si è limitato a soddisfare bisogni energetici in maniera ristretta e in forma locale a causa di alcune problematiche come la scarsa efficienza e la difficoltà di stoccaggio dell'energia. La ricerca in tal proposito cerca di superare queste difficoltà in modo che un giorno la fonte di energia principale sia l'energia rinnovabile.

In questa tesi discuteremo dell'energia solare e in particolar modo di come sia possibile migliorare la produzione di corrente elettrica. Le celle fotovoltaiche prese in studio sono quelle in uso più comune ovvero la cui tecnologia è basata sul silicio.

Per ottenere un possibile miglioramento dell'efficienza di erogazione di corrente si andranno a sfruttare le particolari proprietà ottiche dei cristalli fluoruri drogati con ioni di terre rare. L'idea di fondo è quella di sfruttare questi cristalli come adattatori tra lo spettro solare e la massima efficienza della cella fotovoltaica. Nel caso specifico questi cristalli sono dei convertitori spettrali nel senso che hanno la proprietà di poter trasformare fotoni con un certa lunghezza d'onda in fotoni con un'altra lunghezza d'onda. Nel dettaglio tale peculiarità si indica con la proprietà del materiale di assorbire fotoni in un spettro di frequenze per poi ottenere una emissione della radiazione in un'altra regione spettrale diversa da quella di assorbimento tramite meccanismi di trasferimento di energia interbanda tra ioni terre rare.

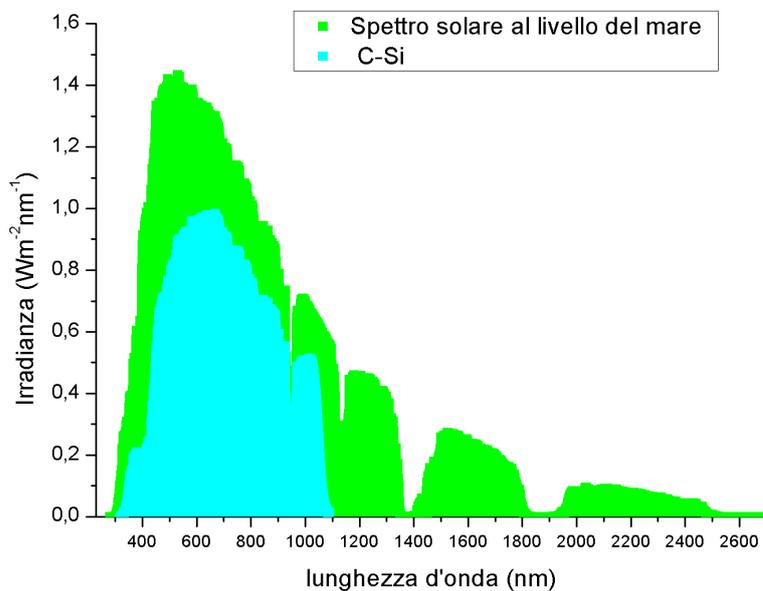
Le celle fotovoltaiche prese in studio sono capaci di convertire fotoni con lunghezza d'onda compresa tra circa 300 e 1100 nm mentre lo spettro solare, misurato al livello del mare, comprende fotoni con lunghezze d'onda che vanno dai 250 nm fino a oltre 2500 nm.

In figura 1 è stata graficata la regione di assorbimento di una cella costruita con silicio cristallino ed è possibile vedere come molta della radiazione solare non viene assorbita dalla cella fotovoltaica. La percentuale di trasformazione della radiazione si attesta a circa il 40% [1] [2].

Lo scopo di questa ricerca è quello di aumentare l'efficienza della cella diminuendo le perdite attraverso la conversione spettrale della radiazione solare non assorbita dal silicio in un'altra dove il nostro dispositivo risponde al meglio.

Introduzione

Figura 1: Spettro solare misurato al livello del mare in confronto allo spettro utilizzato dalle celle solari al silicio



La conversione può essere realizzata in due modi. Possono essere convertiti due o più fotoni poco energetici (tipicamente fotoni infrarossi) in un fotone più energetico (tipicamente appartenente alla regione del visibile o del vicino infrarosso), in tal caso si parla di fenomeno di Upconversion.

In alternativa è possibile sfruttare il processo inverso che consiste nel convertire un fotone energetico (della regione UV) in due o più fotoni del visibile, in questo caso si parla invece di fenomeno di Downconversion. Di fianco di quest'ultimo processo ne abbiamo un altro che permette di convertire un fotone più energetico in uno meno energetico in questo caso parliamo di Downshift. Le efficienze con le quali avvengono questi processi dipendono dal drogante utilizzato, dalla percentuale di drogaggio e dalla matrice cristallina ospitante. Nel nostro caso presenteremo uno studio iniziale sulla Downconversion e sul Downshift con una tipologia di cella al silicio cristallino e poi un secondo studio sull'Upconversion utilizzando un'altra tipologia di cella (bifacciale) che ne permette il massimo rendimento.

Capitolo 1

La Cella Fotovoltaica

1.1 Introduzione Storica

Il termine fotovoltaico indica il processo di conversione dell'energia luminosa, trasportata dai fotoni, in energia elettrica. In fisica dello stato solido questo effetto fisico si realizza quando un elettrone presente nella banda di valenza di un materiale (generalmente semiconduttore) passa alla banda di conduzione a causa dell'assorbimento di un fotone sufficientemente energetico incidente sul materiale.

Quindi un sistema fotovoltaico ha la proprietà di assorbire fotoni e generare elettroni utili alla conduzione elettrica.

Il primo a riportare il fenomeno dell'effetto fotovoltaico fu Alexandre Edmond Becquerel [3] nel 1839 che osservò che l'incidenza della luce su di uno dei due elettrodi di platino ricoperti di cloruro di argento e immersi in una soluzione acida, provocava un aumento della corrente elettrica. Storicamente Becquerel viene considerato il pioniere di questo settore anche se bisogna aggiungere che costruì il primo prototipo di cella elettrolitica e non di cella fotovoltaica nel senso odierno in quanto oltre al fenomeno fotoelettrico devono essere valutati anche altri effetti come quello fotochimico.

Bisogna aspettare quarant'anni per vedere costruito il primo dispositivo fotovoltaico a stato solido basato sulle precedenti scoperte della fotoconducibilità del selenio, fatte nel 1876 da William Adams e Richard Day [4]. Adams e Day videro che poteva essere prodotta della fotocorrente in un campione di selenio quando quest'ultimo era messo a contatto tramite i capi estremi con il platino.

Nel 1883 Charles Fritts [5] costruì e descrisse il primo prototipo di cella basata sull'utilizzo del selenio per poi arrivare nel 1894 ad ottenere quella che fu probabilmente la prima cella solare con una grande area di esposizione.

CAPITOLO 1. LA CELLA FOTOVOLTAICA

In questa prima cella fotovoltaica agli estremi del foglio di selenio vi erano due sottili strisce d'oro. Nei seguenti anni l'effetto fotovoltaico fu osservato anche in sottili strutture rame-ossido di rame, solfuro di piombo e solfuro di tallio. L'effetto fotovoltaico in queste strutture è legato alla presenza di una barriera di potenziale all'interfaccia tra il semiconduttore-metallo. La teoria sulle giunzioni semiconduttore-metallo fu sviluppata in seguito negli anni trenta principalmente da Walter Schottky [11].

Continuando il percorso storico sulla cella fotovoltaica arriviamo nell'anno 1905 quando Albert Einstein [6] pubblicò il suo articolo sull'effetto fotoelettrico. Grazie all'introduzione del concetto di quanto di energia, chiamato fotone, e della dipendenza di questa particella dalla frequenza, Einstein riuscì a spiegare in modo rivoluzionario l'assorbimento della luce.

Nel 1916 Robert Andrews Millikan [7] fornì la prova sperimentale dell'effetto fotoelettrico e per questo lavoro fu insignito nel 1923 del premio nobel come precedentemente nel 1921 anche Albert Einstein.

Nel 1918 Jan Czochralski mise a punto un sistema per la crescita di cristalli che permise la prima crescita di silicio monocristallino. Questo metodo di crescita, detto appunto metodo Czochralski [8], viene usato tutt'oggi in ambito industriale per la produzione dei wafer di silicio.

Il successivo grande progresso nella tecnologia delle celle solari avvenne nel 1940. Russell Shoemaker Ohl [9] era un ricercatore sui semiconduttori presso i Bell Labs. Egli stava indagando alcuni campioni di silicio tra cui uno che aveva una crepa nel mezzo. Notò che attraverso questo particolare campione quando era esposto alla luce fluiva della corrente. Questa fessura [10], creatosi in una fase della preparazione del campione, in realtà segnava il confine tra due regioni contenenti diversi livelli di impurità. Fu così che da un lato il campione fu drogato positivamente e dall'altro lato negativamente. Ohl aveva inavvertitamente creato una giunzione pn, che sta alla base di una cella solare moderna. Nonostante la cella solare di Ohl avesse meno dell' 1% di efficienza e una vita media di funzionalità ridotta la brevettò e così si può dire che si ebbe la nascita delle celle solari come le conosciamo oggi.

Dagli anni '50, quindi dalle prime celle a giunzione, ad oggi le celle solari sono state nettamente migliorate. Inizialmente la ricerca su materiali e tipologie di costruzione per migliorare l'efficienza erano legati soprattutto all'ambito spaziale. Negli ultimi vent'anni si sono ottenuti notevoli passi in avanti per quanto riguarda l'utilizzo in ambito terrestre.

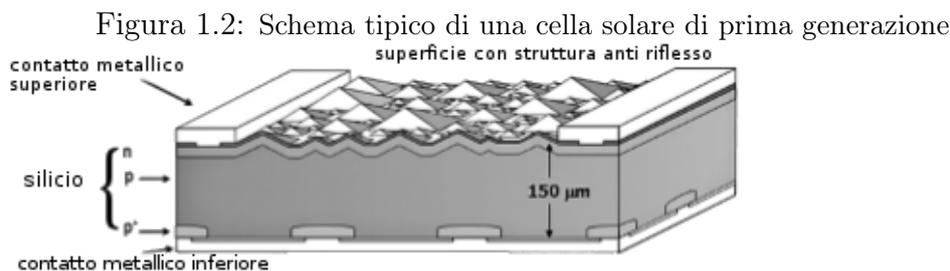
1.2 Le celle solari odierne

Le evoluzioni nei recenti anni delle celle solari, dettate dall'avanzamento tecnologico e dalle leggi economiche, hanno portato a distinguerle in tre generazioni diverse. La prima generazione si distingue per celle solari che sono relativamente costose da produrre, ed hanno una bassa efficienza in rapporto ai costi di produzione. La seconda generazione è contraddistinta da celle solari che hanno un rendimento più basso rispetto a quelle precedenti ma sono molto più economiche da produrre. Con terza generazione si intendono le celle che hanno ai giorni nostri la massima efficienza, come possiamo vedere dalla figura 1.1. La figura 1.1 mostra le efficienze di tutti i tipi di cella solare e viene riportata dal laboratorio statunitense NREL(National Renewable Energy Laboratory, Settembre 2013).

1.2. LE CELLE SOLARI ODIERNE

Celle solari di prima generazione

La prima generazione include quei dispositivi a singola giunzione che sfruttano la proprietà del silicio cristallino (mono e multi-cristallino) di convertire la radiazione solare direttamente in energia elettrica. La cella solare è composta principalmente da due substrati di silicio drogati rispettivamente uno con elementi del III gruppo mentre l'altro con elementi V gruppo in modo da ottenere una giunzione pn dove si hanno una zona con eccesso di lacune e un'altra con eccesso di elettroni. Inoltre tramite un bagno chimico e imprimendo una sagomatura alla superficie è possibile ridurre al minimo la riflessione dei raggi solari. Infine, per completare lo schema base di una cella fotovoltaica, si hanno gli elettrodi di raccolta che vengono opportunamente posizionati sul retro e sul fronte della cella. Gli elettrodi consistono in una base metallica sul posteriore e frontalmente in delle strisce metalliche come si possono vedere in figura 1.2.



Al momento, tale tecnologia raggiunge un'efficienza di conversione intorno al 25% per quelle basate su c-Si, e del 20% per quelle basate su mc-Si (vedi figura 1.1).

La considerazione che bisogna fare su questa prima generazione di cella fotovoltaica è che gran parte dell'assorbimento della luce avviene nella prima decina di μm mentre lo spessore di questa tipologia di cella è solitamente compreso tra i 150 μm e i 250 μm , ciò significa che una grossa parte di materiale non contribuisce alla generazione di corrente.

Celle solari di seconda generazione

La possibilità di ridurre lo spessore della zona attiva e, in aggiunta per questa tecnologia, di realizzare un processo industriale, quasi completamente automatizzato, ha spinto la ricerca verso la produzione di celle a film sottile. Il

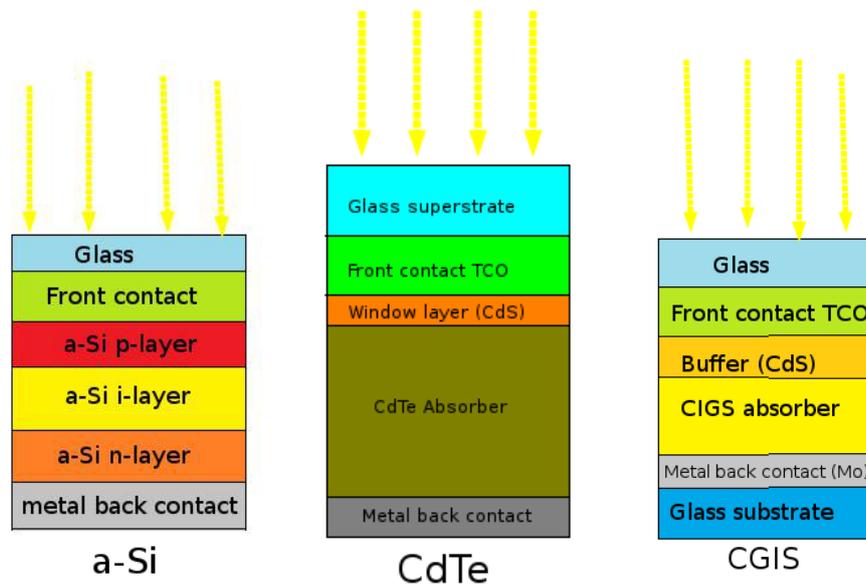
punto di forza di tali celle è quello di poter raggiungere spessori compresi tra 1 e 10 μm conferendo una maggiore flessibilità dal punto di vista meccanico alla struttura. Purtroppo questo avviene a discapito delle loro prestazioni. Infatti questa tipologia di cella ha una efficienza leggermente inferiore rispetto alla precedente generazione.

Come citato sopra, questo genere di celle hanno una riduzione di spessore che le rende flessibili e leggere per cui molto adatte ad applicazioni in ambito spaziale ma, non solo, sono anche molto attraenti dal punto di vista delle applicazioni di tipo terrestre e sono quelle su cui al momento si stanno facendo i maggiori investimenti.

Altra peculiarità di questa generazione tecnologica è l'uso di nuovi materiali come ad esempio il silicio amorfo (a-Si), ma anche di materiali composti come il diseleniuro di indio-rame-gallio ($\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ o CIGS) oppure di tellururo di cadmio (CdTe).

In figura 1.3 sono riportati gli schemi delle celle citate come esempio.

Figura 1.3: Strutture di celle di seconda generazione



Celle solari di terza generazione

In questa sezione parleremo delle celle appartenenti alla terza generazione che sono attualmente ancora in fase di sperimentazione.

Questa categoria può essere ripartita in due grandi classi:

1.2. LE CELLE SOLARI ODIERNE

- celle di tipo inorganico, che fanno uso di materiali semiconduttori come le precedenti.
- celle di tipo organico in cui vengono utilizzate polimeri o molecole coloranti.

Per quanto riguarda la classe delle celle inorganiche in aggiunta alle tipologie di celle citate nei paragrafi precedenti sono introdotte le celle a multi-giunzione che sono quelle che allo stato attuale raggiungono i migliori risultati. Il concetto di fondo di questa tecnologia è molto semplice: si è pensato di creare un dispositivo composto da più materiali e quindi da più giunzioni, in grado di assorbire la maggior parte possibile dello spettro di emissione del Sole. Come può avvenire ciò è dato dalle peculiarità dei materiali presi in oggetto ovvero la capacità di assorbire una determinata quantità di energia solare in una ben specifica zona spettrale senza andare ad intaccare l'energia nelle regioni spettrali rimanenti. Quindi si richiede che il materiale soprastante sia tale che i fotoni che non sono utilizzabili per la generazione di corrente, siano in grado di attraversarlo per poi poter essere assorbiti dal materiale sottostante. In questo modo si va a modificare, aumentandola, la risposta spettrale della cella e di conseguenza la corrente generata risulta superiore al caso di singola giunzione. La struttura classica con cui vengono realizzati questo tipo di dispositivi è costituito da tre celle sovrapposte come visionabile in figura 1.4 anche se le ultime celle a multi-giunzione sono formate da quattro materiali per massimizzare al meglio l'efficienza. In figura 1.5 sono riportati gli assorbimenti in intensità di una cella con quattro giunzioni.

Figura 1.4: Struttura di cella di terza generazione a multi-giunzione

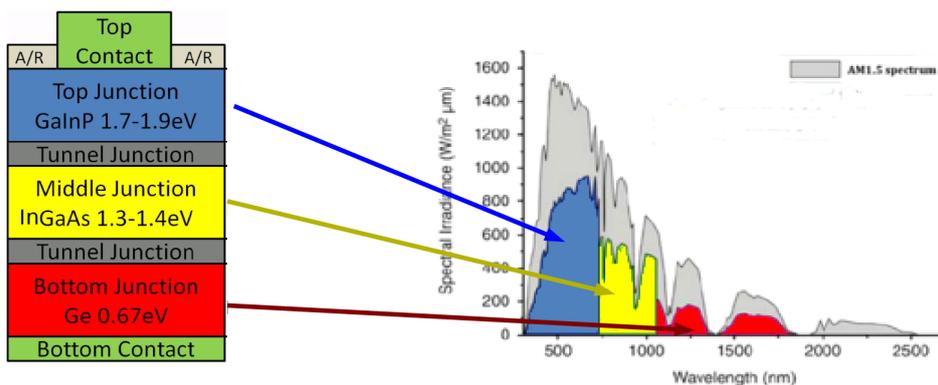
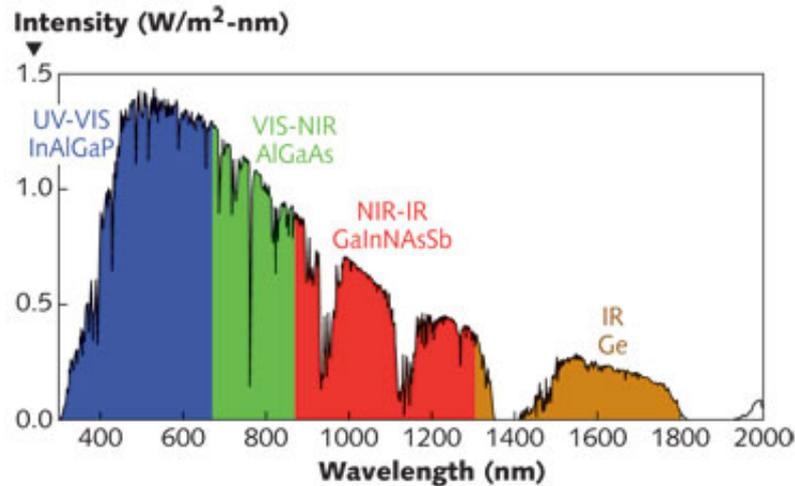


Figura 1.5: Assorbimento in intensità relativo alla configurazione a quattro giunzioni



Questo tipo di cella a causa del suo elevato costo di produzione viene spesso abbinato alla tecnologia del solare a concentrazione in modo da poterne sfruttare il potenziale su una minore superficie di esposizione. I raggi solari vengono concentrati tramite delle ottiche (lenti o sistemi di specchi parabolici) e possono raggiungere fattori moltiplicativi molto elevati fino ad arrivare anche a mille volte la luce del sole (cioè 1000 soli o 1000x). Purtroppo ogni qualvolta si utilizza un sistema del genere è necessario affiancarlo ad un sistema di inseguimento e uno di raffreddamento che divengono tanto più sofisticati quanto più si vuole aumentare il fattore di concentrazione. L'efficienza massima raggiunta con questa tipologia di cella fotovoltaica (utilizzando tre giunzioni) abbinata alla tecnologia a concentrazione è del 44.4% come è possibile vedere in figura 1.1.

Il secondo tipo di cella, menzionato sopra, è la cella organica. Questa tipologia è molto interessante in quanto le tecniche di fabbricazione sono le più semplici da attuare per cui si ha una forte riduzione dei costi di produzione. Il grosso vantaggio dei materiali fotovoltaici organici risiede nel fatto che questi possono essere depositati, su larghe aree e con costi molto ridotti, in soluzione liquida come veri e propri inchiostri o paste. Quindi è possibile eliminare gli alti costi di materiale e di processo tipici della industria a semiconduttore in cui la purezza e le alte temperature per la liquefazione, cristallizzazione e drogaggio del silicio richiedono un dispendio energetico ed economico elevati. I materiali organici, invece, una volta depositati assumono la forma di vere e proprie pellicole trasparenti e flessibili; questo comporta

1.3. LO SPETTRO SOLARE

sensibili vantaggi nei costi di trasporto, risparmio di materiale e facilità di installazione. Grazie a queste peculiarità negli ultimi anni si stanno avendo grossi sforzi da parte della comunità scientifica per migliorarne l'efficienza. Tuttavia per ora il miglior risultato raggiunto da questa categoria è intorno all' 11% (vedi figura 1.1) e inoltre questo tipo di cella presenta un grave difetto rappresentato dalla loro durata temporale.

1.3 Lo spettro solare

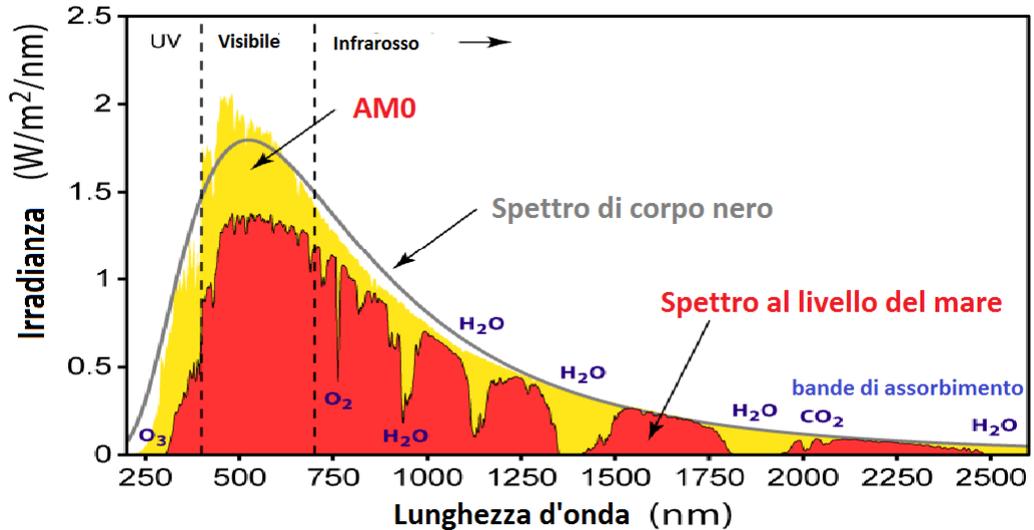
In questo capitolo uniamo alla descrizione e al funzionamento di una cella fotovoltaica anche una introduzione sullo spettro solare. Lo spettro solare ha una rilevante importanza in questo ambito perché il sole è ovviamente la sorgente di illuminazione delle nostre celle. Conoscere lo spettro solare incidente sulla terra ci aiuta a caratterizzare le celle dal punto di vista dei materiali e delle idee come abbiamo già potuto vedere dalla storia sia recente che passata delle celle fotovoltaiche.

Quindi l'informazione che ci interessa sapere è quanti fotoni per unità di tempo, di superficie e lunghezza d'onda incidono sulla terra. Potremmo trarre questa informazione sapendo che è possibile considerare in prima approssimazione al di fuori dell'atmosfera la radiazione proveniente dal sole come quella emanata da un corpo nero alla temperatura di 5800 K corrispondente al valore di temperatura della superficie solare.

Ma in realtà la radiazione assorbita dalle celle fotovoltaiche deve necessariamente attraversare la nostra atmosfera con cui interagisce. Quindi per nostra fortuna non tutta la radiazione raggiunge il suolo. Risulta da queste considerazioni che lo spettro solare non è più una funzione analitica di tipo plankiana. Il primo passo per la comprensione dello spettro solare che viene misurato sulla terra è quello di sapere gli elementi principali che compongono l'atmosfera. La nostra atmosfera è composta principalmente da Azoto (N_2) con il suo 78.084%, poi da Ossigeno (O_2) con il 20.946%, Argon (Ar): con il 0.934% e infine citiamo l'Anidride carbonica (CO_2): con il 0.0391% (391 ppm) e il vapore acqueo che anche se hanno piccole percentuali sono la causa maggiore del cambiamento dello spettro solare [13].

La figura 1.6 mostra la differenza che si ottiene tra lo spettro al di fuori dell'atmosfera e quello che si ha invece sulla terra. Gli spettri vengono misurati sperimentalmente per avere una informazione quantitativa. In seguito questi spettri vengono utilizzati come riferimento nei laboratori per i simulatori solari e inoltre sono importanti per fornire i dati mediati relativi a differenti angoli formati dalla direzione del Sole con lo zenit, cioè l'angolo zenitale. Sostanzialmente a causa della diversa inclinazione rispetto allo zenit i raggi

Figura 1.6: Confronto tra un spettro AM0 e uno preso al livello del mare



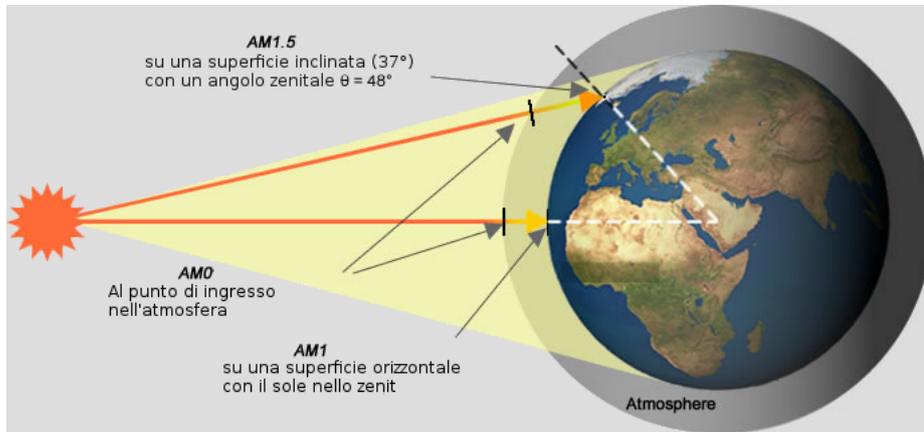
solari attraversano più o meno atmosfera terrestre, facendo un cammino ottico diverso, e pertanto risultano essere differenti. In definitiva per uno spessore di aria l_0 , la radiazione che incide con un angolo θ rispetto alla normale della superficie terrestre percorrerà uno spessore l come è possibile visionare in figura 1.7. Il rapporto $\frac{l}{l_0}$ [12] in prima approssimazione è il coefficiente AM (Air Mass) e caratterizza lo spettro solare a seconda di quanto spessore di aria deve attraversare la radiazione. La variazione di questo coefficiente è quindi data dalla seguente relazione :

$$AM \approx \frac{l}{l_0} = \frac{1}{\cos\theta}$$

Nella definizione del coefficiente AM non è stato utilizzato il simbolo di uguaglianza perché non è una relazione esatta in quanto sono state effettuate delle approssimazioni trascurando alcuni fattori come la disomogeneità della composizione dell'atmosfera e in letteratura si ha riscontro di forme più accurate. Nel caso in studio la forma più semplice presa in considerazione è una stima molto buona purché l'angolo zenitale rimanga inferiore a 75° . Quindi in base a questa relazione con l'angolo zenitale è possibile identificare diversi spettri solari che raggiungono la terra, identificandoli con diversi acronimi. Infatti per AM0 si intenderà lo spettro solare all'esterno dell'atmosfera mentre per AM1 lo spettro che ha un angolo zenitale $\theta = 0^\circ$ e per

1.4. LA CONVERSIONE DELLA LUCE IN CORRENTE

Figura 1.7: Illustrazione della definizione del coefficiente Air Mass



AM1.5 quello che ha un angolo zenitale $\theta = 48.2^\circ$. Quest'ultimo è tipicamente utilizzato come riferimento per le applicazioni in ambito fotovoltaico poiché l'angolo zenitale $\theta = 48.2^\circ$ corrisponde al valore medio registrato alle latitudini europee.

L'irradianza del sole al di fuori dell'atmosfera è maggiore rispetto a quella misurata sulla terra al livello del mare, come si evince anche dalla figura 1.6 in cui le aeree sottese agli spettri sono nettamente diverse. Essa equivale a 1400 W/m^2 all'esterno dell'atmosfera mentre sulla terra a causa degli assorbimenti, tale grandezza risulta mediamente uguale a 1000 W/m^2 .

1.4 La conversione della luce in corrente

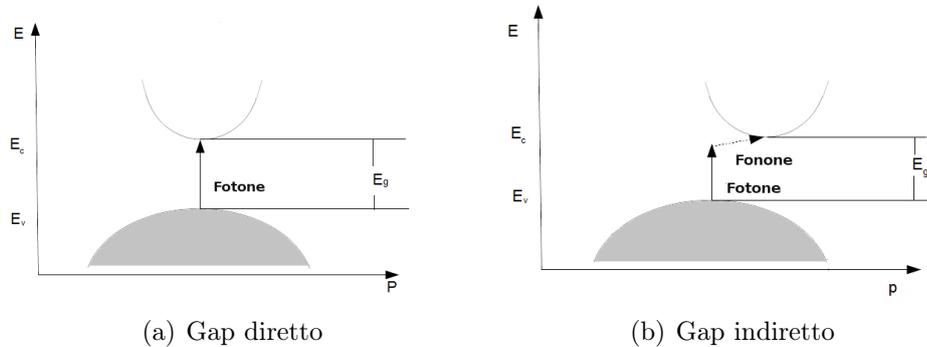
Si è parlato nella prima sezione di questo capitolo della storia della cella fotovoltaica facendo cenno alla scoperta che fece Einstein per quanto riguarda l'interazione che esiste tra gli elettroni e i fotoni, ora ne parleremo specificatamente considerando le moderne celle fotovoltaiche.

La conversione della luce è possibile grazie all'effetto fotoelettrico che avviene nel materiale assorbitore. Nel nostro specifico caso il materiale in questione è solitamente un semiconduttore di cui si fruttava la peculiarità di avere un salto energetico (E_g) tra la banda di conduzione e la banda di valenza. Inoltre ci poniamo nella situazione in cui il materiale considerato non solo è un semiconduttore ma anche cristallino ovvero in cui la regolare struttura di base, detta cella primitiva, si ripete in tutto lo spazio. Con queste ipotesi e considerando che la quantità di moto trasportata da un fotone può esse-

CAPITOLO 1. LA CELLA FOTOVOLTAICA

re trascurata, si può sensibilmente semplificare il problema riducendolo alla descrizione con un modello a sole due bande paraboliche come mostrato in figura 1.8. In questo schema un elettrone che si ritrova in banda di valenza è in uno stato legato poiché risente della forza attrattiva con il nucleo carico positivamente, mentre un elettrone che risiede in banda di conduzione possiede una energia tale da rompere questo legame e di conseguenza è in grado di muoversi all'interno del semiconduttore. L'energia necessaria a rompere il legame nucleo-elettrone può essere fornita dall'agitazione termica, cioè in termini di kT , oppure tramite l'assorbimento di un fotone con energia $E_{ph} \geq E_g$ (a) o $E_{ph} \geq E_g - E_{fonone}$ (b) come possiamo ancora vedere in figura 1.8.

Figura 1.8: Modello a due bande



Il passaggio di un elettrone in banda di conduzione può essere visto come la creazione di una coppia elettrone-buca dove con buca si intende la mancanza di elettrone e quindi la creazione di una particella con carica opposta all'elettrone che risiede in banda di valenza. In un dispositivo come la cella fotovoltaica è di nostro interesse che una volta creata la coppia elettrone-buca si possa generare della corrente. In un dispositivo come descritto fin ora non è possibile avere una corrente in quanto le coppie tendono a ricombinarsi. Un dispositivo che permette di avere una corrente è una giunzione pn. La giunzione pn è formata da due zone del semiconduttore una drogata di tipo n (caratterizzato da un eccesso di elettroni) mentre l'altra drogata di tipo p (caratterizzata da un eccesso di buche). Una volta instaurata la giunzione e raggiunto l'equilibrio termodinamico gli elettroni in banda di conduzione nella zona di tipo n vedranno stati accessibili spazialmente nella zona di tipo p così come anche le buche nella zona p vedranno stati accessibili nella zona di tipo n. In seguito si raggiungerà l'equilibrio a causa della ricombinazione e alla generazione di un campo elettrico che non permetterà più il trasferimento di nessuna carica. In questa configurazione non ci sono cariche libere nella zona chiamata di svuotamento a meno che non venga applicato un campo

1.5. LE CARATTERISTICHE DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA

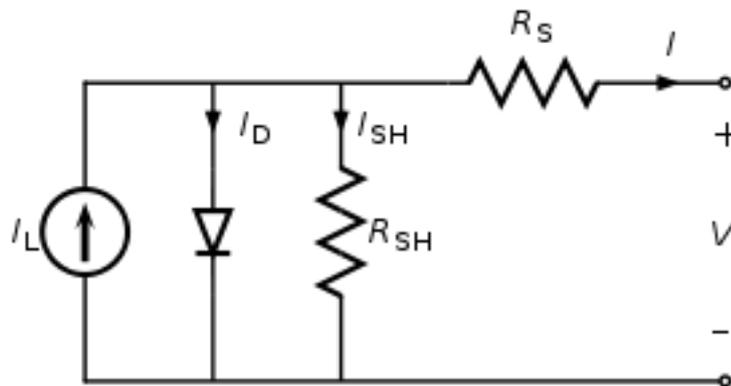
esterno che a seconda che sia concorde o no al campo interno ne modificherà le dimensioni iniettando o favorendo la ricombinazione delle cariche. In definitiva la giunzione pn si comporta come un diodo cioè favorisce la conduzione unidirezionalmente.

Quando la cella viene illuminata da fotoni che hanno una energia sufficiente a creare una coppia elettrone-buca, il campo elettrico interno descritto sopra non permette la loro ricombinazione nella zona di svuotamento e grazie a due elettrodi i portatori vengono raccolti in un circuito esterno.

1.5 Le caratteristiche di una cella fotovoltaica

La descrizione di una cella fotovoltaica a giunzione pn avviene tramite la sua schematizzazione con un circuito elettrico equivalente[14] mostrato in figura 1.9

Figura 1.9: Circuito equivalente di una cella a giunzione pn.



Lo schema in figura 1.9 è descritto dalla seguente coppia di equazioni:

$$I_d = I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{kT}} - 1 \right) \quad (1.1)$$

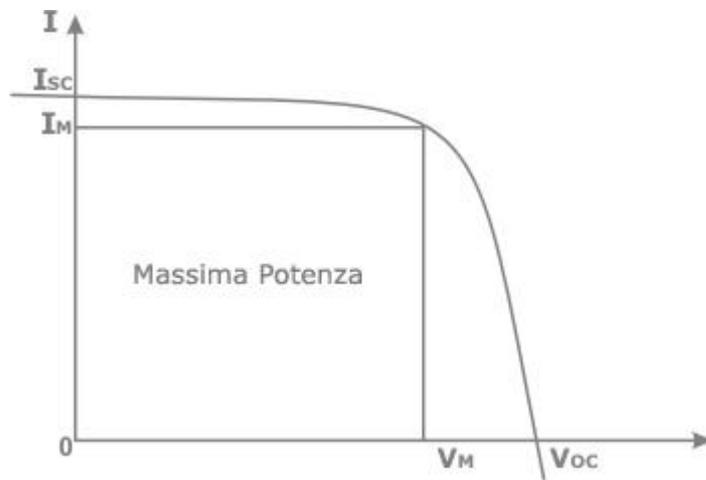
$$I = I_L - I_d - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (1.2)$$

dove in queste equazioni I è la corrente erogata dalla cella fotovoltaica, q è la carica dell'elettrone, k la costante di Boltzmann, T la temperatura della cella espressa in Kelvin, I_L è la corrente generata attraverso una sorgente luminosa, I_0 è la corrente di saturazione inversa del diodo, R_s e R_{sh} sono rispettivamente le resistenze di serie e di shunt e infine V è la tensione ai

CAPITOLO 1. LA CELLA FOTOVOLTAICA

capi della cella. Tramite l'equazione (1.2) è possibile tracciare la curva caratteristica tensione-corrente della cella. In figura 1.10 è mostrata in ascissa la tensione e sull'ordinata la corrente corrispondente e sono segnati, inoltre, due punti importanti per caratterizzare la cella ovvero la corrente di cortocircuito e la tensione di circuito aperto.

Figura 1.10: Caratteristica tensione-corrente



Queste due grandezze possono essere misurate senza necessariamente sapere l'andamento della curva tensione-corrente. Sperimentalmente per poter ricavare l'andamento citato sopra è sufficiente collegare alla cella fotovoltaica un carico, usualmente indicato con R_{load} . Conoscendo l'andamento della curva caratteristica V-I della cella possiamo sapere quale sia quello della potenza erogata in uscita, cioè $P_{out} = I \cdot V$. In figura 1.10 è mostrata l'area corrispondente alla massima potenza in uscita che è prodotta da $P_{max} = I_{max} \cdot V_{max}$. Un importante parametro per le celle fotovoltaiche è l'efficienza di conversione che è definita come il rapporto tra la potenza ottica incidente e la potenza in uscita della cella. Quando la cella opera con un carico opportuno, così che si hanno le condizioni di potenza massima, allora si ha anche la massima efficienza di conversione:

$$\eta_{max} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{P_{inc}}$$

Un altro parametro usato per caratterizzare le celle fotovoltaiche è il fill factor

1.6. LIMITE TEORICO DI SHOCKLEY-QUISSER

(FF) definito come segue:

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}}$$

FF è definito come il rapporto tra la potenza massima e il prodotto della tensione a circuito aperto per la corrente di corto circuito. Le celle che hanno un alto FF significa che hanno una bassa resistenza in serie e una elevata resistenza shunt per cui in definitiva si hanno meno perdite della corrente prodotta dalla cella.

1.6 Limite Teorico di Shockley-Quisser

In questa sezione si vuole parlare del limite teorico dell'efficienza di una cella a singola giunzione trattato dalla teoria di Shockley-Quisser [15]. Questa teoria prevede il calcolo dell'efficienza in funzione dell'energia di gap E_g , del rapporto delle temperature cella-sole ($\frac{T_c}{T_s}$), della probabilità di assorbire un fotone da parte della cella e infine un ultimo parametro in cui si tengono conto fattori come quello geometrico della cella e con quale angolo solido viene illuminata dal sole. Ma qui ne forniremo una trattazione più semplificata ma esplicativa di quale sia il limite di efficienza delle celle fotovoltaiche. In questa trattazione terremo conto solo, nel calcolo del limite di una cella solare a temperatura ambiente, della sua energia di gap.

Le ipotesi di cui faremo uso sono:

- i La probabilità che un fotone con $E_{ph} \geq E_g$ crei una coppia è uguale a uno mentre per i fotoni con $E_{ph} < E_g$ è uguale a zero.
- ii La probabilità di raccogliere le coppie fotogenerate in condizioni di corto circuito è uguale a 1.
- iii L'unico meccanismo di perdita delle coppie fotogenerate è la ricombinazione radiativa che va ad aggiungersi alle perdite per il non assorbimento dei fotoni poco energetici, quindi trascureremo le perdite per la termalizzazione e per la ricombinazione non radiativa

Nella sezione precedente si è parlato di due importanti parametri, ovvero la I_{sc} o equivalentemente J_{sc} (la densità di corrente di corto circuito) e il V_{oc} , e della curva caratteristica I-V della cella fotovoltaica. Questi due parametri come la curva J-V dipendono dalla energia di gap.

Prendiamo in considerazione una cella fotovoltaica a temperatura $T=0$ K e incidenti su di essa un flusso di fotoni $\Phi_{sun}(E)$ provenienti dal sole. Conoscendo l'assorbanza $A(E)$ della cella possiamo ricavare la corrente di corto

CAPITOLO 1. LA CELLA FOTOVOLTAICA

circuito.

Quindi si ha:

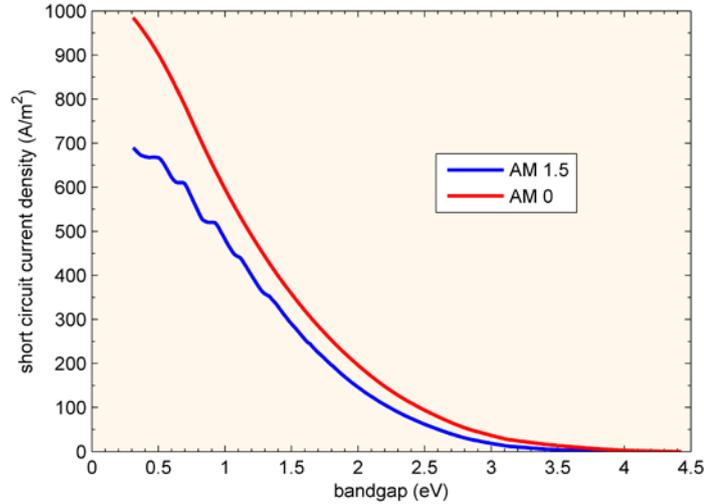
$$J_{sc} = q \int_0^{\infty} A(E) \Phi_{sun}(E) dE = q \int_{E_g}^{\infty} \Phi_{sun}(E) dE \quad (1.3)$$

dove q rappresenta la carica elettrica ed è stata utilizzata la prima ipotesi che assume che :

$$\begin{cases} E_{ph} \geq E_g & A(E) = 1 \\ E_{ph} < E_g & A(E) = 0 \end{cases}$$

In figura 1.11 è possibile vedere l'andamento della corrente di corto circuito in funzione del gap con gli spettri AM0 e AM1.5 rispettivamente.

Figura 1.11: Densità di corrente in funzione dell'Energia di gap



Consideriamo ora una cella fotovoltaica con una temperatura T diversa dalla zero assoluto e quindi andiamo a valutare la ricombinazione radiativa delle coppie elettrone-buca. L'emissione derivata dalla ricombinazione radiativa è dettata dal bilancio dettagliato per cui all'equilibrio termodinamico vale la seguente legge di Kirchoff generalizzata [16]:

$$\Phi_{em} = A(E) \Phi_{bb}(E, T) \quad (1.4)$$

dove Φ_{em} rappresenta il flusso di radiazione emessa a seguito della ricombinazione radiativa e Φ_{bb} è il flusso di corpo nero a una data temperatura T . Grazie a questa relazione è possibile ricavare l'espressione della densità di

1.6. LIMITE TEORICO DI SHOCKLEY-QUISSER

corrente di ricombinazione radiativa. In condizioni stazionarie otteniamo la corrente di corto circuito come la differenza tra il rate di generazione e il rate di ricombinazione. Per quanto riguarda il rate di ricombinazione se applichiamo una differenza di potenziale ai capi della cella otteniamo la seguente relazione:

$$J_{rec} = q \int_0^\infty A(E) \Phi_{bb}(E) e^{\frac{qV}{kT}} dE = q \int_{E_g}^\infty \Phi_{bb}(E) e^{\frac{qV}{kT}} dE \quad (1.5)$$

Questa equazione rappresenta la densità di corrente generata dalla ricombinazione radiativa che avviene in prossimità della giunzione pn quando la cella non viene illuminata. Essa è chiamata *corrente di buio*.

Per poter conoscere la densità di corrente fornita dalla cella fotovoltaica dobbiamo sommare i due contributi, ovvero la corrente di ricombinazione insieme alla corrente generata dalla illuminazione del sole. Risulta quindi:

$$J(V) = q \int_{E_g}^\infty (\Phi_{sun}(E) - \Phi_{bb}(E)) dE - q \left[\int_{E_g}^\infty \Phi_{bb}(E) dE \right] \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (1.6)$$

Il primo termine rappresenta la densità di corrente di corto circuito J_{sc} mentre il secondo è l'equazione tipica per un diodo ideale. Infine considerando che il rate di generazione di coppie è molto più grande di quello di ricombinazione in condizioni stazionarie è possibile trascurare nella corrente di corto circuito il contributo della corrente radiativa ottenendo:

$$J(V) \approx q \int_{E_g}^\infty \Phi_{sun}(E) dE - q \left[\int_{E_g}^\infty \Phi_{bb}(E) dE \right] \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (1.7)$$

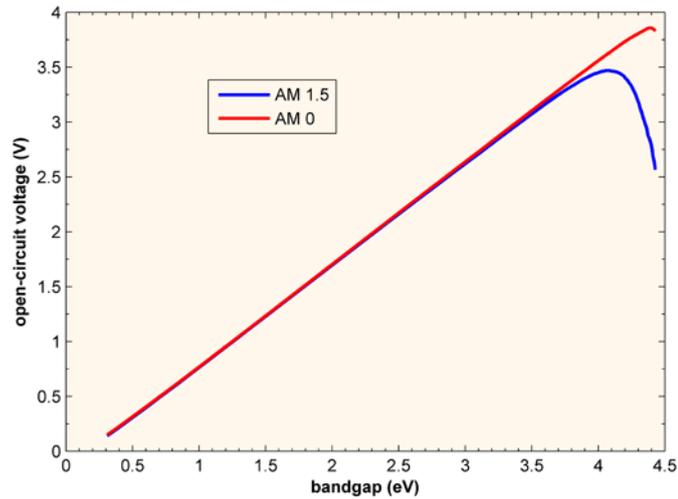
Da questa considerazione ricaviamo anche la tensione a circuito aperto V_{oc} che corrisponde al valore di $J = 0$, così abbiamo:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \simeq \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{\int_{E_g}^\infty \Phi_{sun}(E) dE}{\int_{E_g}^\infty \Phi_{bb}(E) dE} + 1 \right) \quad (1.8)$$

dove il valore J_0 rappresenta la densità di corrente di saturazione inversa del diodo ideale. In figura 1.12 è mostrato l'andamento della tensione di circuito aperto in funzione del gap per gli spettri AM0 e AM1.5.

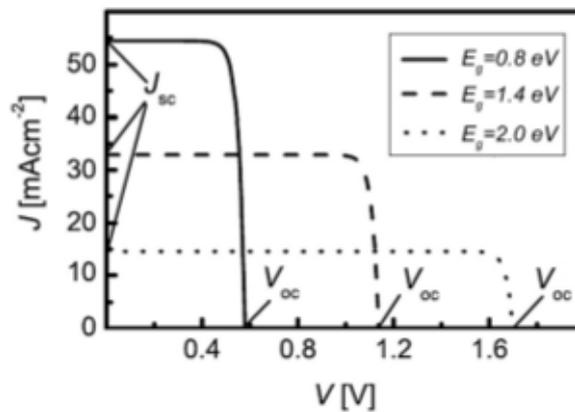
CAPITOLO 1. LA CELLA FOTOVOLTAICA

Figura 1.12: Tensione di circuito aperto in funzione dell'Energia di gap



Infine dall'equazione 1.7 sono possibili ricavare gli andamenti della curva caratteristica e delle potenza erogata, moltiplicando per V , al variare sempre dell'energia di gap. Si nota dalla figura 1.13 che il valore di J_{sc} aumenta al diminuire del valore di V_{oc} che ha come limite massimo il valore dell'energia di gap.

Figura 1.13: Curve caratteristiche al variare dell'energia di gap



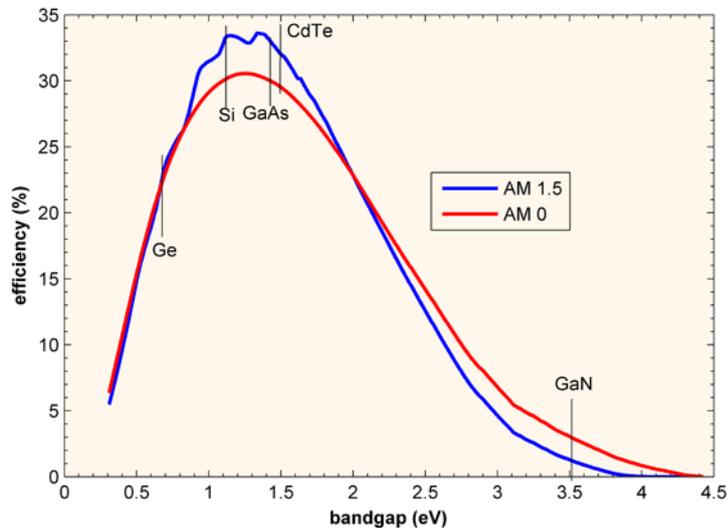
1.6. LIMITE TEORICO DI SHOCKLEY-QUISSER

Possiamo infine esprimere l'efficienza η di conversione come segue:

$$\eta = \frac{\max |J(V)V|}{I_{inc}} = \frac{\max |J(V)V|}{\int_{E_g}^{\infty} E\Phi_{sun}(E)dE} \quad (1.9)$$

Sempre considerando gli spettri AM0 e AM1.5 sono raffigurati in figura 1.14 gli andamenti dell'efficienza di conversione

Figura 1.14: Curve caratteristiche al variare dell'energia di gap



Nel caso del silicio cristallino come mostrato in figura 1.14 il valore di E_g è pari a 1.1 eV a cui corrisponde una efficienza di conversione all'incirca uguale al 33% che è lievemente superiore a quella prevista dal modello di Shockley-Quisser a causa del fatto che in quest'ultimo si considera come temperatura di corpo nero del sole 6000 K. Un altro calcolo teorico sull'efficienza di conversione fu effettuato da Henry [17] in cui si mostra che per una sorgente di luce concentrata 1000x si ha un limite massimo pari al 37% ipotizzando sempre una cella a singola giunzione con una temperatura di 3000 K.

È stato inoltre dimostrato che per un dispositivo formato da una cella fotovoltaica a singola giunzione accoppiata ad un materiale convertitore che permette la conversione della radiazione infrarossa in una radiazione convertibile dalla cella fotovoltaica, si può raggiungere una efficienza di conversione per luce non concentrata del 47.6% mentre per concentratori fino al 61.4% [18]. Questo secondo limite è importante per l'applicazione che andremo a

CAPITOLO 1. LA CELLA FOTOVOLTAICA

trattare. Infatti il recupero e la conversione della radiazione infrarossa tramite cristalli fotoluminescente è un fenomeno non lineare e la sua efficacia è proporzionale alla densità di energia assorbita dal cristallo, quindi tali cristalli risultano utilizzabili e vantaggiosi per applicazioni di tipo fotovoltaico basati sulla tecnologia a concentratori. Invece per un dispositivo formato da una cella fotovoltaica a singola giunzione accoppiata ad un materiale convertitore che permette la conversione di radiazione UV in una convertibile dalla cella fotovoltaica, è stato dimostrato che la massima efficienza è del 38.6% [19]. In questo caso essendo il fenomeno lineare nella densità di potenza assorbita lo studio di questi cristalli è molto adatto per poterli utilizzare anche su celle fotovoltaiche che non sono a concentratori.

Capitolo 2

Cristalli drogati con Ioni Terre Rare

2.1 Le Terre Rare

Le Terre Rare è il nome con cui si indicano quegli elementi della tavola periodica appartenenti alla serie dei lantanidi ovvero che hanno un numero atomico (Z) che va da 58 (cerio) a 71 (lutezio) e sono caratterizzati da una struttura atomica che è quella dello xenon ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) oltre alla shell $6s^2$ (per tre casi anche la shell $5d^1$) e l'orbitale $4f$ parzialmente riempito. Le terre rare sono spesso inserite in matrici cristalline nello stato trivalente. In questo stato di ionizzazione perdono i due elettroni dell'orbitale $6s$ ed uno dell'orbitale $4f$. Nei casi in cui ci sia anche l'elettrone nella shell $5d$ sarà quest'ultimo ad essere ceduto e non l'elettrone dell'orbitale $4f$. La peculiarità di questa forma in cui si trovano gli ioni terre rare è che il guscio di valenza $4f$ si trova spazialmente più interno rispetto alle shell piene $5s$ e $5p$. Alcuni ioni possono presentarsi sotto forma bivalente, come ad esempio accade per l'europio, il samario e l'ytterbio, oppure sotto forma quadrivalente, come nel caso di cerio e terbio. Quando lo ione è nella configurazione trivalente a causa dei due gusci più esterni si crea un effetto schermante sugli elettroni di valenza. Questo impedisce che ci siano forti interazioni di tipo elettromagnetico in particolare modo con il campo cristallino esterno. L'effetto di schermatura creatosi è la causa principale della forma degli spettri di emissione e di assorbimento di questi ioni che sono particolarmente strette. Le strette bande di emissione (atomic-like) e assorbimento di questi ioni inseriti in matrici cristalline suscitano un grosso interesse scientifico. La loro struttura è attribuibile a transizioni tra livelli interni alla shell $4f \rightarrow 4f$. Transizioni di questo genere sarebbero proibite per la parità che

CAPITOLO 2. CRISTALLI DROGATI CON IONI TERRE RARE

invece ammette l'esistenza delle sole transizioni che avvengono tra shell differenti. In realtà l'interazione con il campo cristallino che non è totalmente schermato, agisce come una perturbazione e causa la rottura di simmetria del sistema rendendo accessibili transizioni di questo tipo. Quindi l'interazione con il campo cristallino può essere vista come una piccola perturbazione da aggiungere alla Hamiltoniana dello ione libero. Diventa chiara la necessità di soffermarci su questo ultimo per determinare i livelli energetici, la loro degenerazione e le regole di selezione.

2.1.1 Lo Ione Libero

Prima di arrivare a scrivere l'Hamiltoniana dello ione libero consideriamo una prima approssimazione, per il calcolo dei livelli atomici negli ioni di terre rare, cioè quello di considerare le sole interazioni dell'orbitale 4f con il campo elettromagnetico effettivo generato dal nucleo e dai 54 elettroni che compongono la configurazione completa dello xenon. Quindi si trascurano nel modello a ione libero l'interazione tra gli elettroni dell'orbitale 4f e quelle di spin orbita. Questa Hamiltoniana a simmetria sferica è riportata di seguito:

$$H_0 = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=0}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=0}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} = \sum_{i=0}^N H_i \quad (2.1)$$

Dove Z^*e è la carica effettiva schermata dagli orbitali più interni, r_i la distanza dell'elettrone dal centro del nucleo, ed N il numero di elettroni che sono presenti nell'orbitale 4f. Entrambi i termini dell'equazione 2.1 sono caratterizzati da una simmetria sferica per cui non permettono di risolvere la degenerazione della configurazione $4f^N$ che è data dal coefficiente binomiale:

$$\binom{2(2l+1)}{N} = \binom{14}{N}$$

Dove l il momento angolare orbitale dell'elettrone. Gli autostati dell'Hamiltoniana H_i sono scrivibili come prodotti tra funzioni radiali e armoniche sferiche che ne costituiscono la parte angolare ($\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)\Phi_{lm}(\theta, \psi)$) dove ogni elettrone è caratterizzato dai numeri quantici n_i , l_i e m_{l_i} . L'approssimazione a singolo elettrone non basta a spiegare la struttura dei livelli energetici per gli ioni delle terre rare quindi si devono introdurre altri termini che si sono trascurati.

2.1. LE TERRE RARE

2.1.2 Interazione elettrone-elettrone

Tale interazione è descrivibile nel seguente modo:

$$H_{ee} = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

La 2.2 rappresenta la repulsione coulombiana tra gli elettroni.

L'aggiunta di questo termine permette di risolvere in parte la degenerazione dei livelli energetici. La simmetria centrale viene rotta e così il momento angolare di ogni singolo elettrone non è più una costante del moto. I numeri quantici da usare non sono più quelli dei singoli elettroni ma bensì quelli totali dello ione. Quindi introduciamo nuovi buoni numeri quantici che sono il quadrato del momento angolare totale L^2 e quello dello spin totale S^2 . Insieme ad essi sono buoni numeri quantici, ovviamente, le loro proiezioni lungo l'asse di quantizzazione L_z e S_z . Ogni livello viene quindi riconosciuto con la notazione ^{2S+1}L ed è caratterizzato da una degenerazione pari a $(2L + 1)(2S + 1)$ [27]. La separazione in energia dovuta a questo tipo di interazione è dell'ordine di 10^4 cm^{-1} . Questo termine può essere sufficiente nel caso di elementi leggeri ma nel caso di elementi più pesanti come le terre rare si deve considerare anche l'interazione di tipo spin-orbita.

2.1.3 Interazione Spin-Orbita

All'interno di un campo coulombiano l'interazione tra il momento angolare e lo spin può essere descritta dalla seguente relazione:

$$H_{so} = \sum_{i=0}^N \zeta(r_i) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i \quad (2.3)$$

Dove \mathbf{s}_i è lo spin del singolo elettrone, \mathbf{l}_i è il momento angolare dell'elettrone, e $\zeta(r_i)$ è la costante di interazione spin orbita che può essere scritta come:

$$\zeta(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2r_i} \frac{\partial U(r_i)}{\partial r_i}$$

dove U è il potenziale in cui si muove l'elettrone i -esimo.

Adesso i numeri quantici che sono stati introdotti sono quelli relativi al momento angolare totale J e alla sua proiezione lungo l'asse di quantizzazione M_J . La loro introduzione è dovuta al fatto che tali numeri commutano con H_{so} . Quindi in definitiva per il modello a ione libero la configurazione finale ottenuta è quella dell'Hamiltoniana $H = H_0 + H_{ee} + H_{so}$ che è descritta dai

CAPITOLO 2. CRISTALLI DROGATI CON IONI TERRE RARE

seguenti numeri quantici: n, L, M_L, S, M_S, J e M_J . Si giunge così alla notazione spettroscopica che diviene $^{2S+1}L_J$. Con questa descrizione il numero quantico M_J ha la sola funzione di distinguere i vari stati nel multipletto J la cui degenerazione non viene ancora rimossa per cui i livelli hanno una separazione dell'ordine di 10^3 cm^{-1} con una degenerazione di $(2J + 1)$. Nella teoria atomica per poter diagonalizzare l'Hamiltoniana H si hanno due approcci teorici diversi in base ai valori relativi tra H_{ee} e H_{so} .

Nel caso in cui $H_{ee} \gg H_{so}$ si ha l'accoppiamento di Russel-Saunders, dove H_{so} è considerato come una piccola perturbazione nella struttura dei livelli che sono invece determinati da H_{ee} .

Nel caso opposto in cui ci si trovi ad avere $H_{ee} \ll H_{so}$, si ha l'accoppiamento j-j. Entrambi i casi vengono risolti con il metodo perturbativo.

Nel caso delle terre rare la relazione che sussiste tra i due potenziali non è tra quelli appena visti per cui non è possibile fare uno sviluppo perturbativo. La condizione che si avvicina di più alla nostra situazione è quella in cui i due termini H_{ee} e H_{so} sono paragonabili e per determinare la struttura dei livelli energetici viene usato l'accoppiamento intermedio. In pratica si calcolano gli elementi della matrice dell'interazione $H_{ee} + H_{so}$ su un'opportuna base e qui la si diagonalizza per la specifica configurazione $4f^N$ di interesse. In genere la base scelta è formata da funzioni di Russel-Saunders[26].

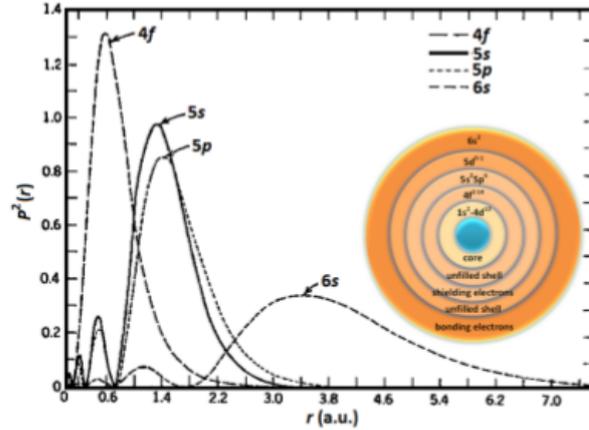
2.1.4 Ioni in Matrice Cristallina

Fin qui abbiamo trattato lo ione terra rara libero ora il passo successivo è quello di parlare degli ioni inseriti all'interno di una matrice cristallina e quindi esposti al campo cristallino. Questo significa che si andrà a studiare il loro comportamento quando sono inseriti in un ambiente composto da altri ioni e atomi posti nei siti reticolari del cristallo.

Nella figura 2.1 viene mostrata la distribuzione spaziale delle varie shell di uno ione Gd^+ ottenuta da un calcolo Hartree-Fock effettuato da Freeman e Watson [29]. Nel caso di ioni trivalenti il livello $6s$ è vuoto e il grafico risulta leggermente diverso per effetto della carica nucleare più grande ma nonostante tutto i picchi delle shell $5s$ e $5p$ risultano più spostati verso distanze maggiori dal nucleo rispetto a quello relativo al $4f$. Questo comporta un effetto di schermatura del campo cristallino da parte degli elettroni più esterni. Il primo a comprendere che il campo cristallino si potesse trattare come una perturbazione fu Bethe [31] che lo definì come un campo elettrostatico non omogeneo, prodotto dalla distribuzione di carica, in grado di distorcere le shell chiuse più interne. Comunque l'effetto più importante è quello avvertito dalla shell non chiusa $4f$. In questa tesi non siamo intenzionati a dare una trattazione di questa perturbazione, accenniamo però al fatto che essa porta

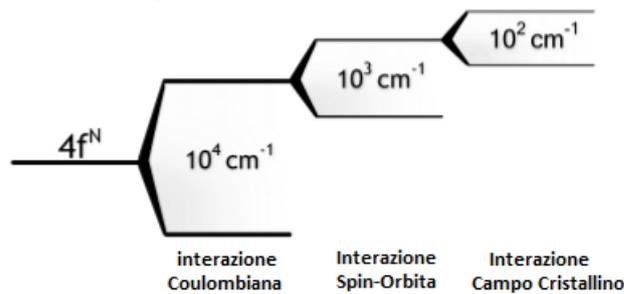
2.1. LE TERRE RARE

Figura 2.1: Distribuzione delle shell 4f, 5s, 5p e 6s per uno ione Gd^{+}



ad un ulteriore splitting dei livelli. Tale splitting permette in parte di risolvere in maniera parziale o totale la degenerazione $(2J+1)$ del numero quantico M_J . Perciò i livelli che si ottengono con l'approssimazione a ione libero risultano ulteriormente separati in sottolivelli. In definitiva per noi risulta fondamentale determinare l'ordine di grandezza di questa perturbazione. Sperimentalmente si può confermare l'entità meramente perturbativa dell'effetto, infatti il cosiddetto splitting Stark si attesta mediamente sul valore 10^2 cm^{-1} , minore dei contributi di H_{so} e H_{ee} .

Figura 2.2: Splitting introdotto da H_{ee} , H_{so} e dal Campo Cristallino



Per poter classificare nel dettaglio ciascun sottolivello Stark, è utile ricorrere alla teoria dei gruppi [30]. L'Hamiltoniana dello ione libero la si

CAPITOLO 2. CRISTALLI DROGATI CON IONI TERRE RARE

considera invariante rispetto alle operazioni del gruppo rotazionale tridimensionale R_3 . Quando lo ione viene inserito all'interno del campo cristallino, la sua simmetria verrà ridotta dalla sferica a quella corrispondente alla simmetria del sito in cui lo ione si è posizionato. In questo modo, l'Hamiltoniana perturbata non sarà più invariante rispetto alle operazioni di R_3 , ma piuttosto rispetto a quelle del sottogruppo di R_3 associato alla simmetria puntuale del sito dello ione nel cristallo. Un teorema molto utile ad etichettare i sottolivelli Stark è quello di Kramers. Nei sistemi in cui J è semintero, vale a dire con un numero dispari di elettroni e per il caso delle terre rare un numero dispari nella shell $4f$, ogni sottolivello energetico è almeno due volte degenerato a causa della simmetria per inversione temporale dell'Hamiltoniana e tale degenerazione non può essere rimossa da nessun campo elettrico. Invece nel caso in cui il numero di elettroni in $4f$ sia pari, ovvero J intero, non vi è possibile avere alcuna indicazione sulla degenerazione residua dei sottolivelli. Per quanto riguarda la nomenclatura dei livelli energetici, viene introdotto il nuovo numero quantico μ per etichettare ciascun sottolivello.

2.1.5 Classificazione dei Livelli

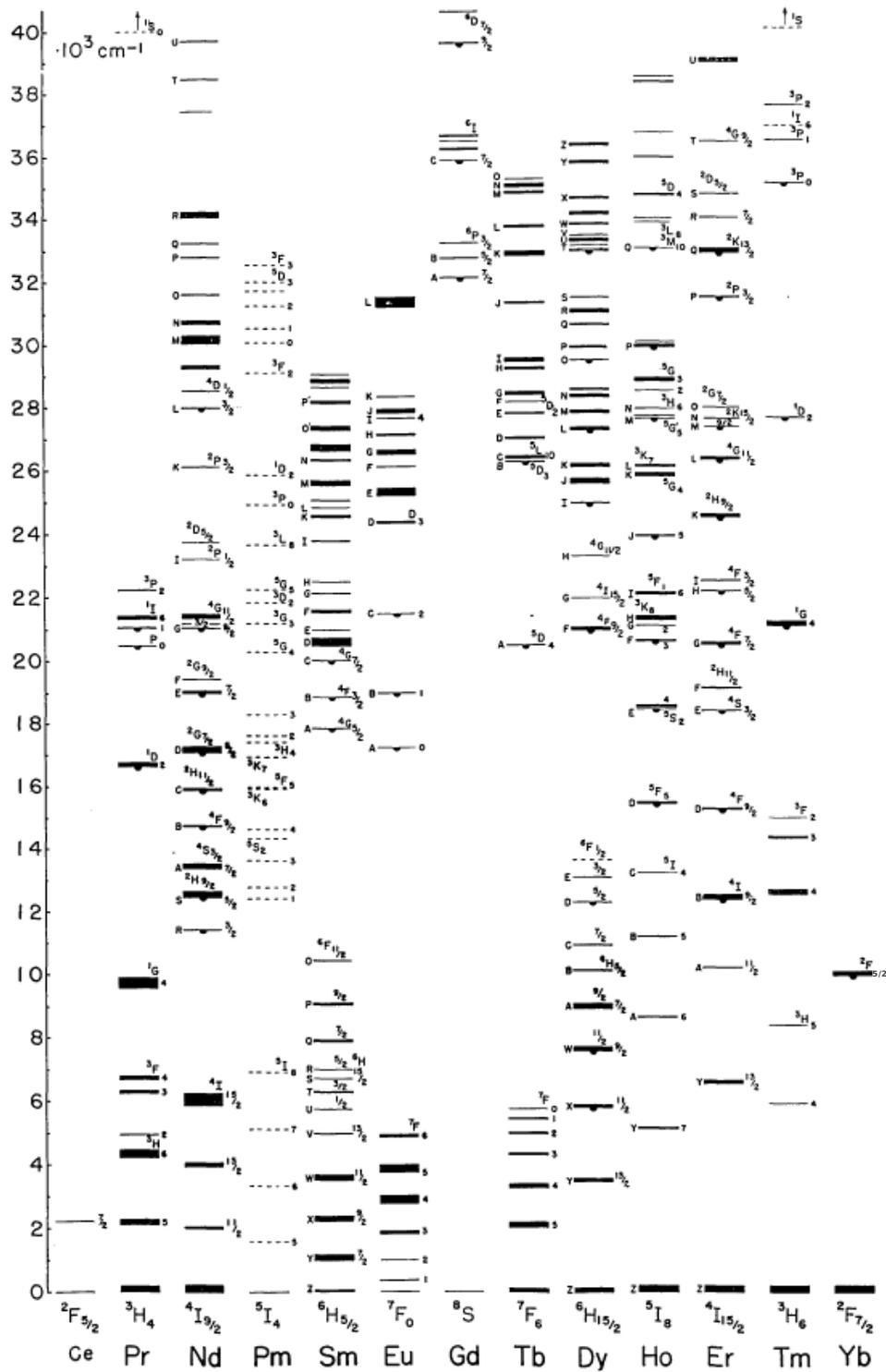
Abbiamo preso visione fin qui che ogni interazione aggiunta alla nostra Hamiltoniana del sistema ha portato ad uno splitting dei livelli energetici in sottolivelli sempre più densi. La forma più generale per indicare un sottolivello è nella forma:

$$^{2S+1}L_{J,\mu}$$

Dove ricapitolando S rappresenta il numero quantico associato allo spin, J quello associato al momento angolare totale e L quello del momento angolare orbitale, infine il pedice μ indica lo split associato ai sottolivelli Stark. L è solitamente identificato con la notazione spettroscopica e quindi al numero quantico è associata una lettera maiuscola nel seguente ordine S, P, D, F, ... corrispondente ai numeri $L=0, 1, 2, 3$, etc. Concludiamo mettendo in mostra in figura 2.3 il diagramma [28] in cui vengono riportati i vari livelli energetici degli ioni trivalenti di terre rare ciascuno etichettato con la classificazione sopra citata.

2.1. LE TERRE RARE

Figura 2.3: Diagramma di Dieke



2.2 Meccanismi di Trasferimento di Energia

Nella sezione precedente abbiamo discusso il problema della struttura dei livelli energetici degli ioni di terre rare inseriti all'interno di una matrice cristallina e come questo porti anche il comportamento di tipo atomic-like degli spettri di assorbimento. Ora ci soffermiamo ad analizzare il comportamento di un cristallo in cui è presente una concentrazione di ioni droganti all'interno della matrice cristallina, vale a dire quando uno ione di terra rara si va a sostituire ad uno degli atomi costituenti il cristallo. Quello che si ottiene dal drogaggio è di avere in alcune celle primitive la presenza dello ione drogante in numero proporzionale alla concentrazione del drogaggio. La distribuzione volumetrica di ioni droganti che ne risulta è quindi anch'essa proporzionale alla concentrazione di drogaggio e dipende dalla struttura cristallina della matrice ospitante.

Adesso andiamo ad indagare quali fenomeni entrano in gioco quando il cristallo viene investito da una radiazione esterna. Quello che può accadere è che un elettrone che si trova nello stato fondamentale può essere eccitato ad un livello superiore da un fotone incidente che possiede un'energia maggiore o uguale al salto energetico. Successivamente l'elettrone rilasserebbe in modo radiativo e questo processo riporterebbe lo ione allo stato fondamentale. Un altro fenomeno che potrebbe accadere è l'assorbimento di due fotoni che porterebbe l'elettrone ad un livello ancora più eccitato a cui seguirebbe l'emissione di uno o più fotoni. Questo fenomeno, però, ha minore probabilità rispetto al precedente. In entrambi i casi i fotoni emessi dallo ione, a causa dell'assorbimento di quelli incidenti, avranno un'energia la cui somma non può superare quella che gli è stata fornita. Questi processi sono riconosciuti come di tipo Stokes. Quando invece l'energia dei fotoni emessi supera quella dei fotoni incidenti si parla di processi di tipo anti-Stokes. La distinzione tra i due processi è ancora valida anche nel caso in cui nelle transizioni atomiche siano coinvolti fenomeni di assorbimento o emissione di fononi. I processi anti-Stokes si manifestano quando più ioni si trovano distribuiti spazialmente all'interno di matrice ospitante e per effetto della loro vicinanza possono dar luogo ai cosiddetti meccanismi di trasferimento di energia cooperativa, ovvero quando i processi di assorbimento e di emissione hanno centri diversi. Si possono distinguere 2 tipi di trasferimento: radiativo e non radiativo [32]. Le basi della spiegazione teorica dei fenomeni di trasferimento energetico non radiativo nelle terre rare sono state gettate dai lavori effettuati da Förster [33] e Dexter [34] e negli ultimi anni ci sono stati diversi studi a tal proposito. La considerazione da effettuare per questi sistemi è che la vicinanza tra ioni porta ad avere un accoppiamento di multipolo elettrico che può spiegare questi fenomeni di cooperazione. L'espressione del rate di transizione dei

2.2. MECCANISMI DI TRASFERIMENTO DI ENERGIA

trasferimenti energetici per il caso risonante è dato dalla seguente relazione:

$$W_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \Psi_A(2')\Psi_B(1') \left| H_{int} \right| \Psi_A(2)\Psi_B(1) \right\rangle \right|^2 \int f_A(E)f_B(E)dE \quad (2.4)$$

dove H_{int} rappresenta l'Hamiltoniana di accoppiamento tra i due ioni A e B, $\Psi_A(2)\Psi_B(1)$ rappresentano lo stato iniziale mentre $\Psi_A(2')\Psi_B(1')$ lo stato finale e infine $f_A(E)$ e $f_B(E)$ sono le forme di riga normalizzate per le transizioni dei due ioni[35]. Nel caso di una interazione elettrostatica tra le nuvole elettroniche dei due atomi, H_{int} può essere espansa in armoniche sferiche ottenendo il seguente risultato:

$$W_{AB}^e = \frac{a^{d-d}}{R^6} + \frac{a^{d-q}}{R^8} + \frac{a^{q-q}}{R^{10}} + \dots$$

La dipendenza del rate di decadimento dalla distanza tra i due ioni risulta, quindi, essere nel caso dell'accoppiamento dipolo-dipolo elettrico R^{-6} , per quello di dipolo-quadrupolo elettrico R^{-8} e infine per quello di quadrupolo-quadrupolo elettrico R^{-10} . I coefficienti a sono parametri fenomenologici che possono essere determinati sperimentalmente.

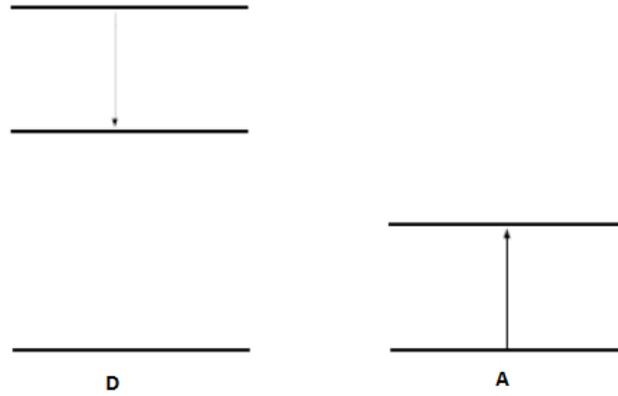
In generale qualsiasi sia la natura dell'interazione, qui di seguito, analizzeremo nelle caratteristiche principali i quattro sotto-processi cooperativi non radiativi:

- trasferimento di energia risonante(Migrazione Energetica)
- trasferimento di energia non risonante fonone-assistito
- cross-relaxation
- up-conversion

Trasferimento risonante

Questo processo consiste nel trasferimento di energia da uno ione nello stato eccitato ad uno che si trova nello stato fondamentale (Figura 2.4). Gli ioni che partecipano a questo tipo di processo sono definiti come donore (D) (lo ione che cede energia) e accettore (A) (lo ione che acquista l'energia). La caratteristica peculiare di tale processo è che il gap di energia è lo stesso sia per il donore che per l'accettore. Il processo quindi non coinvolge fononi, lasciando inalterata l'energia termica del materiale.

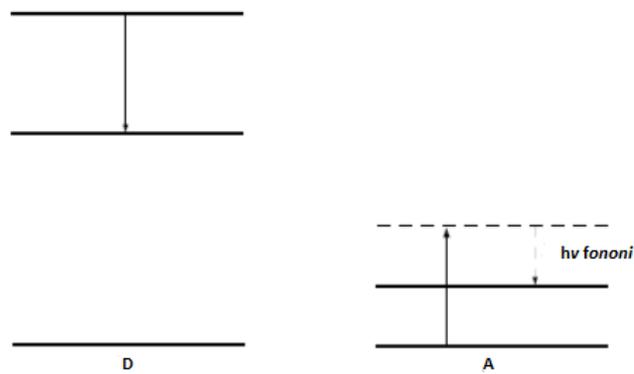
Figura 2.4: Trasferimento di Energia risonante



Trasferimento non risonante

Differisce dal caso risonante per il semplice fatto che i gap energetici tra i due ioni sono diversi (Figura 2.5). Il processo può quindi avvenire con l'emissione o l'assorbimento di uno o più fononi.

Figura 2.5: Trasferimento di Energia non risonante

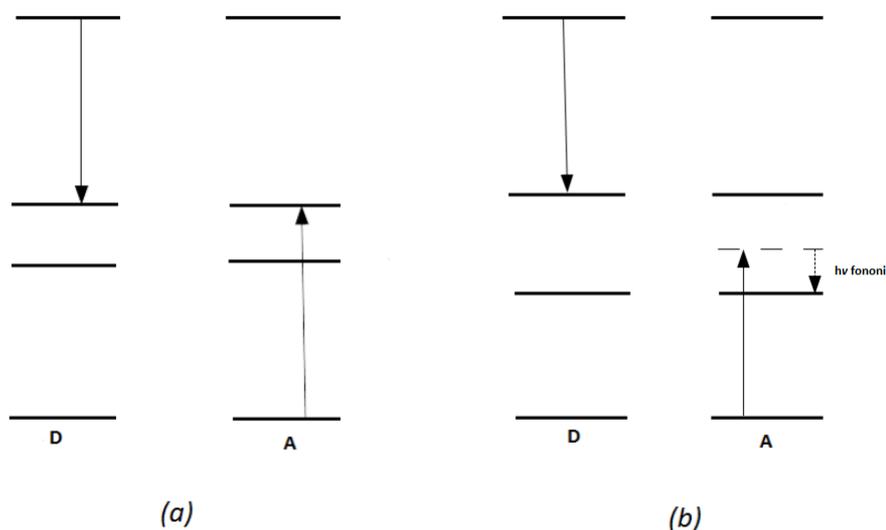


2.2. MECCANISMI DI TRASFERIMENTO DI ENERGIA

Cross-Relaxation

In questo processo uno ione decade da uno stato eccitato ad un altro che non sia lo stato fondamentale e trasferisce la sua energia ad un altro ione. Il risultato finale dell'interazione è che si hanno due ioni entrambi eccitati ma uno a un livello più basso rispetto a prima. Il fenomeno può essere risonante (a) o no (b) come mostrato in figura 2.6.

Figura 2.6: Cross-Relaxation risonante (a) e Cross-Relaxation non risonante (b)

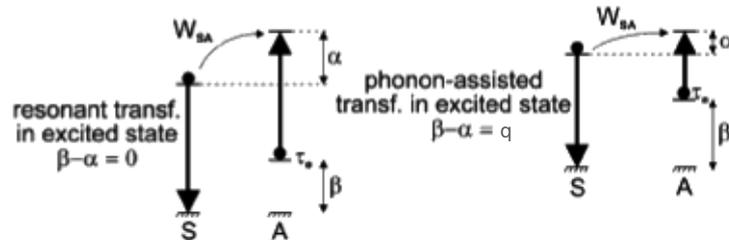


Upconversion

Come anche per gli altri processi cooperativi anche la conversione tramite Upconversion (UC) conosciuto anche con lo pseudonimo di ETU (Energy Transfer Upconversion) può essere spiegata schematizzando. Uno dei modi con cui è possibile ottenere il fenomeno di Upconversion è quello mostrato in figura 2.7 e denotato in figura 2.8 con l'acronimo APTE. Nello schema viene mostrato un elettrone dello ione D in uno stato eccitato ad un valore ε_0 rispetto allo stato fondamentale ed uno ione A, anch'esso, con un elettrone in uno stato eccitato ma ad un livello con energia inferiore a ε_0 che chiamiamo β . Se il livello successivo non occupato dello ione A è separato da una energia ε_0 ci troviamo nella condizione di livelli risonanti ed è possibile che avvenga il trasferimento di energia.

CAPITOLO 2. CRISTALLI DROGATI CON IONI TERRE RARE

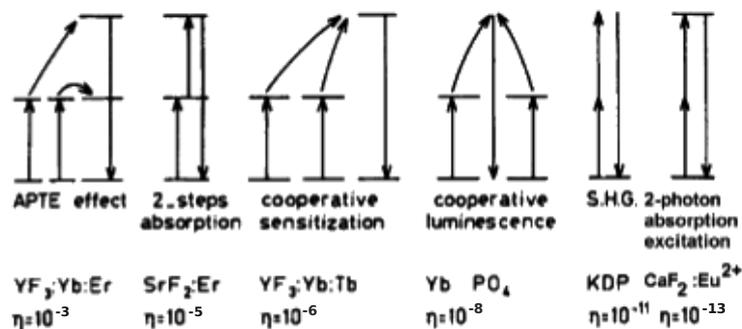
Figura 2.7: Upconversion APTE



Questo processo consiste nel rilassamento nello stato fondamentale nel caso dello ione D e nell'eccitazione ad un livello ancora più eccitato dello ione A che sarà ad una energia $\varepsilon' = \varepsilon_0 + \beta$ che è più alta delle singole due energie a cui si trovavano gli elettroni allo stato iniziale. Nella figura di destra viene invece mostrato che il fenomeno può avvenire anche se i livelli non sono esattamente risonanti. È interessante il caso in cui $\beta = \varepsilon_0$, due fotoni di energia β possono eccitare entrambi gli ioni D e A. Seguendo la trattazione sopra esposta si ottiene l'eccitazione dell'elettrone dello ione A ad un livello pari a 2β il cui rilassamento porta all'emissione di un fotone con una lunghezza d'onda $\lambda/2$.

Questo è il modo per ottenere Upconversion che siamo particolarmente interessati a studiare in questa tesi. In figura 2.8 è possibile vedere con le relative efficienze gli schemi di tutti gli altri processi a due fotoni.

Figura 2.8: Upconversion



2.3 Rilassamento Multifononico

Nella sezione precedente è stato discusso il fenomeno di trasferimento energetico usando la nozione di fonone e quindi le caratteristiche della quasiparticella che descrive il moto vibrazionale del cristallo, ma non è stata presa visione del fatto che ci possa essere un meccanismo non radiativo tramite i fononi che permette agli elettroni di transire da un livello energetico ad un altro.

L'ordine di grandezza dell'energia trasportata da un fonone dipende dagli atomi che costituiscono la matrice cristallina e varia tra i 200 e i 1000 cm^{-1} . Grazie a questa energia un cristallo che si trova in equilibrio a temperatura ambiente ha la possibilità di manifestare transizioni dovute all'assorbimento o dall'emissione di fononi. Una di queste è il rilassamento non radiativo multifononico tra due stati eccitati.

Il meccanismo di rilassamento prevede che un elettrone che si trova ad uno stato eccitato può rilassare a un livello di energia inferiore se la separazione delle due energie è sufficientemente piccola da poter essere compensata da quella associata ai fononi presenti nel cristallo. Matematicamente si esprime espandendo l'Hamiltoniana del campo cristallino con un'espansione di Taylor attorno alla posizione di equilibrio dello ione:

$$H_{cf} = V_{cf} + \sum_i \frac{\partial V_c}{\partial Q_i} Q_i + \sum_{ij} \frac{\partial^2 V_c}{\partial Q_i \partial Q_j} Q_i Q_j + \dots$$

Consideriamo un rilassamento non radiativo tra un multipletto ed il multipletto inferiore più vicino separati da un gap pari a ΔE . Per la conservazione dell'energia si ha:

$$\Delta E = p_i \hbar \omega_i$$

dove p_i è il numero di fononi nel modo i -esimo e $\hbar \omega_i$ è la loro energia.

Il rate di transizione non radiativo in funzione della temperatura, che è proporzionale all'inverso della vita media τ del livello eccitato, risulta:

$$W^{NR}(T) = W_0 (n_i + 1)^{p_i}$$

dove n_i è il numero di occupazione del modo i -esimo e W_0 il rate di transizione spontaneo, cioè quando siamo a temperatura zero. Risulta quindi che $W^{NR}(T)$ è una funzione crescente con la temperatura in quanto all'aumentare di T aumenta n_i . Usando la distribuzione di Bose-Einstein otteniamo il seguente rate non radiativo:

$$W^{NR} = W_0 \left(\frac{e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}}}{e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}} - 1} \right)^{p_i}$$

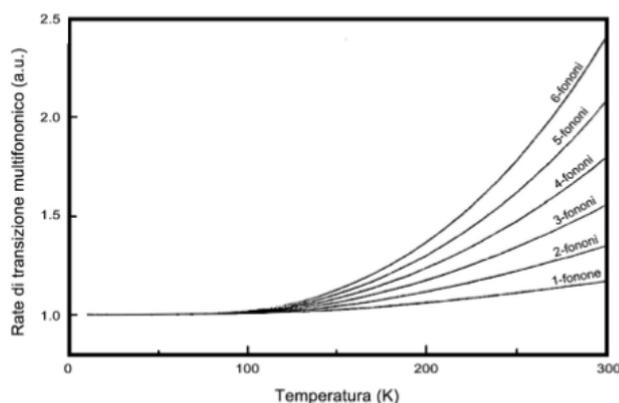
CAPITOLO 2. CRISTALLI DROGATI CON IONI TERRE RARE

Per completezza dobbiamo tener conto che i livelli interessati nelle transizioni tra livelli delle terre rare sono composti da sottolivelli Stark che sono popolati secondo una distribuzione Boltzmaniana. Tenendo conto di questa degenerazione possiamo riscrivere il rate non radiativo:

$$W^{NR} = \frac{\sum_i W_i^{NR} e^{-\frac{\Delta_i}{kT}} g_i}{\sum_i e^{-\frac{\Delta_i}{kT}} g_i}$$

dove W_i^{NR} rappresenta il rate di decadimento non radiativo corrispondente al livello i -esimo avente degenerazione g_i e una separazione energetica Δ_i dal livello più basso del multipletto. Da quest'ultima relazione otteniamo l'andamento in funzione della temperatura e del numero di fononi coinvolti nel processo di rilassamento che è riportato in figura 2.9.

Figura 2.9: Rate multifononico al variare del numero di fononi e della temperatura



Risulta evidente dal grafico che il rate è fortemente dipendente dall'ordine del processo e quindi dal numero di fononi coinvolti. Il fenomeno di rilassamento multifononico è una causa della diminuzione della fluorescenza dei canali radiativi. Questa perdita è strettamente legata all'energia dei fononi presenti. In questa ottica i fluoruri, che sono tipicamente noti per avere basse energie fononiche (circa 400 cm^{-1}), sono ottimi per minimizzare questo fenomeno e si adattano bene allo scopo della tesi.

Capitolo 3

Strumentazione per la caratterizzazione dei cristalli

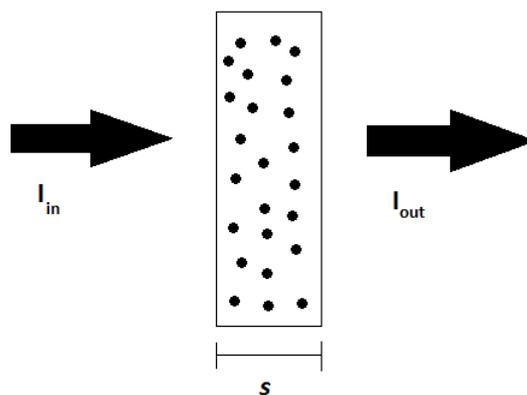
In questo capitolo ci dedicheremo alla descrizione dei metodi usati sperimentalmente per la caratterizzazione ottica di cristalli nelle regioni spettrali UV, visibile e infrarossa. Gli effetti dell'interazione radiazione-materia sono determinati da due proprietà fisiche che sono i livelli energetici e l'indice di rifrazione. In questo capitolo ci concentreremo sulla descrizione delle tecniche sperimentali utilizzate per poter ricavare le informazioni sui livelli energetici del cristallo da utilizzare per convertire la radiazione utilizzabile dalla cella. La prima informazione utile al nostro scopo è la conoscenza dello spettro di assorbimento che equivale a misurare la frazione di radiazione assorbita rispetto a quella incidente in funzione della lunghezza d'onda. L'altra informazione di cui siamo interessati è quantificare, qualitativamente, la fluorescenza del materiale, cioè ricavare lo spettro di emissione del cristallo. Sperimentalmente ciò consiste nel rilevare la radiazione emessa dal cristallo quando quest'ultimo assorbe una radiazione ad una lunghezza d'onda nota che viene chiamata radiazione di pompa. Da questa misura si possono ricavare quali sono i canali di rilassamento radiativo causati dal popolamento dei livelli eccitati.

3.1 Misure di Assorbimento

La quantità di radiazione assorbita da un materiale dipende dalla sua struttura interna e varia con lo spessore del materiale. Per effettuare una misura che sia indipendente dallo spessore si definisce un parametro chiamato coefficiente di assorbimento indicato convenzionalmente con α .

CAPITOLO 3. STRUMENTAZIONE PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI CRISTALLI

Figura 3.1: Assorbimento di un materiale qualsiasi di spessore s



Si consideri inizialmente una radiazione con una intensità a una determinata lunghezza d'onda $I_{in}(\lambda)$ incidente su un materiale di spessore s . Quella porzione di radiazione incidente che riuscirà ad attraversare tutto il materiale avrà una intensità che è $I_{out}(\lambda)$ come mostrato in figura 3.1. Questo accade perché parte della radiazione lungo il cammino è stata assorbita. La legge, chiamata legge di Beer-Lambert, con cui si registra la diminuzione dell'intensità uscente in funzione dello spessore di un materiale è la seguente:

$$\frac{I_{out}(\lambda)}{I_{in}(\lambda)} = e^{-\alpha(\lambda)s} \quad (3.1)$$

Da questa relazione si comprende facilmente che il coefficiente di assorbimento, espresso solitamente in cm^{-1} , equivale al coefficiente di smorzamento della radiazione incidente. Inoltre il rapporto $\frac{I_{out}(\lambda)}{I_{in}(\lambda)}$ definisce la trasmittanza $T(\lambda)$ che è legata dalla seguente relazione all'assorbanza del materiale $A(\lambda)$:

$$A(\lambda) = -\log_{10}T(\lambda) \quad (3.2)$$

Da queste relazioni segue che il coefficiente di assorbimento e l'assorbanza del materiale a una data lunghezza d'onda sono legati dalla seguente relazione:

$$\alpha = \frac{A(\lambda)\ln 10}{s} \quad (3.3)$$

3.1. MISURE DI ASSORBIMENTO

Spettrometro Cary 500

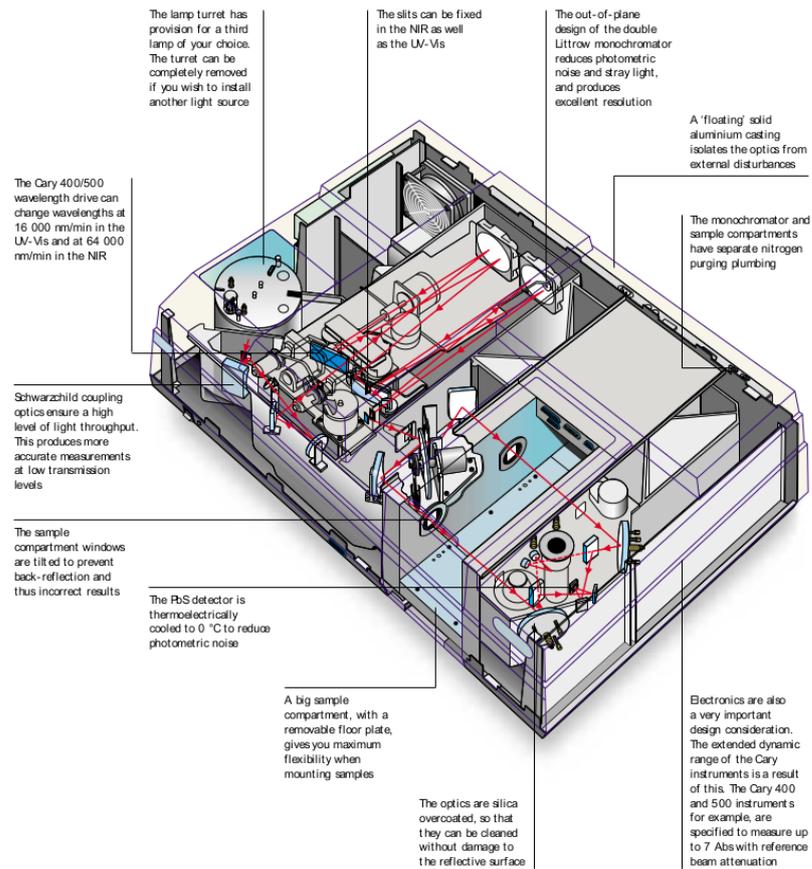
Per poter effettuare una misura del coefficiente di assorbimento abbiamo visto che è sufficiente misurare l'assorbanza. Per ottenere questo tipo di misura si usa uno spettrometro che nel nostro caso è il modello CARY 500 a doppio fascio della ditta Varian. Il principio di funzionamento dello strumento è quello di selezionare tramite un monocromatore una determinata lunghezza d'onda proveniente da una sorgente di luce che emette nella regione di misura e in seguito confrontare tramite rivelatori due fasci di luce in cui uno dei due fasci ha interagito con il campione. Nel dettaglio lo spettrofotometro in oggetto è fornito di due lampade, una al deuterio necessaria a coprire la regione dell'UV, e l'altra alogena utilizzata per la regione del visibile e dell'infrarosso. Grazie ad esse lo strumento è in grado di operare in un range che va da 175 nm a 3300 nm. In seguito alla emissione di luce da parte di una delle due lampade il fascio di luce viene diviso in due tramite una beam splitter così ottenendo il doppio fascio. Successivamente a seconda di quale lampada sia stata selezionata, verrà utilizzato un sistema diverso per la rivelazione dei due fasci. Nel caso UV-visibile il rivelatore è composto da un fotomoltiplicatore multialcalino e utilizza per la dispersione del fascio un reticolo di 1200 linee/mm, a cui corrisponde una risoluzione dichiarata dello strumento di 0.01 nm. Nella rivelazione del segnale infrarosso viene invece utilizzato un rivelatore fotoconduttivo di solfuro di piombo (PbS) ed un reticolo di 300 linee/mm. La risoluzione dichiarata nell'IR risulta invece essere di 0.04 nm. Infine il segnale ricevuto dal campione insieme al segnale di riferimento vengono registrati tramite un software il quale fornisce un andamento del segnale dell'assorbanza. Prima di ogni misura, per eliminare l'influenza di fattori esterni, bisogna effettuare una calibrazione dello spettrofotometro in assenza del campione. La curva di calibrazione che si ottiene viene chiamata baseline e il software di elaborazione provvede automaticamente a tenerne conto quando viene elaborata la misura finale. In alcuni casi è necessario effettuare misure polarizzate degli spettri di assorbimento dei campioni in esame. Questa tipologia di misura richiede l'impiego di filtri polarizzatori. Nell'ambito delle misure per la caratterizzare dei cristalli utili alle applicazioni fotovoltaiche non sono richieste in quanto la luce solare non è polarizzata ad eccezione di quella diffusa che rappresenta però solo una minima parte rispetto a quella incidente direttamente su una cella fotovoltaica. In figura 3.2 è mostrato lo schema dettagliato del CARY 500.

Tutte le misure riportate in questa tesi sono state effettuate a temperatura ambiente. Lo spettro risultante ottenuto dal calcolo del coefficiente di assorbimento risulterà avere dei picchi che corrispondono all'energia necessaria per passare dallo stato fondamentale ai vari livelli eccitati.

CAPITOLO 3. STRUMENTAZIONE PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI CRISTALLI

I risultati ottenuti per i campioni utilizzati sono mostrati nel capitolo successivo.

Figura 3.2: Schema dello spettrofotometro CARY 500

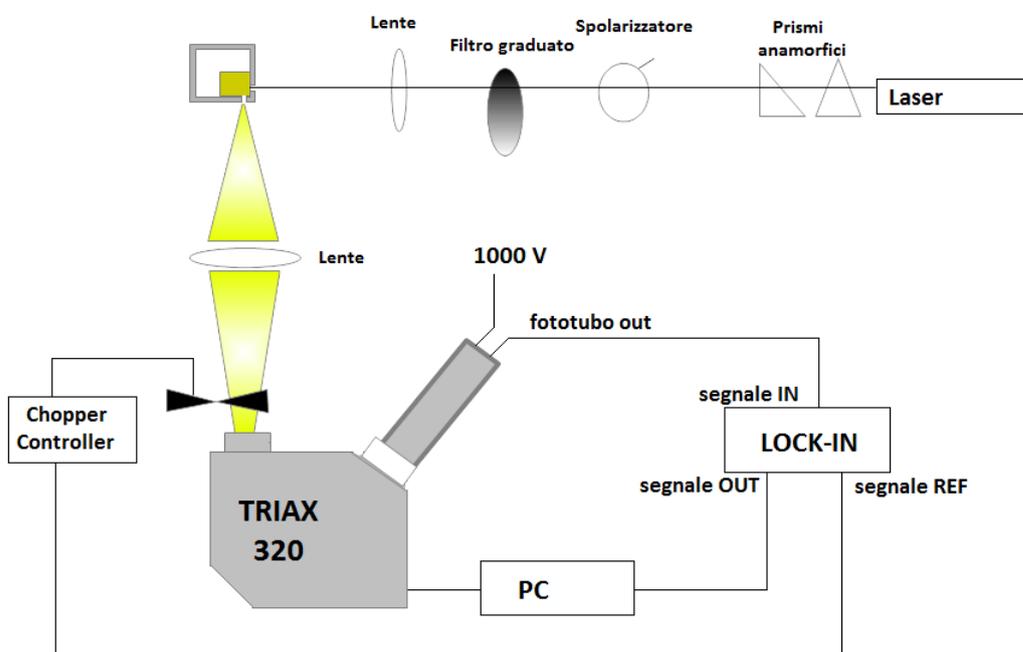


3.2. MISURE DI FLUORESCENZA

3.2 Misure di Fluorescenza

La misura dello spettro di fluorescenza di un cristallo richiede l'utilizzo di una sorgente per popolare il livello eccitato, nel nostro caso di un laser, e di un sistema di rivelazione della fluorescenza alle varie lunghezze d'onda emessa dal cristallo. In figura 3.3 è possibile prendere visione dello schema utilizzato per le misure di fluorescenza.

Figura 3.3: Apparato sperimentale per la misura dello spettro di fluorescenza

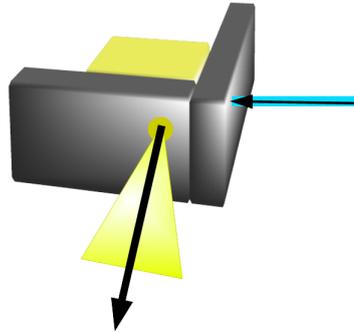


Come primo passo si prepara il campione cristallino lucidandone almeno tre facce per evitare fenomeni di scattering superficiale. In seguito il campione delle dovute dimensioni viene posto su di un diedro composto da due facce perpendicolari tra di loro aventi un foro ciascuna. È stata posta molta attenzione nel far combaciare le facce del diedro con i fori con le facce lucide del cristallo per una ottimale rivelazione.

In figura 3.4 è mostrato una schematizzazione del diedro con il cristallo adeso alle sue facce.

CAPITOLO 3. STRUMENTAZIONE PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI CRISTALLI

Figura 3.4: Schematizzazione del diedro usato nelle misure



Come mostrato in figura 3.3 la radiazione di pompa viene focalizzata sul campione tramite una lente. Nel nostro caso due prismi anamorfici riducono l'anisotropia del laser e un filtro neutro graduato è stato utilizzato per variare la potenza incidente sul campione. Prima che la radiazione incida sul monocromatore il fascio attraversa le lame di un chopper che ruotano con frequenza costante in modo da modulare il segnale. In seguito la radiazione emessa viene raccolta da un'altra lente e focalizzata sulle fenditure situate all'ingresso del monocromatore la cui apertura può essere controllata tramite computer. All'interno del monocromatore il fascio viene separato spazialmente così da indirizzare la lunghezza d'onda selezionata al fototubo. Il controllo del processo di selezione della lunghezza d'onda avviene tramite software. Il fototubo o fotomoltiplicatore è alimentato da una tensione esterna e per effetto fotoelettrico genera una corrente proporzionale alla potenza del segnale di entrata. Il segnale in uscita dal fototubo viene ulteriormente amplificato e pulito da eventuale rumore tramite un amplificatore lock-in che utilizza come riferimento il segnale periodico che controlla il chopper. Il lock-in, anch'esso controllabile via computer, restituisce un valore r.m.s. espresso in volt che può essere registrato in funzione della lunghezza d'onda selezionata. Sempre tramite computer si selezionano gli estremi dell'intervallo di lunghezza d'onda di cui si vuole effettuare la misura e il passo con il quale si effettua la scansione. In questo sistema per migliorare la misura è possibile variare la larghezza delle slit, ma questo va a discapito del rapporto segnale/rumore, e aumentare il tempo di integrazione per diminuire il rumore di fondo.

3.2. MISURE DI FLUORESCENZA

Calibrazione del sistema

Una volta effettuata la misura con il campione bisogna eseguire la calibrazione del sistema. È necessario vedere in che modo risponde il nostro sistema ad una determinata lunghezza d'onda. Sono state effettuate due calibrazioni una in ampiezza e una in lunghezza d'onda. Per prima cosa si è corretto lo spettro di fluorescenza in base alla risposta del sistema ponendo una lampada ad incandescenza al posto del campione. Per poter realizzare la misura è stata posta una lamina di metallo con un foro in corrispondenza del filamento della lampada. Poi utilizzando gli stessi parametri per la misura di fluorescenza con il campione si riproduce la scansione. Una volta ottenuta la risposta del sistema e sapendo le specifiche della lampada (nel caso specifico la lampada usata equivale ad un corpo nero alla temperatura di 2900 K) si ricava un coefficiente di correzione. Questo coefficiente non è altro che il rapporto tra l'intensità misurata dal sistema sperimentale e l'intensità che si avrebbe per un corpo nero a una data temperatura che è esprimibile tramite la seguente equazione di Planck:

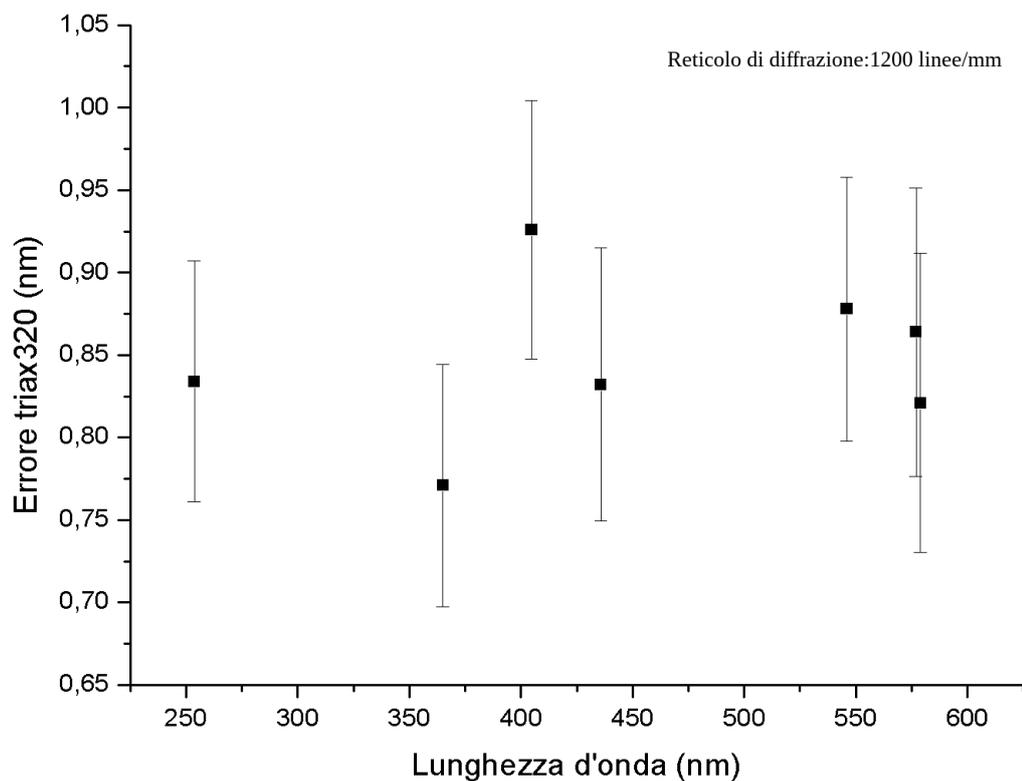
$$I(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (3.4)$$

Una volta ottenuto il coefficiente di correzione; questo viene utilizzato per riformulare lo spettro di fluorescenza misurato. Questa correzione è di rilevante importanza in quanto da una misura di fluorescenza così fatta non è traibile una intensità assoluta ma è possibile confrontare le ampiezze dei picchi tra di loro o tra campioni in cui si mantiene lo stesso set-up di misura e quindi sapere quali siano i canali di emissione favoriti o se un cristallo ha una emissione superiore rispetto ad un altro.

L'altra correzione che è stata apportata allo spettro di fluorescenza è stata la calibrazione sulla lunghezza d'onda effettivamente selezionata dal monocromatore. Per effettuare questa misura si è usata una lampada di mercurio-argon di cui sono ben note le righe spettrali. Quindi si è posta la lampada al posto del campione e con la risoluzione più alta, compatibilmente con il rapporto segnale-rumore, ovvero stringendo le slit del monocromatore si è andati ad scansionare le regioni intorno ai picchi di emissione della lampada. Una volta ottenuta la forma spettrale della riga ne è stato fatto un fit per poter conoscerne la centratura e il suo errore. Infine è stato confrontato il risultato ottenuto dalla misura sperimentale del nostro sistema con quello di riferimento della lampada. Di seguito in figura 3.5 mostriamo l'andamento della differenza tra il dato in lunghezza d'onda misurato con il nostro monocromatore con quello di riferimento.

CAPITOLO 3. STRUMENTAZIONE PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI CRISTALLI

Figura 3.5: Calibrazione in lunghezza d'onda del monocromatore



Dal grafico 3.5 si evince che si ha un errore medio di lettura da parte del nostro sistema di $0.85 \pm 0.02\text{nm}$. Gli spettri ottenuti sperimentalmente sono stati corretti di conseguenza.

Capitolo 4

I Cristalli

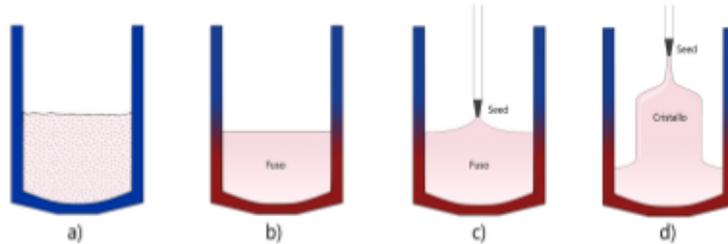
4.1 Le Matrici Ospitanti e i Droganti

Prima di andare a studiare il comportamento del sistema cella più cristallo è necessario, oltre che utile, indagare le transizioni che avvengono all'interno dei cristalli utilizzati in questo lavoro di tesi e cioè bario-yttrio-fluoro (BaY_2F_8 o BYF) drogato con ioni trivalenti di: erbio (Er), praseodimio (Pr), praseodimio-ytterbio (Pr-Yb). Nello specifico sono stati oggetto di studio i cristalli con matrice BYF e i seguenti drogaggi: 30% Er^{3+} , 1.25% Pr^{3+} , 2% Pr^{3+} , 3% Pr^{3+} e il co-drogaggio 6 % Yb^{3+} -1.25% Pr^{3+} e 5% Yb^{3+} -2% Pr^{3+} . Prima di ogni cosa andiamo a conoscere le proprietà della matrice ospitante i vari ioni di terre rare. La struttura cristallina del BaY_2F_8 ha una cella elementare con struttura monoclinica e appartenente al gruppo di simmetria $C2/m$ ciò significa che i tre assi cristallografici a, b e c sono distinti tra di loro e definiscono tre angoli α, β e γ che sono rispettivamente l'angolo tra a e c, tra b e c e infine tra a e b in cui $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2} \neq \gamma$ [20]. I sei parametri vengono chiamati costanti reticolari e assumono i seguenti valori $a = 6.972 \text{ \AA}$, $b = 10.505 \text{ \AA}$, $c = 4.260 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 99.76^\circ$ [21]. Il cristallo possiede un'anisotropia che lo rende birifrangente. Questa peculiarità è dovuta alla struttura monoclinica e permette al cristallo di avere tre diversi indici di rifrazione per i tre differenti assi ottici di cui uno coincide con un'asse cristallografico.

Per la crescita dei campioni studiati in questo lavoro di tesi è stato usato il metodo Czochralski. Tale metodo consiste nella fusione in un forno, progettato appositamente per questo scopo, dei sali contenenti gli elementi che compongono il cristallo incluso il drogante. Ovviamente la quantità di queste polveri varierà a seconda dei rapporti stechiometrici e del livello di drogaggio desiderato. Nel nostro caso il forno è stato progettato e realizzato all'interno

dei laboratori in cui è stata svolta la tesi. Il crogiolo in cui avviene la fusione è realizzato con diversi materiali come platino, iridio o vitreous carbon le cui temperature di fusione valgono rispettivamente 2041 K ,2739 K e 3000 K e vengono utilizzati a seconda del cristallo che si intende crescere in modo da evitarne la contaminazione. Inoltre in modo da evitare sempre contaminazioni dei cristalli si pone molta attenzione sul sistema di vuoto creato all'interno del forno prima di iniziare la crescita, ovvero il forno viene prima scaldato in condizioni di vuoto raggiungendo pressioni vicine ai 10^{-7} mbar. Poi al momento di iniziare la crescita l'atmosfera nel crogiolo viene riempita di Argon(gas inerte) ad una pressione intorno ai 1300 mbar per far si che sia superiore a quella atmosferica in modo da inibire l'evaporazione del fuso. Una volta raggiunta la temperatura di fusione della miscela di polveri, si porta a contatto il materiale fuso con un pezzo di cristallo avente una matrice cristallina uguale a quella da crescere (seed) o una simile. Il seed è orientato in modo che un asse cristallografico risulti perpendicolare alla superficie del fuso. La crescita ha quindi luogo ruotando e tirando l'asta a cui è attaccato il seed come mostrato in figura 4.1.

Figura 4.1: Crescita dei cristalli tramite il seed



Tale metodo porta alla crescita di campioni cristallini di dimensioni ragguardevoli, oltre che di elevata purezza.

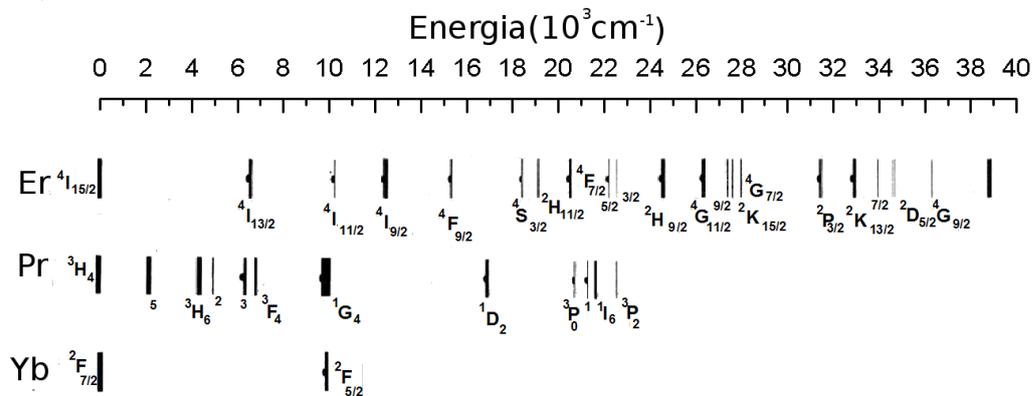
Quando il cristallo viene drogato con Er^{3+} , Pr^{3+} o con Yb^{3+} lo ione trivalente si va a sostituire all'atomo di ittrio la cui densità volumetrica all'interno della matrice di BYF è di $1.28 \cdot 10^{28}$ ioni per m^3 . Tale sostituzione è permessa perché lo scambio avviene tra ioni trivalenti. Per quanto riguarda gli atomi di Er^{3+} ($\sim 1.03 \text{ \AA}$) e di Yb^{3+} ($\sim 1.01 \text{ \AA}$) i loro raggi ionici sono comparabili con quello dello ione Y^{3+} ($\sim 1.04 \text{ \AA}$) così si possono ottenere livelli di drogaggio molto elevati cosa non ottenibile con lo ione Pr^{3+} ($\sim 1.14 \text{ \AA}$) [22].

4.2. I LIVELLI DEGLI IONI

4.2 I Livelli degli Ioni

Prima di ogni cosa andiamo a dare uno sguardo ai livelli energetici di nostro interesse degli ioni di terre rare presi in oggetto di studio in questa tesi. I livelli sono noti dalla tabella di Dieke e sono riproposti, in senso orizzontale, in figura 4.2 con i criteri e la nomenclatura visti in sezione 2.1.5.

Figura 4.2: Livelli energetici degli ioni terre rare in studio.



L'energia termica, quando ci troviamo a temperatura ambiente, vale all'incirca 200 cm^{-1} quindi per gli ioni studiati non vi sono stati occupati nei livelli eccitati. Utilizzando una radiazione esterna si possono popolare gli stati eccitati degli ioni così da attivare i meccanismi di trasferimento di energia di cui siamo interessati. Nel caso del processo di Downconversion, studiato tramite la coppia di ioni Pr-Yb, come nel caso del Downshift si andrà ad eccitare il livello $3P_2$ del praseodimio, mentre nel caso dell'Upconversion si andrà ad eccitare il livello $4I_{13/2}$ dello ione erbio.

4.3 Schemi di Pompaggio

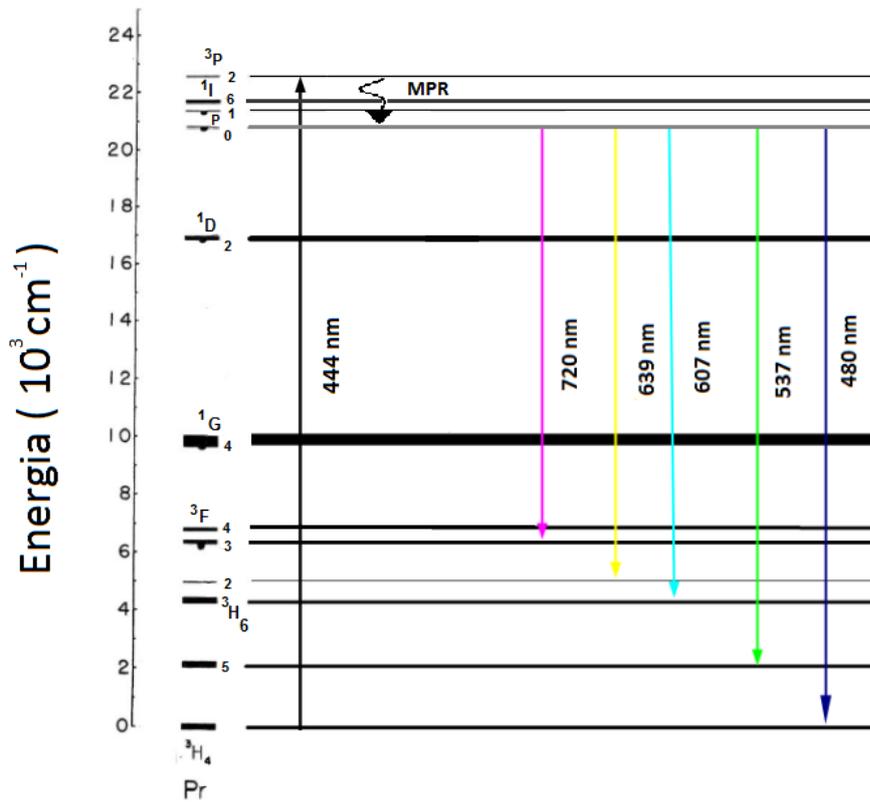
In questa sezione sono descritti i meccanismi di eccitazione e i relativi canali di emissione adottati per i campioni cristallini utilizzati come convertitori.

Schema di Pompaggio per il Downshift

Per l'aumento dell'efficienza della cella fotovoltaica attraverso un processo di Downshift è stato utilizzato un cristallo BYF drogato con Pr ed un laser sintonizzato a 444 nm. In figura 4.3 sono mostrati schematicamente l'eccitazione e i processi di decadimento conseguenti.

Il laser di pompa popola il livello 3P_2 dove si ha un rilassamento multifononico (MPR) che porta gli elettroni al livello 3P_0 e da questo livello si hanno le emissioni alle diverse lunghezze d'onda visibili in figura 4.3 oggetto di studio per quanto riguarda l'applicazione sulle celle fotovoltaiche.

Figura 4.3: Schema di Pompaggio del livello 3P_2 del Pr^{3+} e Downshift

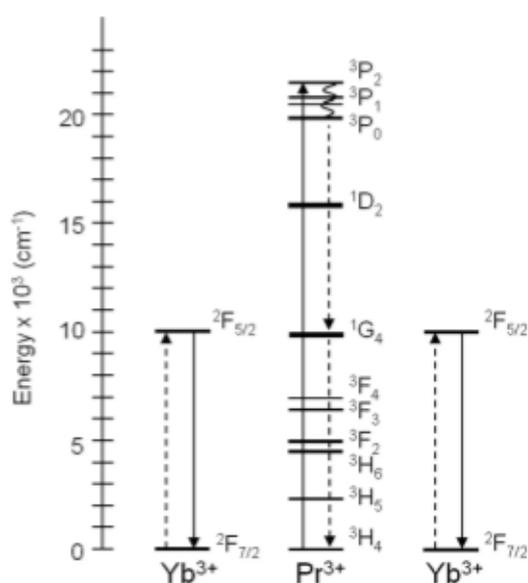


4.3. SCHEMI DI POMPAGGIO

Schema di Pompaggio per la Downconversion

In figura 4.4 è mostrato il processo di Downconversion nella stessa matrice ospitante gli ioni Pr-Yb quando si utilizza una sorgente laser di eccitazione a 445 nm circa per pompare il livello 3P_2 del praseodimio.

Figura 4.4: Schema di Pompaggio del livello 3P_2 del Pr^{3+} da cui segue il fenomeno di Downconversion



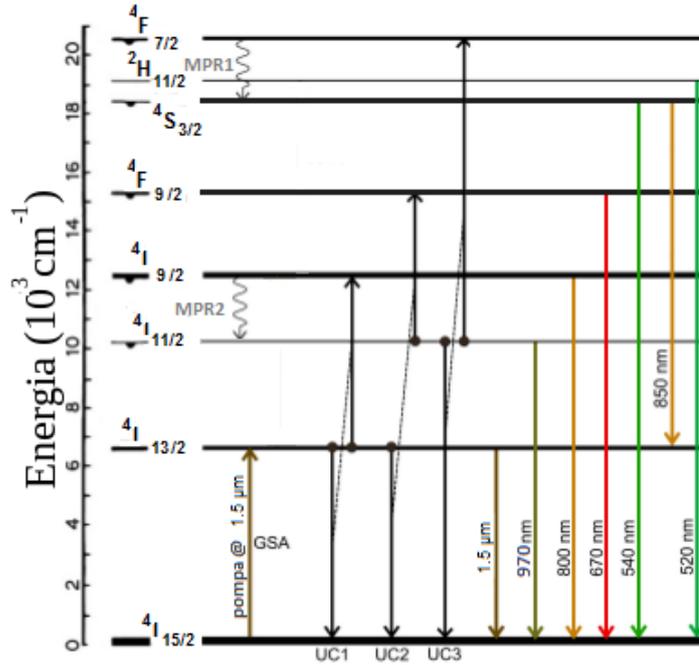
Lo schema di figura 4.4 presenta due situazioni che portano all'emissione di un fotone ad un $1 \mu\text{m}$ da parte dell'ione Yb. Andando a popolare il livello 3P_2 del praseodimio con il laser, come nel caso del Downshift, si ha subito un rilassamento multifononico (MPR) al livello 3P_0 . Da questo livello oltre ad avere le emissioni viste in 4.3 si ha un primo trasferimento di energia tra lo ione praseodimio e lo ione ytterbio tramite cross-relaxation con la conseguente emissione a un $1 \mu\text{m}$ e un secondo trasferimento tramite migrazione energetica ad un secondo ione ytterbio con la conseguente emissione del secondo fotone ad un $1 \mu\text{m}$ [23].

Schema di Pompaggio per l' Upconversion

Il terzo fenomeno preso in studio per aumentare l'efficienza delle celle fotovoltaiche è l'Upconversion nella matrice BYF drogata con ioni di erbio. In

figura 4.5 è visibile lo schema con cui avvengono l'eccitazione e le conseguenti emissioni da parte delle ione erbio nel visibile e nel vicino infrarosso(NIR).

Figura 4.5: Schema di Pompaggio del livello ${}^4I_{13/2}$ del'Er³⁺ da cui segue il fenomeno dell'Upconversion



Dallo schema è visibile come si popoli il primo livello eccitato tramite la radiazione di pompa a 1.5 μm circa, questa transizione è chiamata GSA(*Ground State Absorption*). Una volta eccitati due ioni nel livello ${}^4I_{13/2}$ l'interazione reciproca porta al fenomeno dell'Upconversion(UC1) che consiste nel rilassamento al livello fondamentale di uno dei due ioni a cui segue l'eccitazione al livello ${}^4I_{9/2}$ dell'altro, da cui segue l'emissione alle lunghezze d'onda di 800 nm (inibita dal fenomeno del rilassamento multifononico MPR2) e di 970 nm. Come si evince dalla figura 4.5 questo non è il solo modo con cui avviene il fenomeno di Upconversion tra gli ioni erbio, infatti esistono altri due modi indicati con UC2 e UC3. L'Upconversion UC2 avviene quando lo ione donore subisce un assorbimento (GSA) mentre lo ione accettore è stato eccitato tramite UC1 al livello ${}^4I_{9/2}$ che a sua volta rilassa sul ${}^4I_{11/2}$. Da questa condizione si ha la promozione dello ione accettore al livello ${}^4F_{9/2}$ e il rilassamento del donore allo stato fondamentale. L'Upconversion appena discussa non è risonante e porta all'emissione rossa all'incirca di

4.3. SCHEMI DI POMPAGGIO

670 nm. Il terzo tipo di Upconversion UC3 si ottiene tramite due ioni eccitati, sempre tramite UC1 e il rilassamento multifononico, allo stato ${}^4I_{11/2}$ di cui uno decade nel livello fondamentale e l'altro viene eccitato al livello ${}^4F_{7/2}$ da cui per il rilassamento multifononico (MPR1) rilassa ai livelli ${}^4H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ dai quali si ha l'emissione nel verde rispettivamente a 520 nm e a 540 nm. Dall'ultimo sottolivello citato si ha emissione anche nel NIR a 850 nm (causata da una transizione tra stati eccitati).

Quindi in definitiva il processo anti-Stokes più probabile che corrisponde all'emissione di un fotone a 970 nm può avvenire tramite il processo UC1 che coinvolge l'assorbimento di due fotoni, mentre l'emissione nel visibile ha bisogno di tre (UC2) o quattro (UC3) fotoni per poter avvenire[24].

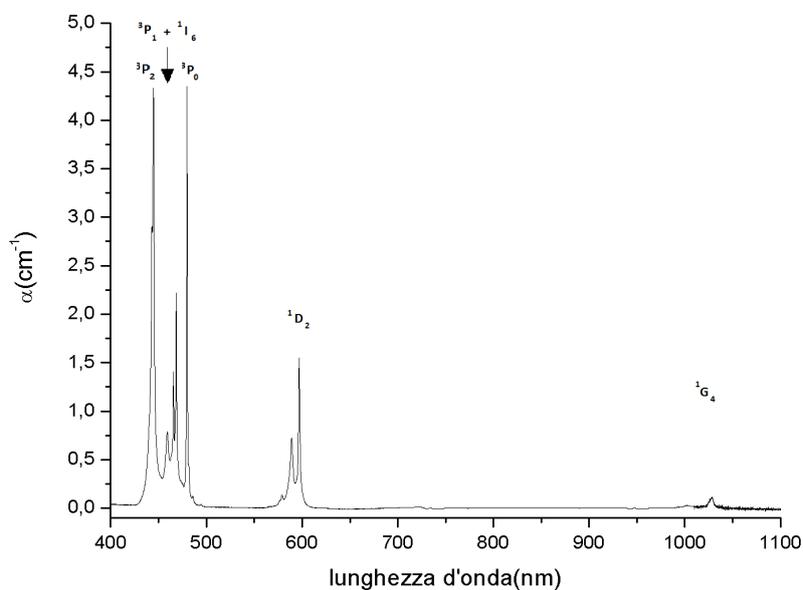
4.4 Assorbimenti

In questa sezione sono presentati gli spettri di assorbimento dei vari campioni presi in oggetto di studio. Tutte le misure sono state effettuate a temperatura ambiente e senza l'utilizzo dei polarizzatori, per cui i nostri campioni saranno sempre illuminati con una sorgente spolarizzata.

Assorbimenti dei campioni BYF drogati con praseodimio

Le misure per quanto riguarda i campioni di BaY_2F_8 drogati rispettivamente con Pr^{3+} al 1.25%, 2% e 3% sono state effettuate nel range spettrale che va da 430 nm a 500 nm, fissando una risoluzione SBW(Spectral Bandwidth) di 0.3 nm. Per il campione $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 1.25\% \text{ Pr}$ è stata effettuata una misura preliminare alle sopracitate che copre il range spettrale che va da 400 nm a 1100 nm fissando la risoluzione sia nella zona UV-visibile che nel vicino infrarosso (NIR) sempre di 0.3 nm. Il cambio sorgente è stato fissato a 350 nm per ogni misura effettuata mentre il cambio detector, per quest'ultima misura, è avvenuto a 750 nm.

Figura 4.6: Assorbimento relativo al campione $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 1.25\% \text{ Pr}$



Nella figura 4.6 è riportato lo spettro relativo al campione $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 1.25\% \text{ Pr}$. I picchi di assorbimento sono stati etichettati secondo la notazione spet-

4.4. ASSORBIMENTI

troscopica che rappresenta i multipletti.

Nella tabella 4.4 sono riportate le lunghezze d'onda dei picchi, in nm, a cui si registra il massimo assorbimento all'interno di ciascun multipletto.

Multipletto	Picco si assorbimento(nm)	α (cm^{-1})
3P_2	444.8	4.33
${}^3P_1 + {}^1I_6$	468.5	2.22
3P_0	479.8	4.35
1D_2	597	1.55
1G_4	1028	0.11

Come si può notare la struttura dei livelli del praseodimio ha un grosso assorbimento nella zona in cui si vuole andare a pompare con il laser e nessun assorbimento nella zona che va da poco più di 600 nm fino a oltre 1 μm . Questa caratteristica lo rende un ottimo candidato al ruolo di convertitore dell'energia dei fotoni dalla regione del blu a quella del rosso.

Risulta interessante confrontare la struttura dei livelli energetici ottenuta dallo spettro di assorbimento con quella relativa al diagramma di Dieke della figura 4.6. Per poter effettuare il confronto è necessario riportare lo spettro di assorbimento in funzione dell'Energia, espressa in cm^{-1} , per cui si deve semplicemente ridisegnare l'assorbimento in funzione di $\frac{1}{\lambda}$.

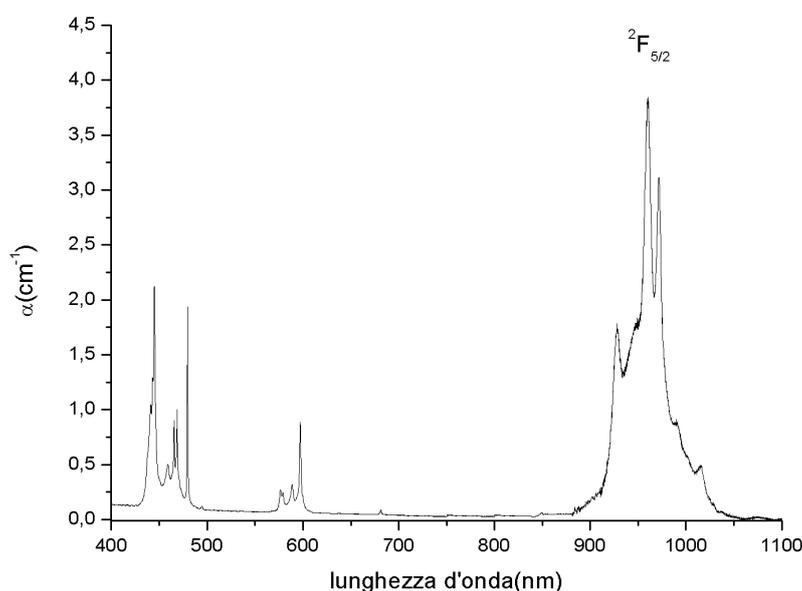
In figura 4.7 sono stati sovrapposti tale spettro con quello relativo a Dieke dal quale sono state tracciate delle linee verticali che servono da riferimento per il confronto. Si può notare che ciascun multipletto combacia abbastanza bene con i livelli di Dieke. Inoltre è visibile l'effetto di split dei livelli dovuto al campo cristallino e l'allargamento delle righe a causa del fatto che la misura è stata effettuata a temperatura ambiente, specialmente per i due livelli 3P_1 e 1I_6 che vanno a formare una unica banda. In questa tesi, relativo all'esperienza di Downshift, in figura 4.8 mostriamo più in dettaglio la regione spettrale comprendente la lunghezza d'onda di pompa al variare dei drogaggi a nostra disposizione.

4.4. ASSORBIMENTI

Assorbimenti dei campioni BYF co-drogati con praseodimio e ytterbio

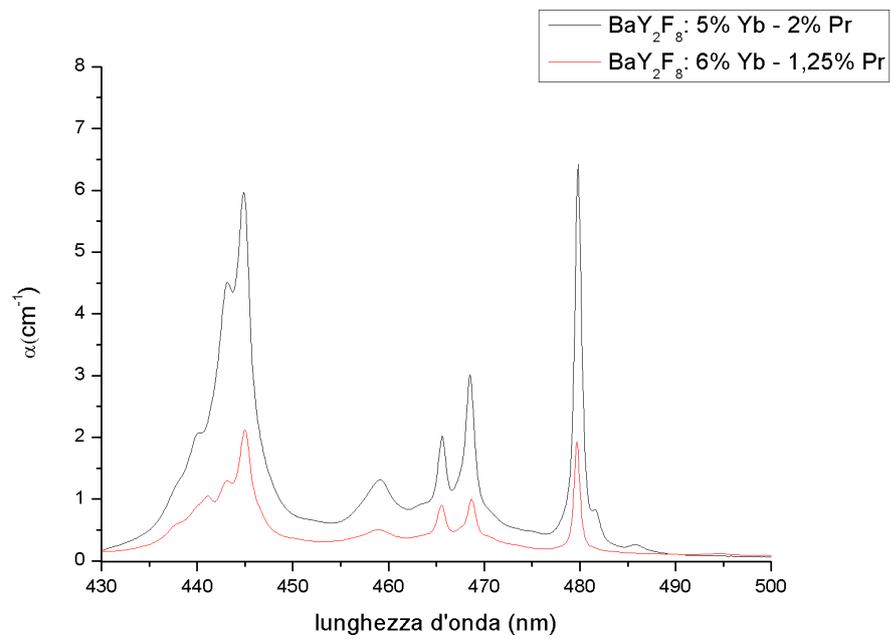
La misura di assorbimento nel caso del campione di BaY_2F_8 co-drogati con Pr^{3+} e Yb^{3+} nelle percentuali rispettivamente del 1.25%-6% è stata effettuata nel range spettrale che va da 400 nm a 1100 nm, fissando una risoluzione SBW(Spectral Bandwidth) di 0.3 nm e anche per questo set di misure il cambio sorgente è avvenuto a 350 nm mentre il cambio detector a 750 nm.

Figura 4.9: Assorbimento relativo al campione BaY_2F_8 : 1.25% Pr- 6% Yb



Come si evince, correttamente, da questo assorbimento non vi è alcun livello energetico tra quelli del praseodimio nel visibile e quello dell'ytterbio nel vicino infrarosso per cui gli spettri del campione BaY_2F_8 co-drogati con Pr^{3+} e Yb^{3+} al 2%-5% sono stati registrati separatamente nel VIS e nel NIR con risoluzioni diverse, rispettivamente di 0.3 nm nel visibile e 1 nm nel NIR. In figura 4.10 mostriamo più in dettaglio gli assorbimenti del livello livello 3P_2 al variare dei due co-drogaggi a nostra disposizione.

Figura 4.10: Assorbimenti relativi ai campioni BaY_2F_8 : 1.25% Pr- 6% Yb e 2% Pr- 5% Yb

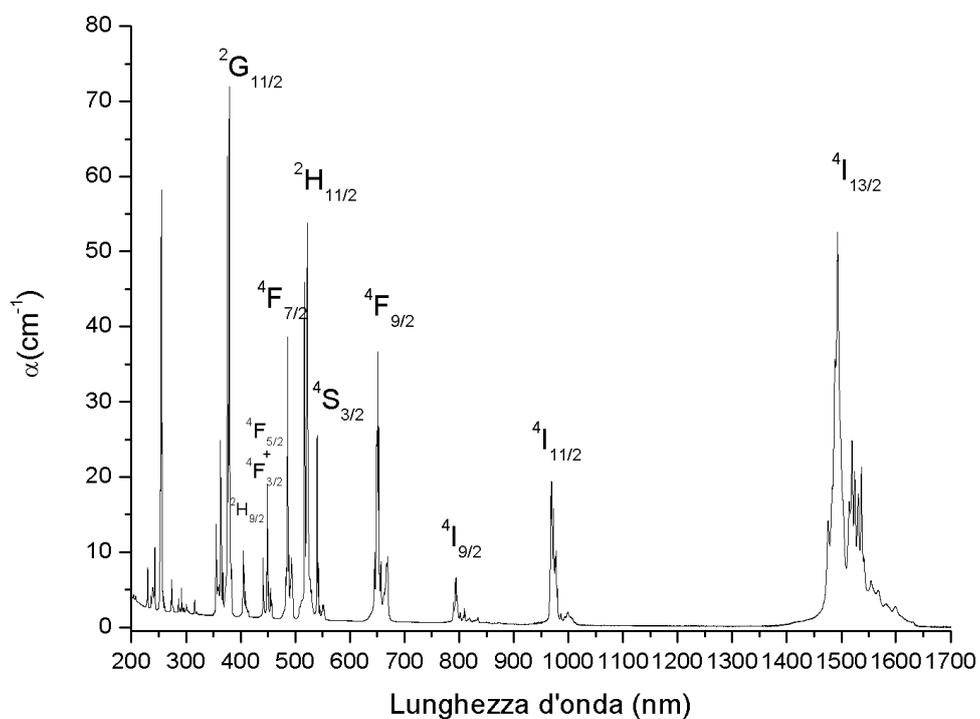


4.4. ASSORBIMENTI

Assorbimento del campione BYF drogato con Erblio

Per il cristallo BYF drogato al 30% con lo ione Er^{3+} è stato effettuato lo spettro di assorbimento nel range da 200 nm a 1700 nm fissando la risoluzione di 0.3 nm nella zona UV-visibile e di 0.5 nm nel NIR. In questo caso il cambio sorgente è rimasto sempre fissato a 350 nm mentre il cambio detector è stato effettuato a 850 nm per non creare sovrapposizioni con le bande di assorbimento dello ione erblio intorno a 800 nm.

Figura 4.11: Assorbimento relativo al campione $\text{BaY}_2\text{F}_8 : 30\% \text{ Er}$



4.5 Fluorescenza

Le misure di assorbimento ci indicano l'informazione su come pompare più efficacemente il livello di nostro interesse.

Per quanto concerne il fenomeno del Downshift e della Downconversion il livello da popolare è lo stesso ovvero il 3P_2 del Pr ed in entrambi i casi il picco di assorbimento si ha a 444.8 nm mentre per il fenomeno dell'Upconversion il picco di assorbimento nella regione di lunghezza d'onda di pompaggio in corrispondenza del livello $^4I_{13/2}$ si ha alla lunghezza d'onda di 1493 nm.

I Campioni di $\text{BaY}_2\text{F}_8:30\% \text{Er}^{3+}$ utilizzati in questo lavoro sono stati ricavati dalla medesima boule da cui sono stati estratti i campioni analizzati in una tesi precedente a questa [25]. L'analisi spettroscopica dell'emissione del cristallo è già stata oggetto di studio in tale lavoro e qui non viene riportata. In questa sezione come detto precedentemente parleremo solo delle fluorescenze dei fenomeni di Downshift e Downconversion. In questi due casi è stato utilizzato un laser diodo della ditta *Nichia* (modello NDB7112E) con potenza nominale di 500 mW e sintonizzato alla lunghezza d'onda di 443.8 nm tramite controllo in corrente e temperatura.

Le misure sono state effettuate a temperatura ambiente con gli apparati descritti nel capitolo 3 e mostrato in figura 3.3.

4.5. FLUORESCENZA

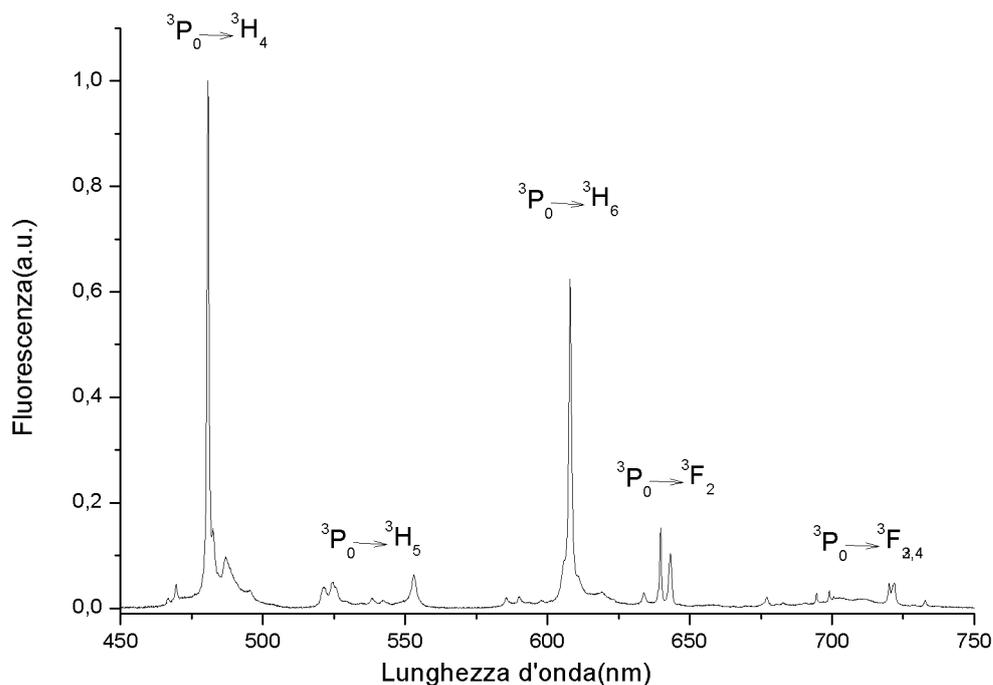
Spettri di Fluorescenza dei Cristalli drogati con solo Pr

I campioni analizzati sono i seguenti:

- BaY_2F_8 : 1.25% Pr
- BaY_2F_8 : 2% Pr
- BaY_2F_8 : 3% Pr

Ora presentiamo le misure di fluorescenza emessa dal cristallo BYF drogato con Pr^{3+} andando a vedere le transizioni descritte nello schema in figura 4.3. Di seguito mostriamo il grafico relativo alla fluorescenza del campione BaY_2F_8 : 1.25% Pr nella regione che va da 450 nm a 750 nm.

Figura 4.12: Fluorescenza relativa al campione BaY_2F_8 : 1.25% Pr

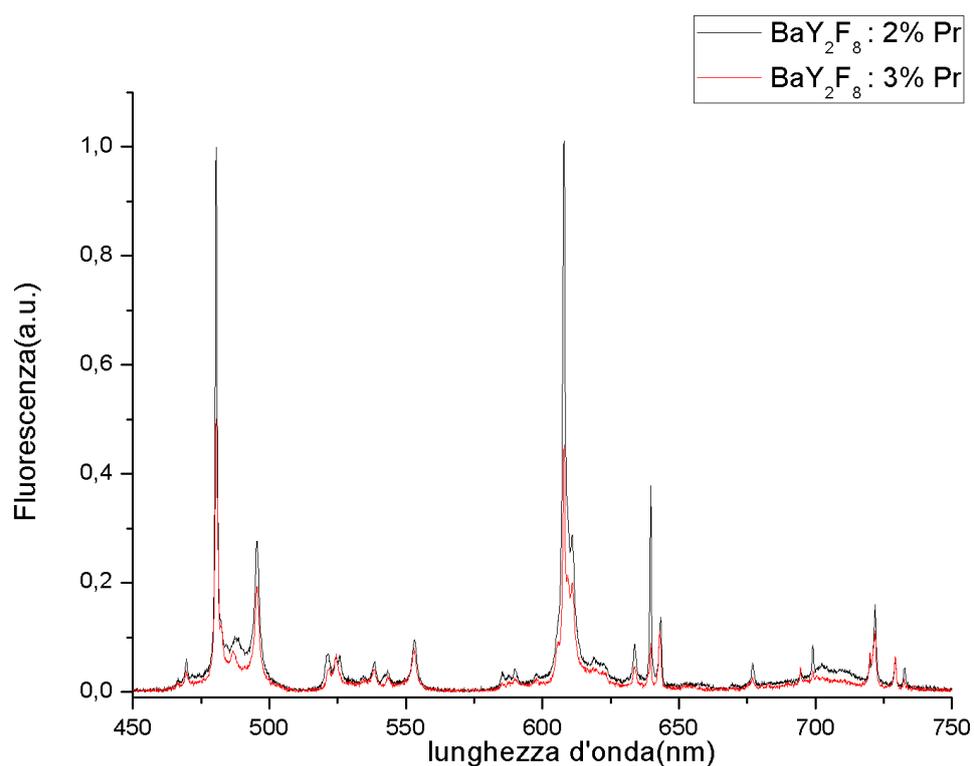


Dal grafico si possono notare quali siano i canali di emissione con intensità maggiore, ovvero le righe dovute alle transizioni ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ e ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$. Si nota che ciascun canale di emissione è composto da tutte le possibili transizioni che coinvolgono i sottolivelli del livello di destinazione della transizione e i sottolivelli che compongono il livello 3P_0 .

Adesso mostreremo un grafico in cui le fluorescenze sono espresse sempre in

unità arbitrarie ma è stato possibile fare un confronto tra due campioni in quanto le misure sono state effettuate nelle stesse condizioni sperimentali.

Figura 4.13: Fluorescenza relativa ai campioni BaY_2F_8 : 2%-3% Pr



Il grafico 4.13 mostra che il campione drogato con il 2% Pr ha una intensità di emissione superiore al campione drogato 3% Pr in particolare nella regione intorno a 480 nm e 607 nm.

4.5. FLUORESCENZA

Spettri di Fluorescenza dei Cristalli drogati con Yb-Pr

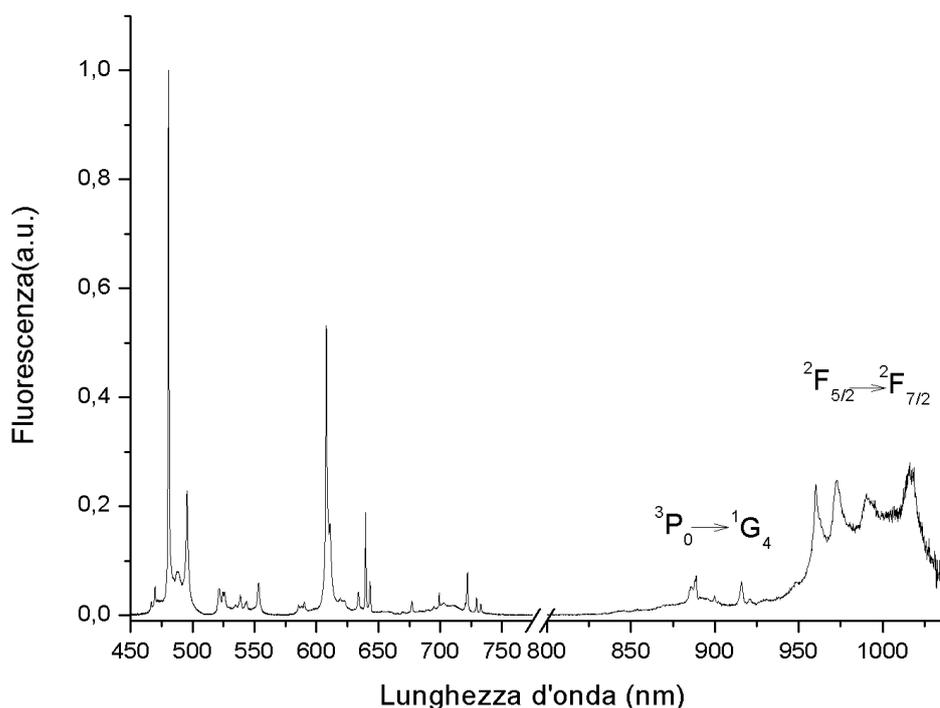
I campioni analizzati sono i seguenti:

- BaY_2F_8 : 6% Yb-1.25% Pr
- BaY_2F_8 : 5% Yb-2% Pr

Adesso mostriamo le misure di fluorescenza emessa dal cristallo BYF co-drogato con Pr^{3+} - Yb^{3+} andando a vedere le transizioni descritte nello schema in figura 4.4.

Di seguito presentiamo il grafico relativo alla fluorescenza del campione BaY_2F_8 : 6% Yb-1.25% Pr registrato nella regione che va da 450 nm a 1125 con una potenza di pompa di 156 mW

Figura 4.14: Fluorescenza relativa al campione BaY_2F_8 : 6% Yb-1.25% Pr con una potenza di pompa uguale a 156 mW

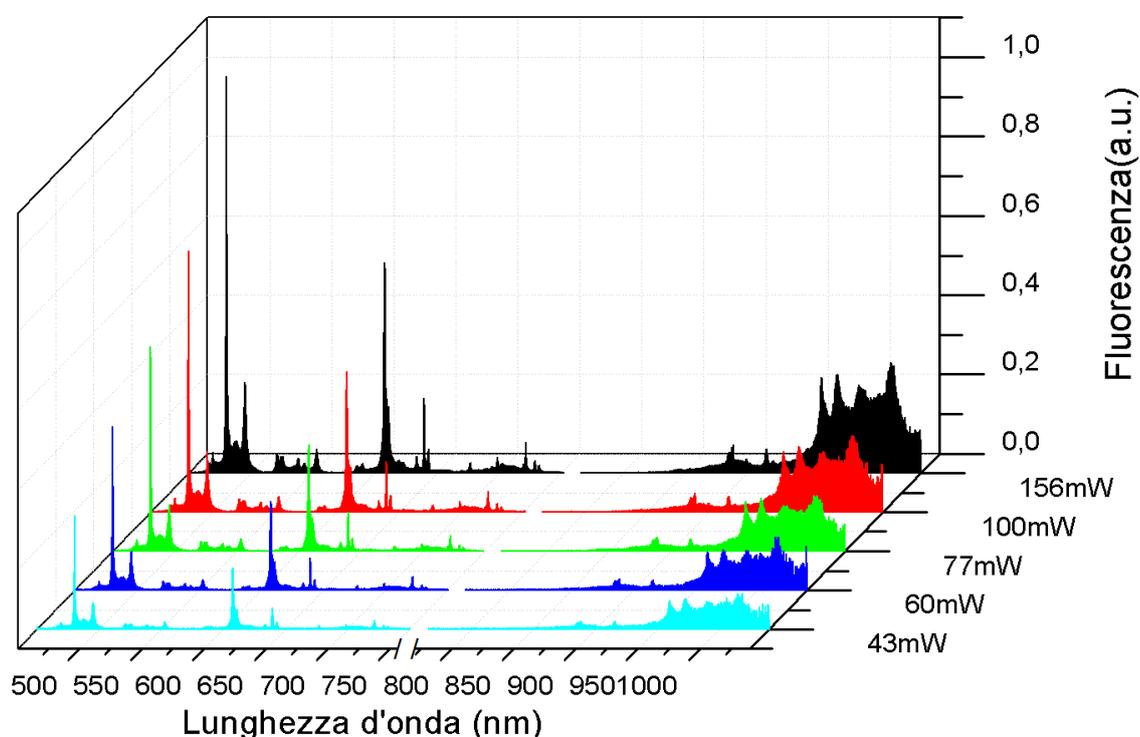


È stato posto un break nel grafico per indicare che la zona nel visibile e quella nel NIR sono state misurate in diverse condizioni sperimentali a causa del fatto che il segnale nella regione da 825 nm a 1125 nm era molto debole e quindi è stata aumentata rispetto alla regione antecedente l'apertura delle

fenditure.

Gli spettri di fluorescenza ottenuti sono stati raggruppati in un unico grafico tridimensionale (vedi figura 4.15) in cui ad ogni linea del piano orizzontale parallela all'asse x corrisponde una diversa potenza di pompaggio.

Figura 4.15: Fluorescenza relative al campione $BaY_2F_8 : 6\% Yb-1.25\% Pr$ al variare della potenza incidente

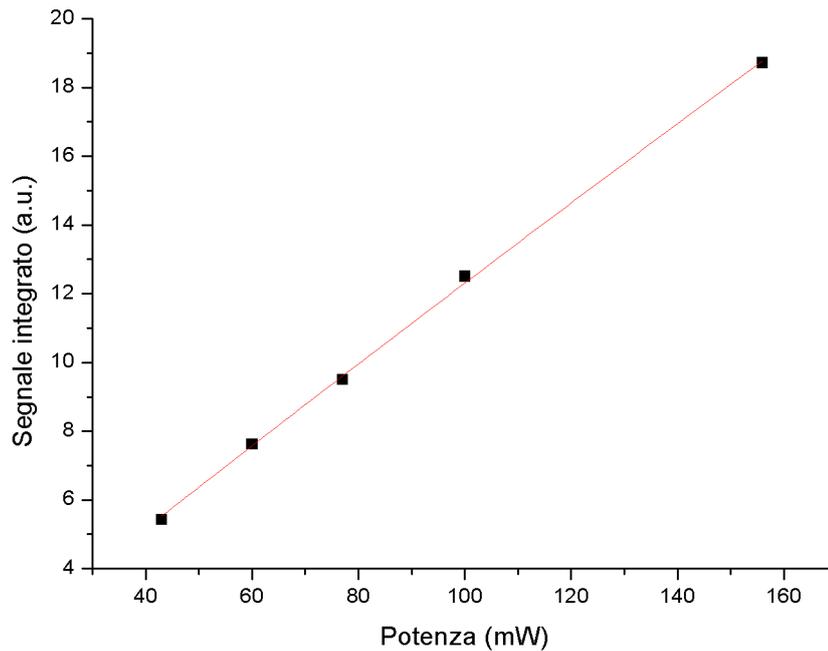


È stato possibile effettuare queste misure grazie ad un attenuatore (un filtro neutro graduato) posto di fronte al laser. L'apparato sperimentale per la misura della fluorescenza è rimasto sempre lo stesso come descritto nel capitolo 3. Sono state effettuate 5 misure per potenza di pompa comprese tra 43 mW e 156 mW di potenza per la pompa.

Conoscendo la potenza del laser di pompa relativa a ciascuna misura è stato possibile graficare l'andamento della fluorescenza in funzione della potenza di pompa. Presentiamo in figura 4.16 l'andamento del segnale integrato nella zona del vicino infrarosso. Tramite questo andamento è stato effettuato un fit del tipo $y = \alpha x^\beta$ per ricavarne la stima dell'esponente β .

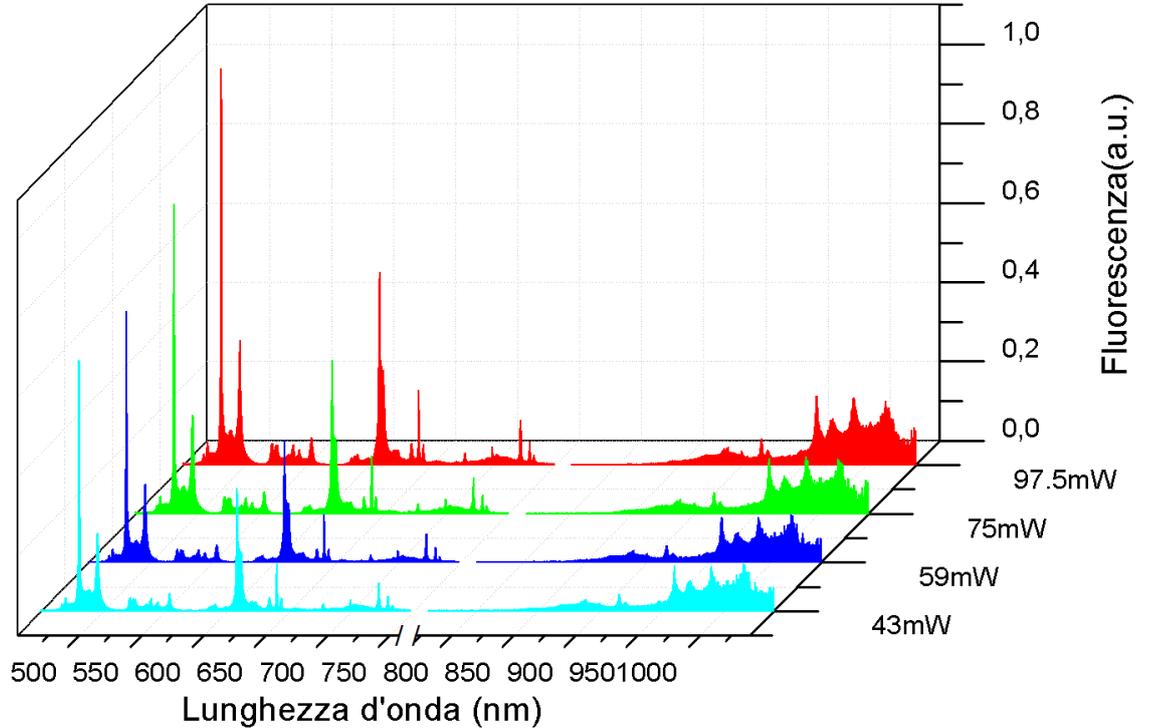
4.5. FLUORESCENZA

Figura 4.16: Fluorescenza integrata della regione spettrale NIR relativa al campione BaY_2F_8 : 6% Yb-1.25% Pr



Il fit restituisce il seguente valore per l'esponente $\beta = 0.95 \pm 0.01$. Proseguiamo mostrando in figura 4.17, come per il campione BaY_2F_8 : 6% Yb-1.25% Pr anche per il campione BaY_2F_8 : 5% Yb-2% Pr, l'andamento della fluorescenza a varie potenze. La potenza incidente su questo campione è stata scelta in modo da ottenere la stessa potenza assorbita dal cristallo con differente drogaggio. Lo scopo è quello di vedere quale coppia di percentuali di co-drogaggio a nostra disposizione, a parità di potenza di pompa assorbita, ha una efficienza maggiore di conversione alla lunghezza d'onda di $1 \mu\text{m}$.

Figura 4.17: Fluorescenza relativa al campione BaY₂F₈ : 5% Yb-2% Pr



Per poter confrontare i due campioni sono stati integrati i segnali relativi alle transizioni del praseodimio in due zone. Le zone di fluorescenza integrata sono la prima da 450 nm a 750 nm e la seconda da 825 nm a 925 nm che è quella relativa al multipletto del livello 1G_4 e sono state divise per il segnale integrato relativo alla transizione dell'ytterbio che va da 925 nm a 1025 nm. In più è stato visto anche il rapporto di fluorescenza integrata tra le due zone del praseodimio. In particolar modo si è posta attenzione al rapporto di segnali integrati tra le transizioni $^3P_0 \rightarrow ^1G_4$ e $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. Come si è visto nella sezione 4.3 il meccanismo di trasferimento dallo ione Pr a quello Yb passa tramite due step di cui uno è il processo di cross-relaxation tra il livello 3P_0 del Pr e quello $^2F_{5/2}$ dell'Yb per cui il rapporto delle fluorescenze di emissione di questi due livelli ci indica quale campione presenti la maggiore efficienza di trasferimento tra gli ioni.

4.5. FLUORESCENZA

Figura 4.18: Rapporti tra Fluorescenze integrate relative al campione BaY_2F_8 : 5% Yb-2% Pr

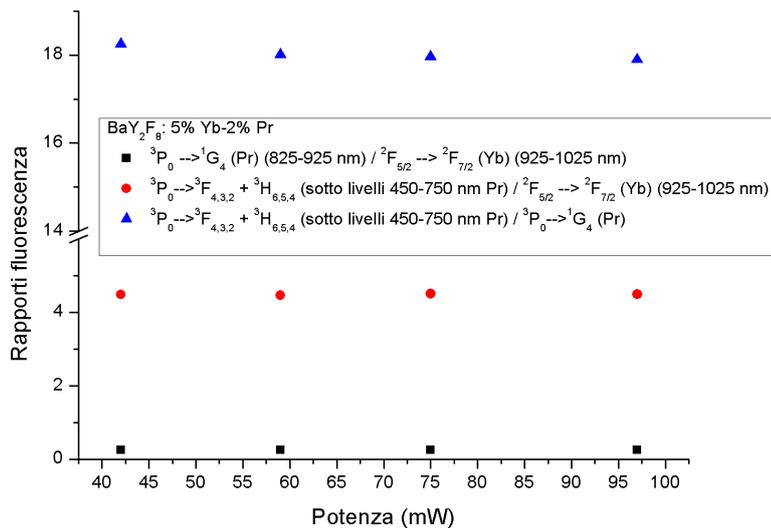
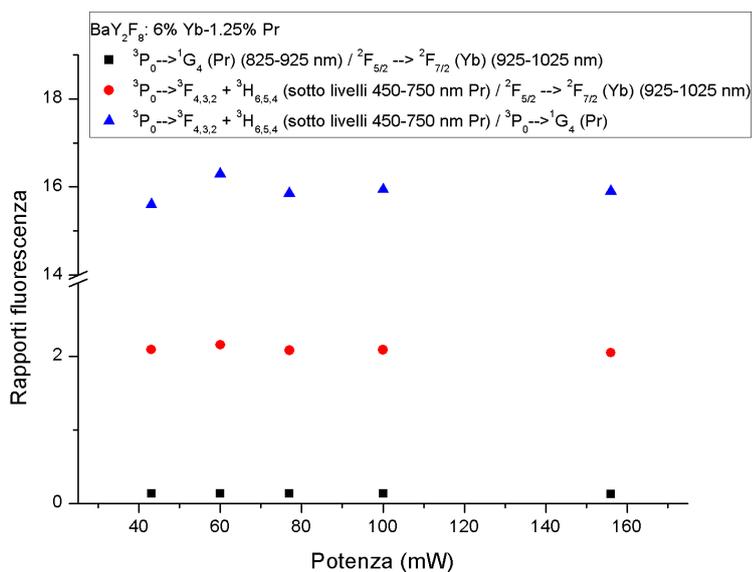


Figura 4.19: Rapporti tra Fluorescenze integrate relative al campione : 6% Yb-1.25% Pr



Da i due grafici 4.19 e 4.18 si denota che il campione con il maggiore trasferimento energetico tra il praseodimio e l'ytterbio è il campione BaY_2F_8 : 6% Yb-1.25% Pr .

Capitolo 5

Dispositivo Cella + Convertitore

5.1 Le Celle a nostra disposizione

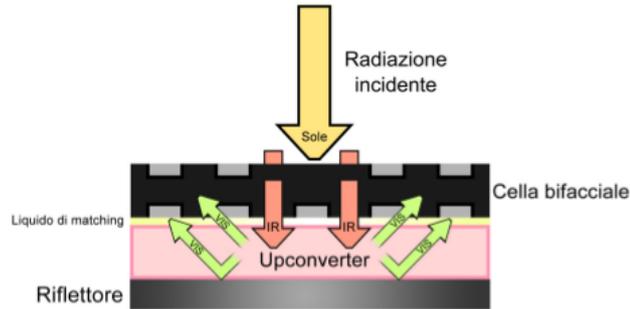
Le celle a nostra disposizione sono state fornite da due enti differenti. Si tratta in entrambi i casi di celle fotovoltaiche basate su silicio monocristallino (c-Si).

La prima con cui si è andati a lavorare è stata fornita dalla ditta *STMicrolronics* ed ha le dimensioni di 5 mm x 5 mm con superficie attiva corrispondente al 90% del totale, il restante 10% è occupato dagli elettrodi. Lo schema con cui quest'ultimi sono disposti è tale da permettere di aumentare la probabilità di cattura degli elettroni fotogenerati.

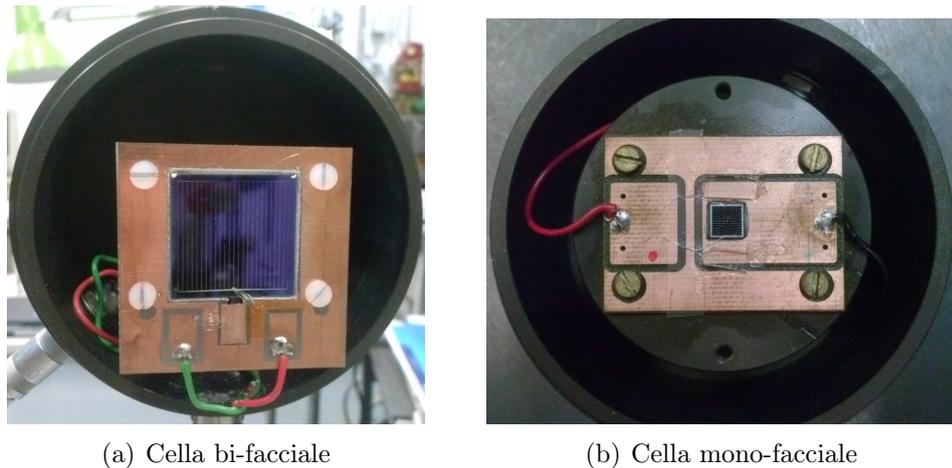
La seconda cella è stata fornita dalla collaborazione scientifica del gruppo di Pisa con il *Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems*. In questo caso si tratta di una cella bi-facciale ovvero l'area fotosensibile è posta sia sulla parte frontale dove andranno a incidere i fotoni e sia sul retro per poter lavorare con i fotoni non assorbiti dalla cella stessa. Questa peculiarità è di vitale importanza per i fenomeni come l'Upconversion in cui la sistemazione del cristallo-upconverter dietro la cella permetterebbe a quest'ultima di generare corrente dalla porzione di spettro che è assorbita dal silicio e avere un aumento netto dalla radiazione, altrimenti non convertita, dal dietro. Una diapositiva del modello di utilizzo di cella bi-facciale è mostrato in figura 5.1.

CAPITOLO 5. DISPOSITIVO CELLA + CONVERTITORE

Figura 5.1: Schema dispositivo cella con cristallo upconverter



Come mostrato in figura 5.1, la radiazione infrarossa (IR) che viene trasmessa dalla cella viene assorbita dal cristallo sottostante il quale converte la radiazione ed emette isotropicamente, irraggiando la faccia inferiore della cella sia direttamente che per riflessione. Le dimensioni di questa cella sono 20 mm x 20 mm ed anche essa ha uno schema che le consente di aumentare la probabilità di raccolta degli elettroni. Entrambe le celle sono state progettate per essere utilizzate per un fotovoltaico a concentrazione. Le foto delle celle, montate su un supporto, sono mostrate in figura 5.2



(a) Cella bi-facciale

(b) Cella mono-facciale

Figura 5.2: Celle a disposizione

5.2 Efficienza Quantica Esterna

Nel capitolo 1 nella sezione 1.6 si è parlato di quali quantità caratterizzino la cella fotovoltaica e in particolar modo quale sia la corrente di corto circuito massima raggiunta da una cella di silicio monocristallino. Questo risultato si ottiene per una efficienza per lunghezza d'onda di conversione dei fotoni incidenti e di raccolta degli elettroni del 100% nel range di energie da $E > E_{gap}$. In realtà questo dato è inferiore e per averne una informazione si utilizza la cella nella così detta configurazione a regime fotovoltaico. Quando siamo in regime fotovoltaico, ovvero quando ai capi della cella non vi è applicata nessuna differenza di potenziale, dalla densità di corrente di corto circuito in funzione della lunghezza d'onda possiamo trarre l'informazione sull'efficienza quantica cioè con quale percentuale vengono convertiti in elettroni i fotoni incidenti sulla cella ad una determinata lunghezza d'onda. Essenzialmente questa è l'informazione che ci dice quante cariche sono raccolte per ogni fotone incidente sul dispositivo.

Quindi andiamo a definire l' **Efficienza Quantica (QE)** come:

$$QE(\lambda) = \frac{\Phi_e(\lambda)}{\Phi_{inc}(\lambda)}$$

Dove in questa relazione $\Phi_e(\lambda)$ è il flusso di elettroni estratto dalla cella fotovoltaica e $\Phi_{inc}(\lambda)$ è il flusso di fotoni incidente entrambe al variare della lunghezza d'onda.

Semplicemente non si è fatto altro fin ora che ridefinire rispetto al capitolo 1 la densità di corrente di corto circuito nel seguente modo:

$$J_{sc} = \int_{E_{gap}}^{\infty} \Phi_{inc}(E) \cdot QE(E) \, dE$$

Se si aumenta il valore QE a una determinata lunghezza d'onda lasciando invariati gli altri si ha un aumento della densità di corrente di corto circuito e di conseguenza anche dell'efficienza di conversione:

$$\eta = \frac{\max |(J_{sc} - J_d(V))V|}{I_{inc}}$$

dove $J_d(V)$ è la densità di corrente per un diodo ideale definita come in sezione 1.6 e I_{inc} è l'irradianza incidente.

Possiamo anche definire una grandezza che esprime la risposta della cella in funzione della lunghezza d'onda dei fotoni incidenti. Questa grandezza è la Responsività (R) della cella ed è espressa in A/W e definita dalla seguente relazione:

$$R(\lambda) = \frac{J_{sc}(\lambda)}{I_{inc}(\lambda)}$$

CAPITOLO 5. DISPOSITIVO CELLA + CONVERTITORE

dove $J_{sc}(\lambda)$ è la densità di corrente di corto circuito e $I_{inc}(\lambda)$ l'irradianza sempre entrambe al variare della lunghezza d'onda. Esprimendo i flussi tramite le seguenti relazioni:

$$\Phi_e(\lambda) = \frac{J_{sc}(\lambda)}{e} \quad \Phi_{inc}(\lambda) = \frac{I_{inc}(\lambda)}{\frac{hc}{\lambda}}$$

Infine otteniamo:

$$QE(\lambda) = \frac{hc}{e} \frac{R(\lambda)}{\lambda} = 1240 \cdot \frac{R(\lambda)}{\lambda}$$

Sperimentalmente, e per i nostri scopi, è più utile definire l'**Efficienza Quantica Esterna** (EQE) quanto segue:

$$EQE = \frac{\text{\#elettroni per unità di tempo}}{\text{\#fotoni incidenti per unità di tempo}}$$

e la Responsività in questo altro modo :

$$R(\lambda) = \frac{I_{sc}(\lambda)}{P_{inc}(\lambda)}$$

da cui segue:

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{e} \frac{I_{sc}(\lambda)}{P_{inc}(\lambda) \cdot \lambda} = 1240 \cdot \frac{I_{sc}(\lambda)}{P_{inc}(\lambda) \cdot \lambda} = 1240 \cdot \frac{R(\lambda)}{\lambda}$$

Inoltre questa misura non tiene conto delle perdite ottiche per riflessione e trasmissione e quindi riferisce l'efficienza effettiva del nostro sistema.

Quindi in conclusione misurare e registrare un aumento dell'EQE a una determinata lunghezza d'onda ne implica un miglioramento delle prestazioni e quindi un avvicinamento o anche un superamento dei limiti discussi nella sezione 1.6.

Per quanto riguarda i nostri sistemi conosciamo la curva di Responsività della cella fotovoltaica, in figura 5.3, fornita dalla ditta *STMicroelettronics* (denominata cella STM) da cui è stata tratta la EQE mostrata in figura 5.4 e per la cella bi-facciale del *Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems* (denominata cella FISES) è stata fornita direttamente la curva di EQE al variare della lunghezza d'onda. Nel caso della cella FISES ovviamente sono stati forniti i profili dell'EQE di entrambe le zone fotosensibili che sono visionabili nella figura 5.5. Inoltre per questa cella è stata misurata la Trasmittanza $T(\lambda)$ mostrata in figura 5.6.

5.2. EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA

Figura 5.3: Responsività della cella ST

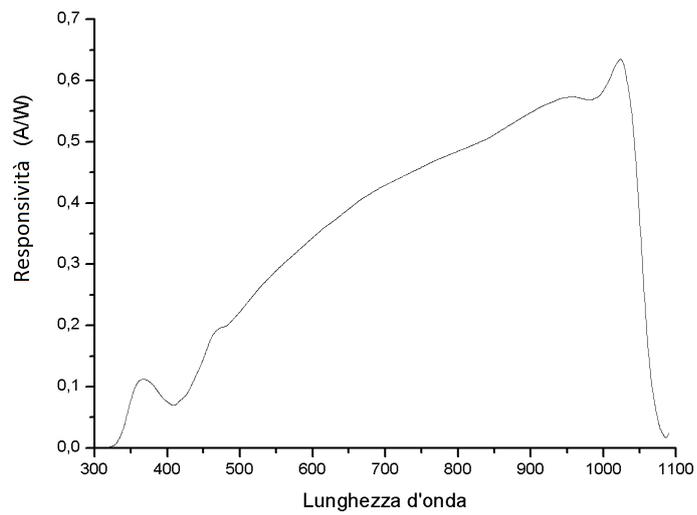
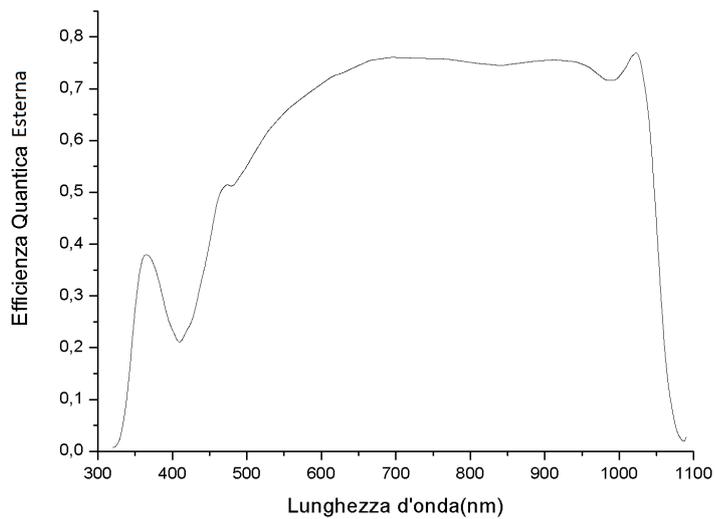


Figura 5.4: EQE della cella STM



CAPITOLO 5. DISPOSITIVO CELLA + CONVERTITORE

Figura 5.5: *EQE* della cella FISES

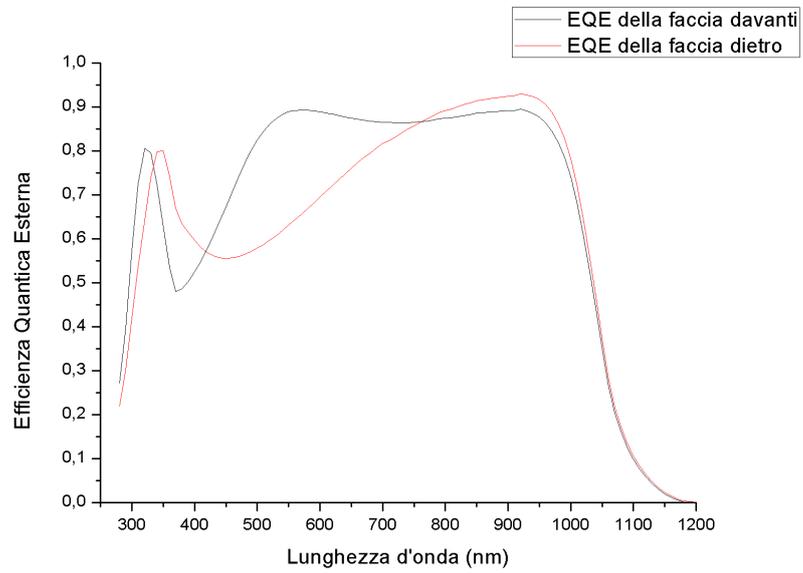
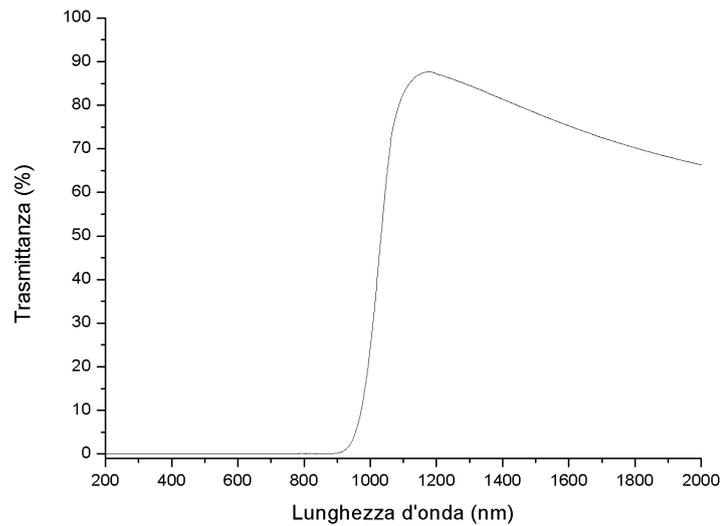


Figura 5.6: Trasmissione T della cella FISES



5.3. CONFIGURAZIONI CELLA-CRISTALLO

5.3 Configurazioni cella-cristallo

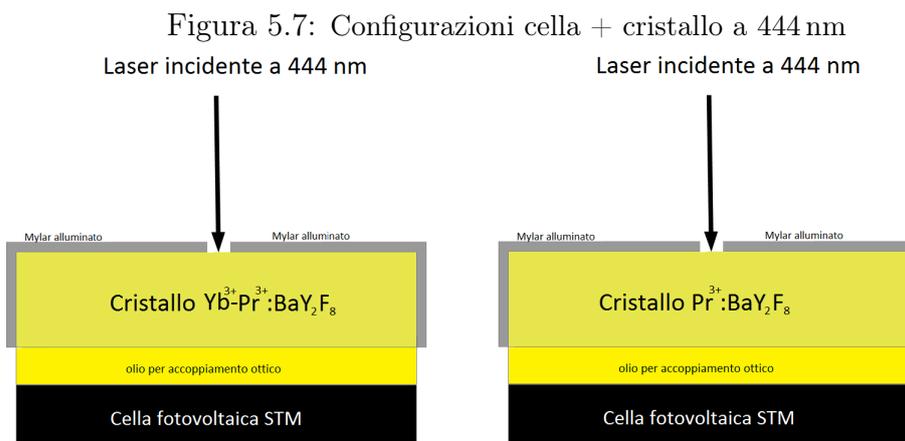
Nei capitoli precedenti si è parlato delle caratteristiche ottiche dei cristalli utili come convertitori della radiazione e nell'ultima sezione si sono date le informazioni per poter effettivamente sapere quale sia l'efficienza di una cella a una determinata lunghezza d'onda. In conclusione lo scopo finale è quello di unire queste due informazioni per ottenere un dispositivo che ha una efficienza maggiore della cella fotovoltaica. Da ora in poi sarà oggetto di studio questo tipo di dispositivo formato da una cella con un convertitore in diverse configurazioni.

Configurazione per l'efficienza a 444 nm

Per poter migliorare l'EQE di una cella a 444 nm, il dispositivo è stato formato dalla cella STM accoppiata ai seguenti convertitori:

- BYF:1.25% Pr
- BYF:2% Pr
- BYF:6% Yb-1.25% Pr

dove i primi due cristalli come spiegato nei capitoli precedenti sfruttano il processo di Downshift per poter convertire la radiazione di pompa mentre il terzo cristallo sfrutta il processo di Downconversion. Le configurazioni del dispositivo cella + cristallo sono visibili in figura 5.7.



Rispetto a una configurazione nella quale il cristallo viene semplicemente appoggiato sulla cella fotovoltaica sono stati utilizzati due accorgimenti per

CAPITOLO 5. DISPOSITIVO CELLA + CONVERTITORE

poter migliorare l'efficacia del convertitore. Una prima accortezza è stata presa utilizzando un olio di matching a causa della differenza di indice di rifrazione tra l'aria e il cristallo. Infatti l'indice di rifrazione della matrice BYF è circa $n_{cristallo} = 1.5$ e a causa del non perfetto matching microscopico tra la faccia del cristallo e la superficie della cella è possibile trovare uno strato di aria in prossimità dell'interfaccia. La presenza di questo strato d'aria induce una perdita dovuta alla presenza dell'angolo di riflessione interno. A causa di questo angolo che chiameremo $\theta_{critico}$ tutta quella emissione che giunge all'interfaccia con un angolo $\theta \geq \theta_{critico}$ viene riflessa totalmente. Nel nostro caso il cui valore di $\theta_{critico}$ è il seguente:

$$\theta_{critico} = \arcsin\left(\frac{n_{aria}}{n_{cristallo}}\right) \approx 41.8^\circ$$

Essendo l'emissione della fluorescenza isotropa nello spazio possiamo stimare quale sia la percentuale di fluorescenza che giunge sulla cella. Quindi consideriamo l'angolo solido in una semicalotta sferica entro il quale non si ha riflessione totale ottenendo il seguente risultato:

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos\theta_{critico}) \sim 0.25 \cdot 2\pi$$

In totale risulta che della radiazione emessa dal cristallo solo il 12.5% giungerebbe la superficie della cella fotovoltaica.

Un secondo accorgimento che è stato preso, è stato quello di cercare di recuperare la radiazione emessa dalla prima faccia e da quelle laterali del cristallo. Per poterlo fare è stato applicato un foglio di mylar alluminato, con un foro per l'incidenza del laser, sulle facce come visibile in figura 5.7.

5.3. CONFIGURAZIONI CELLA-CRISTALLO

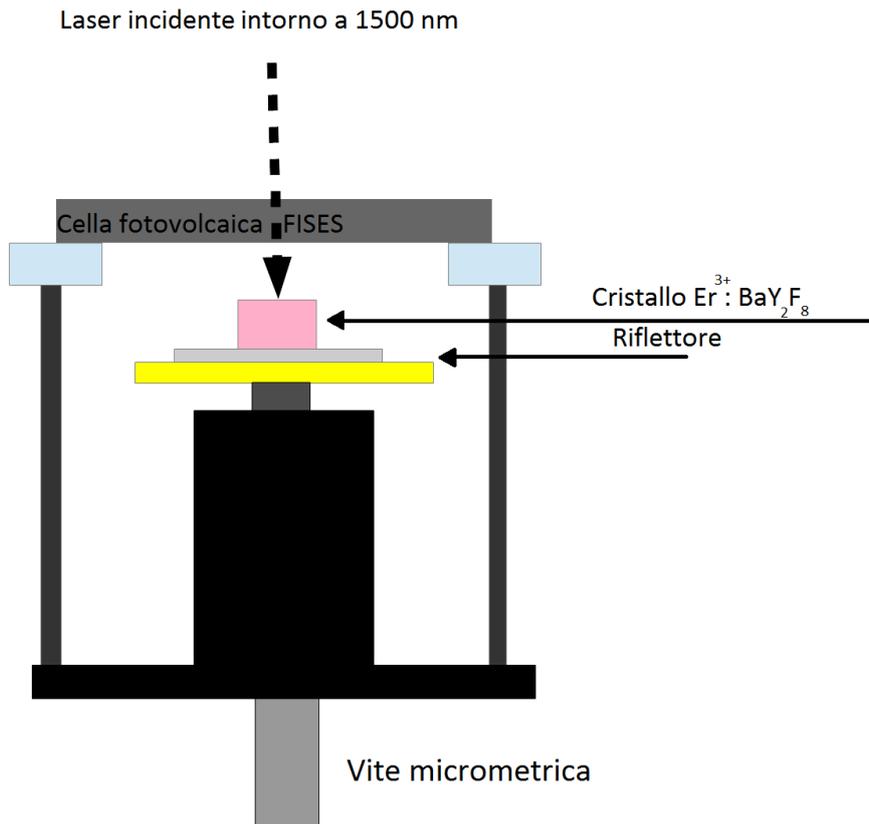
Configurazione per l'efficienza intorno a 1.5 μm

Nel caso in cui l'oggetto di studio sia stata l'EQE intorno a 1.5 μm il dispositivo è stato formato dalla cella FISES insieme ai seguenti cristalli:

- BYF:30% Er
- micro-polveri di BaSO_4 e BYF:30% Er

dove il fenomeno utilizzato dal convertitore per migliorare l'efficienza della cella è l'Upconversion. La configurazione del dispositivo cella con cristallo, come quella con le polveri, è mostrata in figura 5.8.

Figura 5.8: Configurazione cella + convertitore



Nella figura 5.8 è visibile il meccanismo con il quale il cristallo è avvicinato al retro della cella FISES. Questa procedura è controllata tramite lo spostamento di una vite micrometrica. È stata inoltre studiata la variazione

CAPITOLO 5. DISPOSITIVO CELLA + CONVERTITORE

della erogazione della corrente al variare della distanza tra la cella e il cristallo di cui parleremo nel prossimo capitolo.

Anche per questi dispositivi sono state adottate delle soluzioni per il recupero la radiazione emessa che sarebbe andata persa. A causa della struttura sperimentale , in mostra in figura 5.8, è stato deciso di non utilizzare nell'interfaccia cristallo-cella un olio di matching come abbiamo descritto precedentemente.

Capitolo 6

Misure di efficienza quantica esterna

In questo capitolo ci soffermeremo sulle misure sperimentali di EQE effettuate sui campioni introdotti nel capitolo precedente. Per quanto espresso nel capitolo 5.1 è possibile ottenere l'EQE del dispositivo cella più cristallo convertitore misurando la corrente di cortocircuito erogata dalla cella in funzione della potenza del laser incidente a una determinata lunghezza d'onda. Esamineremo, quindi, a che percentuale di EQE si attesterà il dispositivo grazie ai processi di conversione della radiazione da parte dei cristalli.

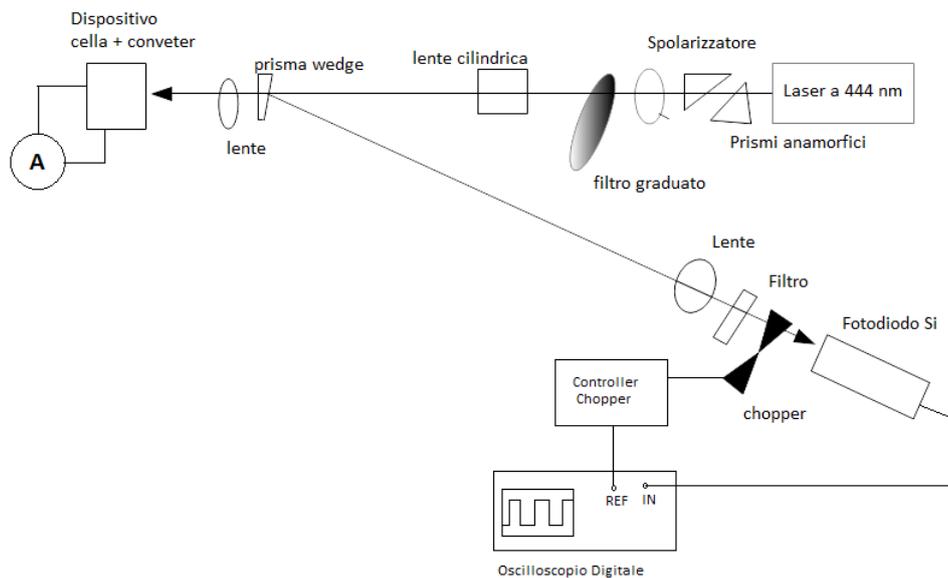
In particolare andremo a studiare come i processi di Downconversion e Downshift della radiazione a 444 nm possano migliorare l'efficienza di una cella fotovoltaica attraverso la conversione di questa radiazione a lunghezze d'onda dove la cella è più efficiente.

Inoltre andremo a verificare l'aumento di EQE di una cella bi-facciale grazie al processo di Upconversion della radiazione non assorbita a 1.5 μm in radiazione a 1 μm .

6.1 Efficienza Quantica Esterna alla lunghezza d'onda di 444 nm

L'apparato sperimentale per la misura di EQE a tale lunghezza d'onda è mostrato in figura 6.1.

Figura 6.1: Apparato sperimentale per la misura di EQE a 444 nm



Un laser diodo, alimentato in corrente e controllato elettronicamente in temperatura, è stato sintonizzato a 444 nm ed è stato focalizzato sul dispositivo cella più convertitore. Come visionabile in figura 6.1 sono stati posizionati dei prismi anamorfici per ridurre l'anisotropia del fascio, un filtro graduato e due lenti di cui una cilindrica per una focalizzazione del fascio più omogenea possibile. Tra le due lenti è stato posto un prisma wedge di quarzo che riflette il 4% della radiazione incidente e ne trasmette il 96%.

Il segnale riflesso dal prisma wedge viene indirizzato verso un'altra lente che lo focalizza su fotodiodo di Si che lo rileva ed esprime un valore in volt corrispondente alla potenza incidente sul dispositivo cella+convertitore. Per rendere possibile la rivelazione, il segnale viene modulato in ampiezza tramite l'utilizzo di un chopper le cui pale oscillano ad una frequenza prestabilita. Il segnale periodico che modula il chopper viene utilizzato come segnale di trigger dall'oscilloscopio che utilizziamo per la rivelazione del segnale del fotodiodo.

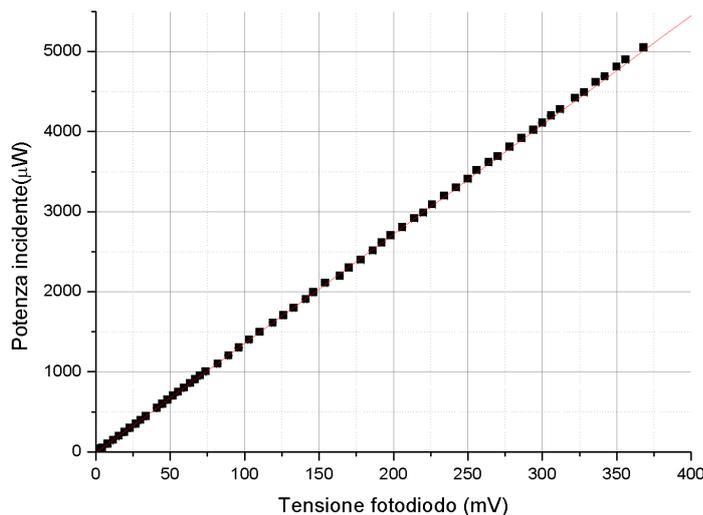
6.1. EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA ALLA LUNGHEZZA D'ONDA DI 444 nm

Il dispositivo cella+convertitore viene infine collegato in serie ad un amperometro tramite il quale misuriamo direttamente la corrente di corto circuito I_{sc} .

In questo set-up, per poter permettere la rivelazione in contemporanea della corrente di corto circuito della cella e la relativa potenza incidente del laser, è necessario effettuare una calibrazione. Con tale calibrazione si ottiene la corretta relazione tra il segnale in volt del fotodiodo e la potenza incidente del laser.

La calibrazione avviene ponendo un power meter sensibile all'UV al posto del dispositivo cella+convertitore così andando a misurare l'effettiva potenza incidente.

Figura 6.2: Calibrazione dell'apparato per la misurazione dell'EQE.



La calibrazione, in figura 6.2, mostra una relazione lineare tra il segnale rilevato dal fotodiodo e quello rilevato dal power meter. Tramite fit sono ricavati i valori dell'intercetta con l'ordinata e il coefficiente angolare:

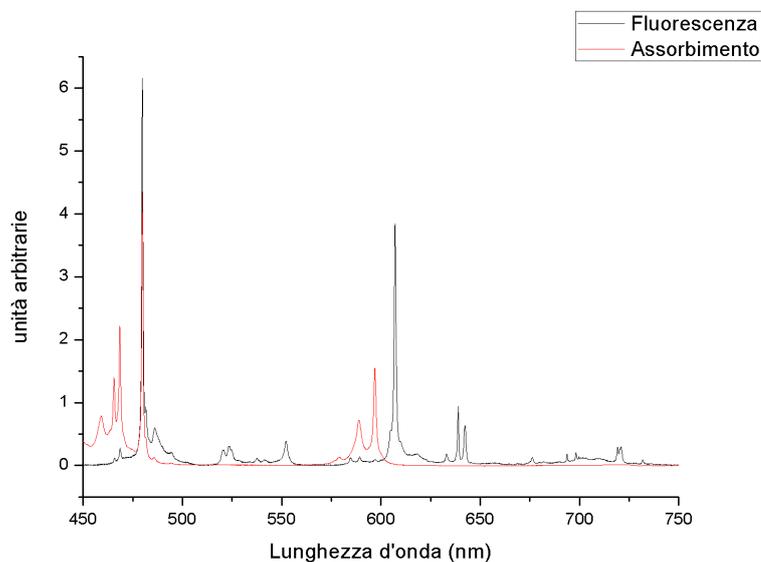
$$q = -8.25 \pm 0.06 \quad \mu W \quad m = 13.64 \pm 0.03 \quad \frac{mW}{V}$$

Ora misuriamo il valore dell'EQE tramite la variazione della potenza incidente della pompa e utilizzando la configurazione cella+convertitore come descritto in sezione 5.3. Sono stati utilizzati diversi campioni di BYF drogato con Pr e Pr-Yb come convertitori della radiazione di pompaggio a 444 nm

CAPITOLO 6. MISURE DI EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA

aventi spessori diversi. Si è portato avanti questo studio in quanto è presente un riassorbimento della radiazione emessa a lunghezza d'onda di 480 nm (Zero phonon line) circa, visionabile in figura 6.3, sia nei cristalli BYF drogati con praseodimio e sia nei cristalli co-drogati praseodimio-ytterbio.

Figura 6.3: Sovrapposizione delle curve di assorbimento e di emissione per il convertitore BYF:1.25%.



Di seguito riportiamo il valore di EQE (espressa da 0 a 1) raggiunto da ogni campione accoppiato con la cella in confronto a quello della sola cella fotovoltaica.

Sono stati scelti come drogaggi i campioni aventi il co-drogaggio 6% Yb-1.25% Pr e i campioni drogati rispettivamente 1.25% e 2% Pr. I campioni in oggetto di studio accoppiati con la cella fotovoltaica STM hanno una superficie di circa di 25 mm². In figura 6.4 e 6.5 sono mostrati gli andamenti dell'EQE del dispositivo cella+convertitore al variare dello spessore dei campioni cristallini BYF:6% YB-1.25% Pr e BYF:1.25% Pr rispettivamente, insieme con il valore di efficienza misurato per la sola cella fotovoltaica. I valori di EQE riportati sono ricavati dai fit lineari degli andamenti di I_{sc} al variare della potenza misurati per ciascun spessore.

6.1. EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA ALLA LUNGHEZZA D'ONDA DI 444 nm

Figura 6.4: EQE del dispositivo cella+convertitore BYF:Pr-Yb al variare dello spessore.

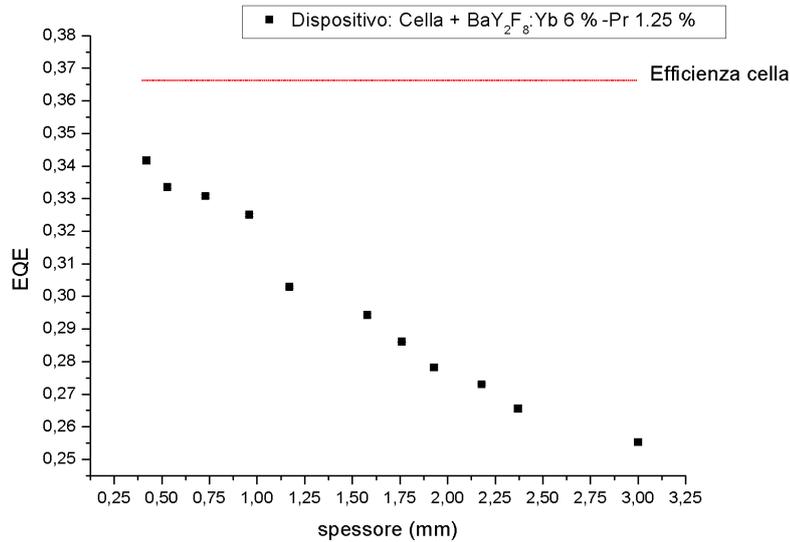
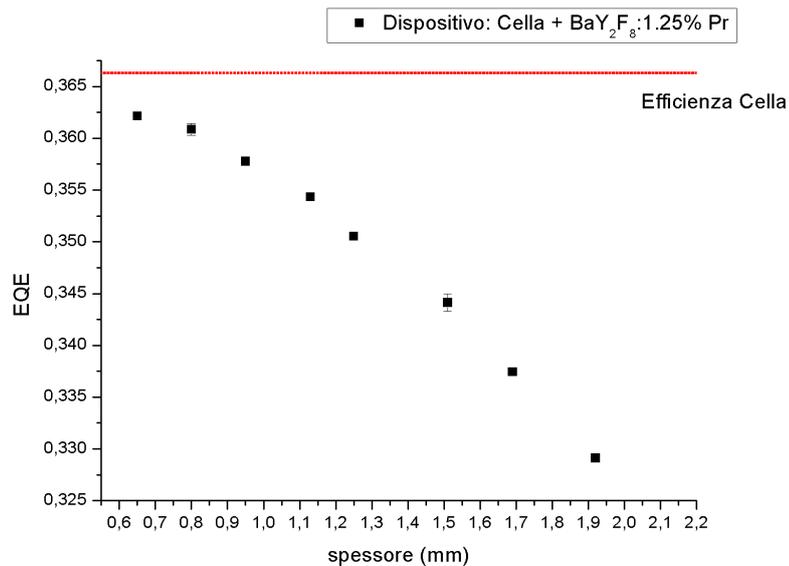


Figura 6.5: EQE del dispositivo cella+convertitore BYF:Pr al variare dello spessore.



CAPITOLO 6. MISURE DI EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA

Si evince che in entrambi i casi i cristalli convertitori non riescono ad aumentare l'EQE del sistema rispetto al dispositivo formato dalla sola cella solare. I campioni con drogaggio 2% Pr hanno lo stesso comportamento dei campioni con il drogaggio più basso ovvero l'efficienza del dispositivo aumenta con il diminuire dello spessore mantenendo come limite superiore l'efficienza quantica esterna della sola cella fotovoltaica.

L'efficienza di conversione della radiazione da parte di questi cristalli non è sufficiente per i nostri intenti.

In futuro sarebbe utile andare ad indagare la variazione di EQE raggiunta da campioni cristallini con drogaggi diversi da quelli utilizzati in questa tesi.

6.2. EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA ALLA LUNGHEZZA D'ONDA INTORNO A $1.5 \mu\text{m}$

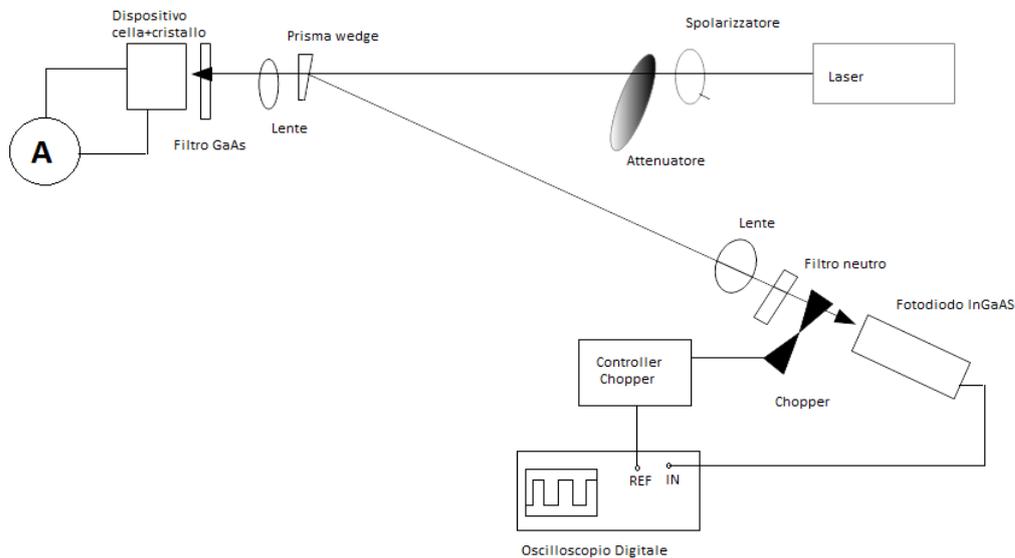
6.2 Efficienza Quantica Esterna alla lunghezza d'onda intorno a $1.5 \mu\text{m}$

Per questa misura sono stati utilizzati le seguenti sorgenti laser a diodo per popolare il livello ${}^4I_{13/2}$ dello ione Er nella matrice cristallina BYF:

- roithner 1550-100G sintonizzato a 1558 nm con un assorbimento $\alpha = 5.16 \text{ cm}^{-1}$.
- roithner 1490-C10 sintonizzato a 1485 nm con un assorbimento $\alpha = 20.28 \text{ cm}^{-1}$.
- roithner 1500-30G sintonizzato a 1494 nm con un assorbimento $\alpha = 45.55 \text{ cm}^{-1}$.

Tutti i laser a diodo sono stati alimentati in corrente e controllati elettronicamente in temperatura. L'apparato sperimentale per la misura di EQE intorno a $1.5 \mu\text{m}$ è mostrato in figura 6.6.

Figura 6.6: Apparato sperimentale per la misura di EQE intorno a $1.5 \mu\text{m}$



Nel caso del laser sintonizzato a 1558 nm sono stati aggiunti dei prismi nel set-up sempre per ridurre l'anisotropia del fascio. Come già descritto nel caso

CAPITOLO 6. MISURE DI EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA

del pompaggio a 444 nm il metodo di misura della potenza e della corrente di cortocircuito rimane invariato. Necessariamente è stato sostituito il fotodiodo al Si con uno InGaAs che permette la rivelazione del segnale intorno a 1.5 μm . In queste specifiche misure è stato aggiunto un filtro di arsenurio di gallio (GaAs) sulla cella fotovoltaica per poter tagliare tutta la radiazione nel visibile che avrebbe potuto disturbare la misura. Nel caso sempre del laser della roithner 1550-100G il filtro usato non aveva un coating antiriflesso per cui si è tenuto conto del fatto che per una radiazione incidente con un angolo pari a 0° l'indice di rifrazione n_{GaAs} a 1558 nm vale 3.4 a cui corrisponde una riflettività del 29.7%. Considerando che le facce da attraversare sono due il coefficiente di trasmissione totale del filtro GaAs è $T = (1 - R)^2 = 49.4\%$. In virtù di questa considerazione le potenze misurate nella calibrazione dal power meter sono scalate di un fattore 0.494.

Nel set-up con gli altri due laser di pompaggio è stato utilizzato un filtro sempre di GaAs ma avente un coating antiriflesso (inoltre la misura di calibrazione del sistema è avvenuta senza la rimozione del filtro dal banco ottico). Sono state effettuate le calibrazioni per ogni pompaggio laser ottenendo le seguenti relazioni:

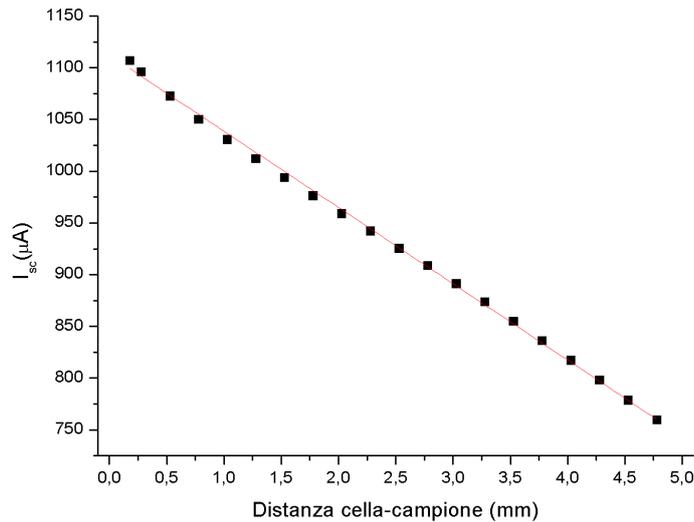
Lunghezza d'onda	Coefficienti lineari
1558 nm	$m = 0.0442 \pm 0.0001 \quad W/V$ $q = 0.15 \pm 0.04 \quad mW$
1485 nm	$m = 0.01129 \pm 0.00003 \quad W/V$
1494 nm	$m = 0.02594 \pm 0.00008 \quad W/V$

Oltre alla taratura del sistema di misura della potenza in questo dispositivo cella FISES più cristallo è possibile variarne la distanza relativa. In figura 6.7 è possibile vedere l'andamento della corrente di corto circuito della cella con il cristallo che viene progressivamente avvicinato. L'andamento che si ha è ad aumentare linearmente con il diminuire della distanza tra la cella e il cristallo.

In conclusione i cristalli a nostra disposizione saranno avvicinati alla cella il più possibile per avere il maggiore accoppiamento e quindi una maggiore EQE.

6.2. EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA ALLA LUNGHEZZA D'ONDA INTORNO A $1.5 \mu\text{m}$

Figura 6.7: I_{sc} al variare della distanza tra la cella FISES e il cristallo.



Laser sintonizzato a 1558 nm con convertitori monocristallini

Con questo pompaggio del livello $^4I_{13/2}$ sono a nostra disposizione i cristalli BYF: 30% Er con una superficie di 4mm x 4mm circa con i seguenti spessori:

- 2.52 mm ovvero il 69% della potenza incidente viene assorbita.
- 1.73 mm corrispondente al 55%
- 0.91 mm corrispondente al 34%
- 0.56 mm corrispondente al 21%

Le misure di EQE su questi cristalli è avvenuta posizionandoli a una distanza dalla cella uguale per tutti e sono stati foderati lateralmente con il mylar che chiameremo configurazione 1.

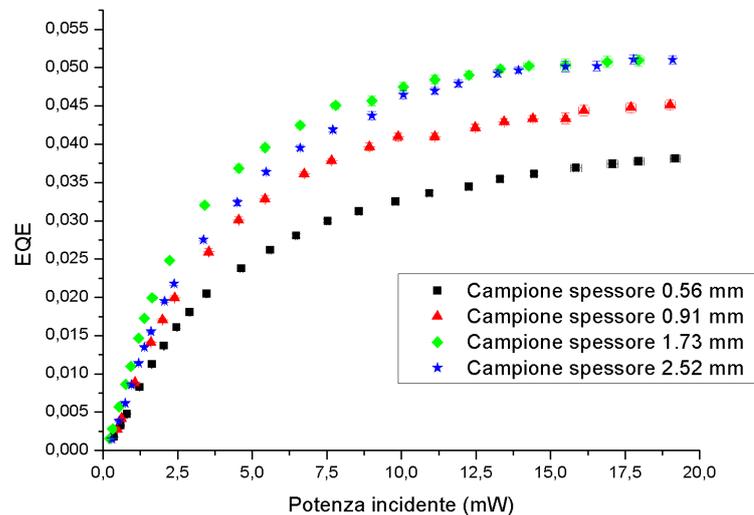
In questa configurazione sono visionabili in 6.8 gli andamenti dell'EQE dei campioni al variare della potenza incidente sul dispositivo.

Si può notare, come è stato già verificato dal gruppo sperimentale di Pisa, che diversamente dalla situazione in cui si sfruttavano i fenomeni di Downconversion e Downshift, dove la fluorescenza emessa e quindi la corrente di corto

CAPITOLO 6. MISURE DI EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA

circuito erogata risultavano lineari nella variazione della potenza, ora non lo sono più. Infatti grazie al fenomeno di Upconversion (UC1) la corrente ha un andamento $I \propto P^2$ finché non si arriva a una saturazione in cui intervengono processi competitivi come gli ordini più alti di Upconversion (UC2 e UC3) o l'emissione stimolata [36] che tendono a depopolare il livello ${}^4I_{11/2}$. In questa misura di EQE non è mostrata l'efficienza quantica esterna della sola cella perché come è visibile in figura 5.5 nel capitolo 5.1, è pari a zero per questa lunghezza d'onda.

Figura 6.8: EQE a 1558 nm del dispositivo cella+convertitore utilizzando i campioni di BYF:30% Er.



In questa configurazione il cristallo con la maggiore EQE è il cristallo con spessore 1.73 mm. In queste condizioni si raggiunge una EQE massima del 5.1% ad una potenza incidente di 18 mW.

Laser sintonizzato a 1485 nm con convertitori monocristallini

Con questa altra sorgente di pompa sono stati utilizzati come convertitori i seguenti cristalli con le relative percentuali di assorbimento della radiazione incidente:

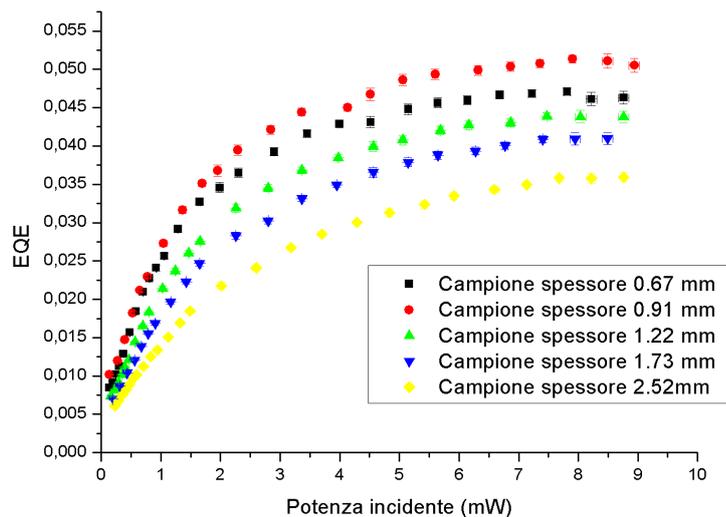
- 2.52 mm ovvero il 95% della potenza incidente viene assorbita
- 1.73 mm corrispondente al 93%

6.2. EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA ALLA LUNGHEZZA D'ONDA INTORNO A $1.5 \mu\text{m}$

- 1.22 mm corrispondente al 88%
- 0.91 mm corrispondente al 80%
- 0.67 mm corrispondente al 70%

I cristalli sono stati posizionati ad una distanza che è uguale per tutti ($\sim 0.1 \text{ mm}$). Per ogni misura tranne per il campione di spessore 0.67 mm la relativa distanza tra cella e cristallo non è invariata rispetto alla misura di EQE a 1558 nm. Le misure sono avvenute sempre in configurazione 1. In figura 6.9 sono mostrati i risultati dell'EQE relative a questo pompaggio.

Figura 6.9: EQE a 1485 nm del dispositivo cella+convertitore utilizzando i campioni di BYF:30% Er.



Il cristallo che risulta avere la maggiore EQE è il cristallo con spessore 0.91 mm. In queste condizioni si raggiunge una EQE massima del 5.1% ad una potenza incidente di 8 mW.

Modello per lo spessore ottimale

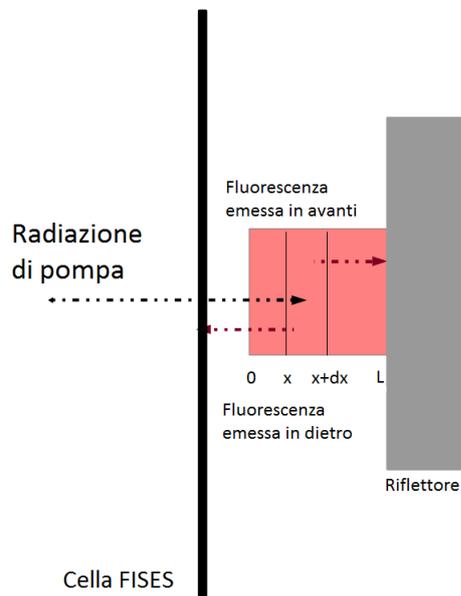
Fin qui sono stati mostrati i dati di EQE relativi a più campioni e a due lunghezze d'onda di pompaggio diverse. Come nel caso di Downconversion e Downshift anche per il fenomeno dell'Upconversion in studio è presente un processo di riassorbimento della radiazione emessa in questo caso a 970 nm. Andremo a dare una spiegazione qualitativa del motivo per cui si debba

CAPITOLO 6. MISURE DI EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA

trovare uno spessore ottimale per l'emissione della radiazione sulla cella fotovoltaica.

In figura 6.10 è visionabile il sistema con cui viene accoppiato il cristallo con la cella e dal quale cominceremo a fare delle considerazioni di carattere unidimensionale.

Figura 6.10: Modello del sistema di accoppiamento.



Il dispositivo in studio è soggetto a una radiazione di pompa che nel tratto compreso tra i punti x e $x + dx$ assorbe una certa quantità di radiazione che è data dalla seguente relazione:

$$d\Phi_{abs} = \Phi_{laser}(\alpha_0 e^{-\alpha_0 x}) dx$$

dove Φ_{laser} è il flusso di fotoni incidenti emessi dal laser e α_0 è il coefficiente di assorbimento relativo alla lunghezza d'onda del laser. In questo tratto infinitesimale di cristallo viene emessa con una certa efficienza una quantità di radiazione alla lunghezza d'onda di 970 nm sia in avanti che indietro che raggiunge lo specchio e la cella FISES. In definitiva otteniamo le seguenti relazioni per i flussi di fotoni emessi:

$$\Phi_{tf} = \frac{\Phi_{fluorescenza}}{2} e^{-\alpha(L-x)}$$

6.2. EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA ALLA LUNGHEZZA D'ONDA INTORNO A 1.5 μm

$$\Phi_{t_b} = \frac{\Phi_{fluorescenza}}{2} e^{-\alpha x}$$

dove

$$\Phi_{fluorescenza} = \eta \Phi_{laser}(\alpha_0 e^{-\alpha_0 x})$$

e α è il coefficiente di assorbimento del BYF:30% Er alla lunghezza d'onda di 970 nm e vale $\alpha=19.4 \text{ cm}^{-1}$ e η è l'efficienza di conversione della radiazione di pompa in quella di nostro interesse.

Il flusso totale di fotoni emessi indietro a 970 nm che raggiungono la cella è:

$$\Phi_b^T = \int_0^L \Phi_{t_b} dx = \frac{\alpha_0}{2(\alpha_0 + \alpha)} \eta \Phi_{laser} (1 - e^{-(\alpha_0 + \alpha)L})$$

mentre il flusso totale di fotoni, sempre a 970 nm, che raggiungono lo specchio sono:

$$\Phi_f^T = \int_0^L \Phi_{t_f} dx = \frac{\alpha_0}{2(\alpha - \alpha_0)} \eta \Phi_{laser} (e^{(\alpha - \alpha_0)L} - 1)$$

In conclusione otteniamo per il nostro sistema un flusso totale di fotoni incidenti sul retro della nostra cella bi-facciale dato dalla seguente relazione:

$$\Phi^T = \Phi_b^T + R e^{-\alpha L} \Phi_f^T = \eta \Phi_{laser} f(L)$$

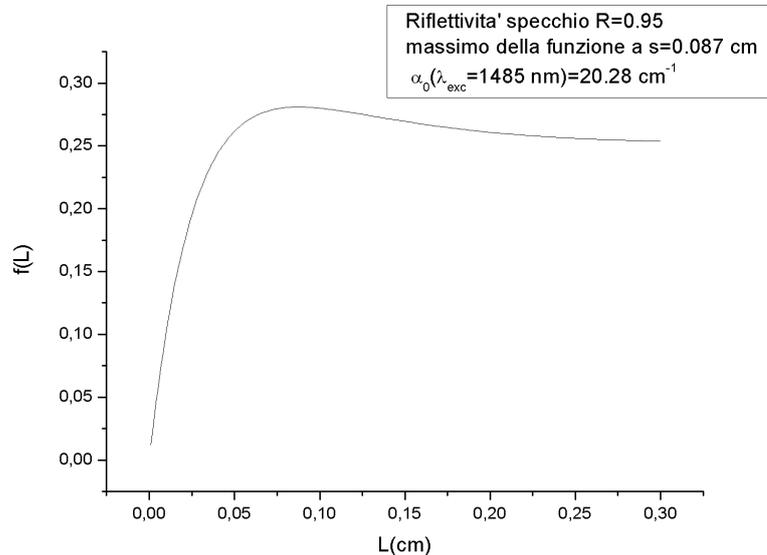
dove abbiamo introdotto la R la riflettività del riflettore posto dietro il cristallo.

Quindi per comprendere quale sia lo spessore che ha una efficienza migliore bisogna andare a studiare la funzione $f(L)$ ricercandone il massimo. In figura 6.11 è mostrato l'andamento della funzione f al variare dello spessore L con la riflettività $R = 95\%$ e con un coefficiente di assorbimento α_0 pari a 20.28 cm^{-1} . Il grafico 6.11 è relativo al pompaggio a 1485 nm è il risultato che troviamo come massimo ($L_{max} = 0.087 \text{ cm}$) è in accordo con i dati sperimentali. Anche per il pompaggio a 1558 nm i dati sperimentali sono in accordo con quelli del modello. Tutto ciò implica che il sistema può essere approssimato unidimensionalmente il che significa che le emissioni laterali del cristallo vengono efficacemente raccolte dal sistema riflettore-cella. Infatti i cristalli hanno dimensioni che sono circa 4 mm x 4 mm mentre la cella e il riflettore hanno dimensioni superficiali molto più grandi e considerando che le distanze in gioco sono molto ridotte è comprensibile che l'angolo solido per cui la radiazione non è raccolta è molto piccolo e questa perdita laterale è comparabile con quella per riassorbimento che si avrebbe utilizzando il mylar riflettente.

Sperimentalmente è stato provato ponendo il cristallo senza mylar intorno nelle stesse condizioni sperimentali di configurazione 1.

CAPITOLO 6. MISURE DI EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA

Figura 6.11: Andamento della funzione f .



In figura 6.12 sono messi a confronto l'EQE trovata con la configurazione 1 e con quella trovata con la configurazione senza mylar che chiameremo configurazione 2. Un'altra conferma della migliore efficienza di raccolta della radiazione emessa lateralmente nella configurazione 2 è data dal confronto dell'EQE ottenuta dalla sola emissione delle facce d'incidenza del laser con quella ottenuta con la configurazione 2. A questo scopo il campione è stato montato in una cornice di cartoncino nero in modo da coprire le facce laterali. Si può notare come nel grafico 6.13 l'EQE dovuta all'esclusione della radiazione emessa dalle facce laterali sia dell'ordine del 50% rispetto a quella con il contributo di esse. La spiegazione risiede in un ragionamento di carattere geometrico. Esprimiamo la percentuale di radiazione emessa dalle facce d'incidenza della radiazione di pompa come:

$$P = \frac{16 \text{ mm}^2}{16 \text{ mm}^2 + 4 \cdot 0.91 \cdot 4 \text{ mm}^2} = 52.3\%$$

che è in accordo con i dati mostrati in figura 6.13.

In definitiva per il nostro dispositivo è più conveniente, in quanto è raccolta più radiazione, continuare le misure di EQE nella configurazione 2.

6.2. EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA ALLA LUNGHEZZA D'ONDA INTORNO A $1.5 \mu\text{m}$

Figura 6.12: Confronto tra configurazione 1 e configurazione 2.

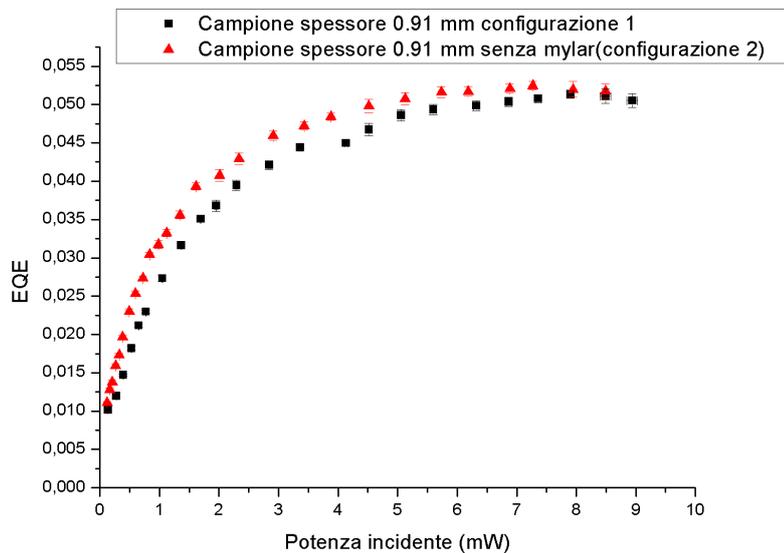
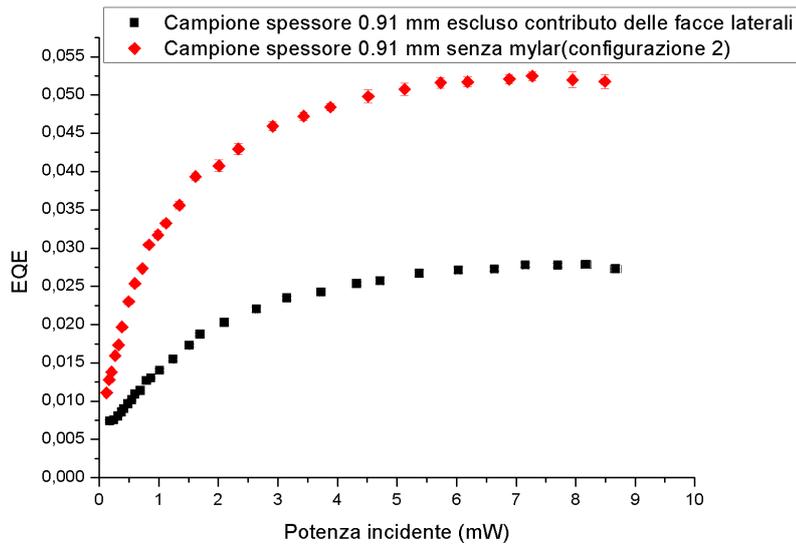


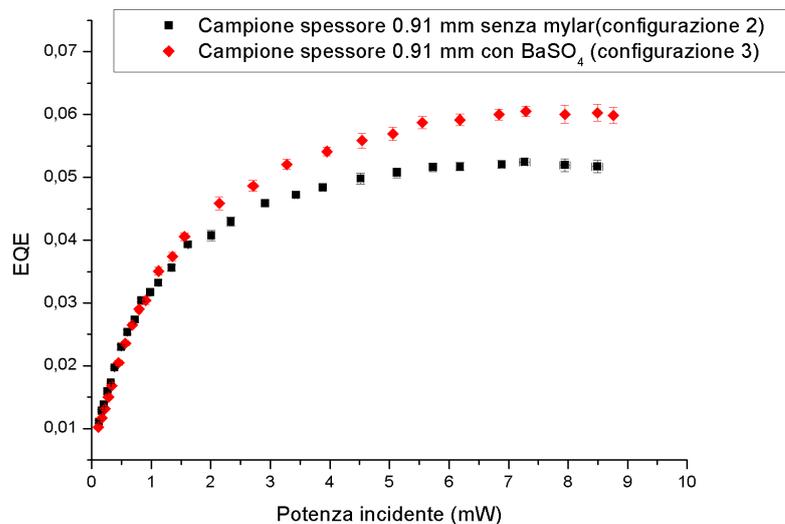
Figura 6.13: Confronto tra configurazione 2 con contributo delle facce laterali e senza il loro contributo.



Ottimizzazione dell'EQE a 1485 nm utilizzando monocristalli

Fin ora come riflettore è stato utilizzato uno specchio argentato con una riflettività intorno al 95% e come miglior risultato è stata ottenuta una EQE del 5.1% a 8 mW. Ora poniamo il nostro campione di spessore 0.91 mm nelle stesse condizioni sperimentali di configurazione 2 ma al posto dello specchio argentato è stato posizionato uno strato di solfato di bario (BaSO_4) che ha la peculiarità di diffondere molto efficacemente la radiazione. L'idea è quella di cercare di migliorare ulteriormente il sistema di raccolta della radiazione e di diffondere la percentuale di radiazione di pompa che viene trasmessa dal cristallo. Questa nuova configurazione del dispositivo verrà nominata configurazione 3 e il confronto con la precedente configurazione è visibile nella figura 6.14.

Figura 6.14: Confronto tra configurazione 2 e configurazione 3



Da questa nuova configurazione si ottiene un miglioramento nell'efficienza EQE che raggiunge il valore massimo del 6.0% con 8 mW di potenza incidente.

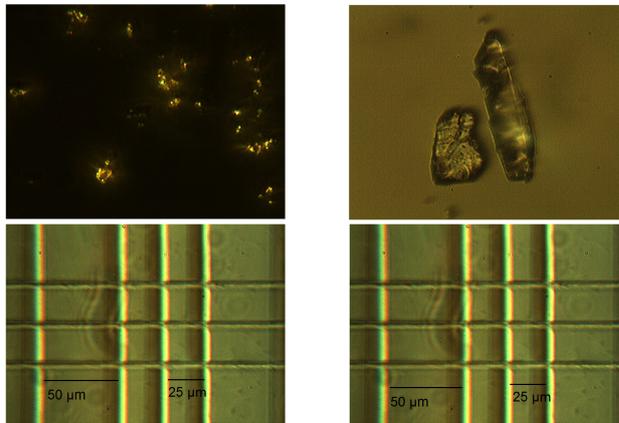
Laser sintonizzato a 1485 nm con convertitori micro-cristallini

È molto interessante dal punto di vista applicativo indagare su un dispositivo formato dalla cella FISES e da micro-cristalli. Il vantaggio di usare dei

6.2. EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA ALLA LUNGHEZZA D'ONDA INTORNO A $1.5 \mu\text{m}$

micro-cristalli rispetto a un monocristallo sta, principalmente, nella possibilità di spalmare facilmente su una ampia superficie un composto che migliori le efficienze delle celle fotovoltaiche. Inoltre a livello industriale il procedimento per ottenere dei micro-cristalli che non dei monocristalli è più semplice. I micro-cristalli sono stati ottenuti in laboratorio attraverso la frantumazione di alcuni campioni monocristallini mediante un mortaio di agata. Con questo metodo le dimensioni dei frantumi ottenuti sono molto variegata e sono state dedotte mediante l'analisi con microscopio ottico. Le immagini dei micro-cristalli a 40x di ingrandimento sono state acquisite su un pc tramite CCD collegata ad un microscopio ottico. In seguito è stata acquisita l'immagine di un nostro campione (reticolo con spaziatura minima di $25 \mu\text{m}$). Dal confronto tra i due set si evince che le dimensioni dei micro-cristalli variano da pochi micrometri dell'ordine $4-5 \mu\text{m}$ fino a $50-75 \mu\text{m}$. In figura 6.15 sono visibili le immagini di confronto dove la spaziatura più piccola è data dai quadrati di lato di $25 \mu\text{m}$ del reticolo che serve da metro campione.

Figura 6.15: Stima della grandezza dei micro-cristalli.

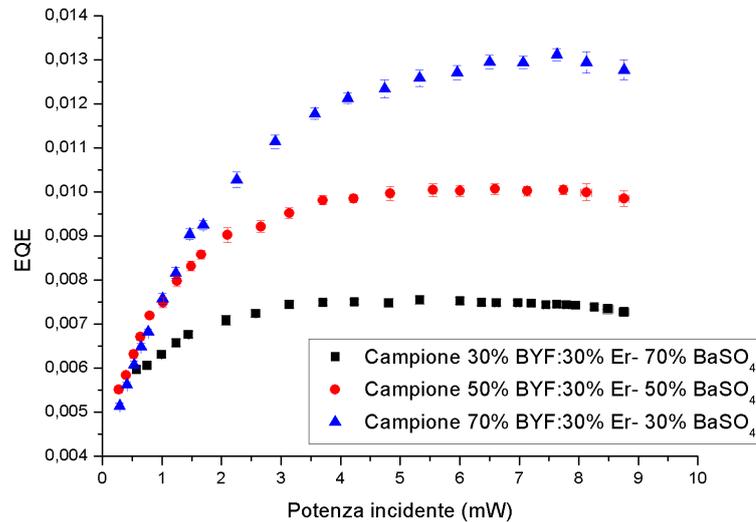


Sono stati preparati tre campioni formati da polveri di BaSO_4 e micro-cristalli di BYF:30\%Er mischiati in percentuali diverse:

- 30% BYF:30\%Er - 70% BaSO_4
- 50% BYF:30\%Er - 50% BaSO_4
- 70% BYF:30\%Er - 30% BaSO_4

Di seguito mostriamo le efficienze dei tre campioni sopra citati.

Figura 6.16: Misure di EQE al variare delle percentuali di composizione tra BYF:30% Er e BaSO₄



Si ottiene un valore massimo di EQE pari a 1.3 % a una potenza incidente di 8 mW in corrispondenza del campione 70% di BYF:30% Er e 30% di BaSO₄.

Laser sintonizzato a 1494 nm con convertitori monocristallini

Con il pompaggio a 1494 nm, in base al modello visto in sezione 6.2, sono stati scelti i seguenti cristalli con le relative percentuali di assorbimento della radiazione incidente:

- 0.91 mm corrispondente al 94% della radiazione assorbita
- 0.51 mm corrispondente al 86%

In figura 6.17 sono messi a confronto i due spessori in configurazione 2, mentre in figura 6.18 è mostrato il campione più efficiente, quello con spessore 0.51 mm, in configurazione 3.

6.2. EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA ALLA LUNGHEZZA D'ONDA INTORNO A $1.5 \mu\text{m}$

Figura 6.17: Confronto tra il campione con spessore 0.51 mm e quello con spessore 0.91 mm

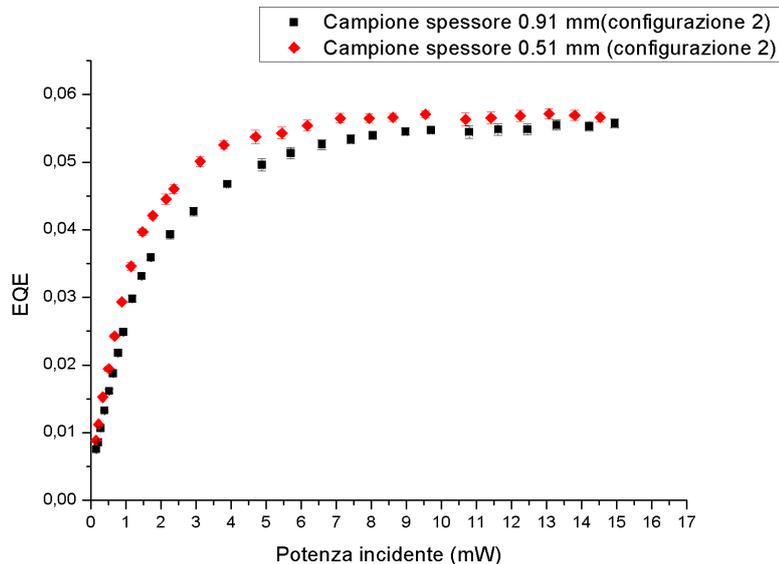
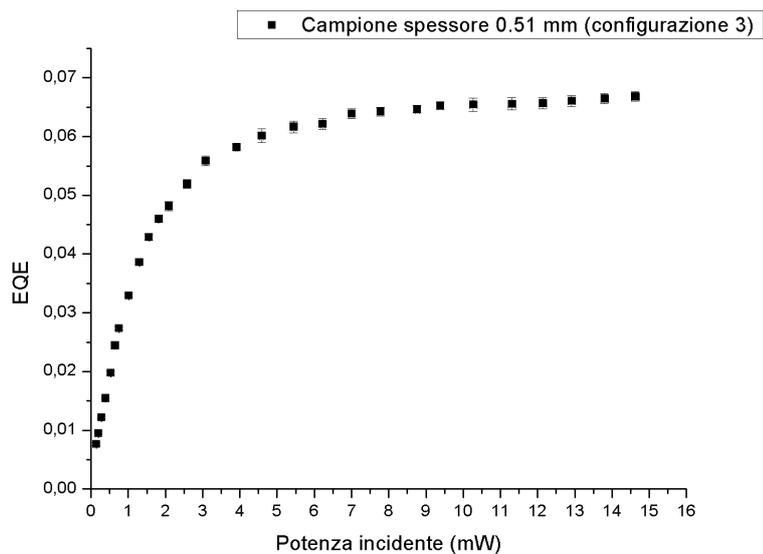


Figura 6.18: EQE massima raggiunta con la radiazione di pompa a 1494 nm



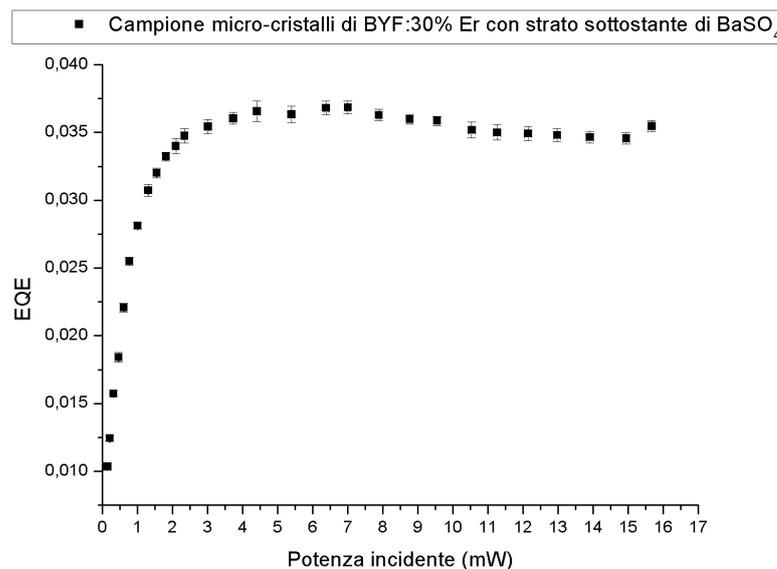
CAPITOLO 6. MISURE DI EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA

In questa configurazione il massimo valore raggiunto di EQE è di 6.7% a una potenza di 14.7 mW.

Laser sintonizzato a 1494 nm con convertitori micro-cristallini

In questa sezione oltre a variare la radiazione di pompa rispetto alle altre misure è stato modificato il metodo di creazione del campione. Il campione utilizzato in questo caso è stato realizzato mediante depositazione su di un cartoncino di un primo strato di BaSO_4 e successivamente di un secondo strato di BYF:30\%Er . I risultati di EQE sono mostrati nella figura 6.19.

Figura 6.19: Misura di EQE del campione di micro-cristalli con sottostante uno strato di BaSO_4 .



Come si può osservare in figura 6.19 i valori di EQE ottenuti sono inferiori ($\sim 50\%$ in meno) a quelli ottenuti per il monocristallo. In letteratura si ritrova per un campione di micro-cristalli di $\text{NaYF}_4:25\%Er$, con una irradianza di $I=100 \text{ mW cm}^{-2}$, una EQE per il dispositivo cella+convertitore di 1.79% da confrontare con il nostro risultato di 1.03% con una $I=103 \text{ mW cm}^{-2}$ [37].

Misure di Fluorescenza dei campioni micro-cristallini

Come descritto nella precedente sezione si osserva un comportamento diverso tra i micro-cristalli e il monocristallo ovvero l'EQE nel dispositivo formato

6.2. EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA ALLA LUNGHEZZA D'ONDA INTORNO A 1.5 μm

dalla cella FISES con i micro-cristalli è inferiore rispetto a quella formata con il monocristallo. Al fine di dare una spiegazione a tale comportamento è stata verificata l'eventuale presenza di meccanismi che inducono una riduzione della fluorescenza intorno a 1 μm , per cui sono stati registrati sia gli andamenti in intensità a diverse potenze incidenti che gli andamenti temporali dei segnali di fluorescenza dei livelli ${}^4S_{\frac{3}{2}}$, ${}^4F_{\frac{9}{2}}$, ${}^4I_{\frac{11}{2}}$, ${}^4I_{\frac{13}{2}}$ dell'erbio per entrambi i campioni monocristallini e micro-cristallini. Per i livelli ${}^4S_{\frac{3}{2}}$ e ${}^4F_{\frac{9}{2}}$ la misura temporale della fluorescenza è ottenuta eccitando a 486 nm con l'utilizzo di un laser a titanio zaffiro impulsato con impulsi di durata 30 ns e rate di ripetizione di 10 Hz duplicato in frequenza tramite un cristallo BBO. L'andamento temporale della fluorescenza del livello ${}^4I_{\frac{11}{2}}$ è stata ottenuta eccitando a 970 nm i campioni tramite l'uscita del laser titanio zaffiro. Infine l'andamento temporale dell'ultimo livello dell'erbio preso in oggetto di studio, è stato ottenuto sfruttando il laser a diodo sintonizzato a 1494 nm, utilizzato anche per le misure di EQE, modulato tramite un chopper con il quale è stato ottenuto un segnale della durata di 100 ms e una frequenza di ripetizione di 5 Hz.

Il fascio, per ogni sistema di pompaggio dei livelli dell'erbio, è stato focalizzato attraverso delle opportune ottiche sui campioni. L'andamento temporale del segnale di fluorescenza è stato rilevato mediante un monocromatore triax320 insieme ad un fototubo per il segnale nel visibile o un rivelatore IR di antimoniuro di indio(InSb) per il segnale nel IR e acquisito tramite un oscilloscopio collegato ad un PC.

In figura 6.20 è possibile vedere lo schema adottato per effettuare queste misure e in figura 6.21 è possibile vedere un esempio di andamento temporale dell'intensità di fluorescenza del livello ${}^4I_{\frac{11}{2}}$ con relativo fit. In tabella sono riportati i valori delle costanti temporali ottenute tramite fit non lineare dell'andamento della fluorescenza.

	${}^4S_{\frac{3}{2}}$	${}^4F_{\frac{9}{2}}$	${}^4I_{\frac{11}{2}}$	${}^4I_{\frac{13}{2}}$
monocristallo	$4.20 \pm 0.05 \mu\text{s}$	$3.06 \pm 0.07 \mu\text{s}$	$10.2 \pm 0.6 \text{ ms}$	$12.69 \pm 0.04 \text{ ms}$
micro-cristalli	$7.41 \pm 0.03 \mu\text{s}$	$1.76 \pm 0.02 \text{ ms}$	$9.8 \pm 0.1 \text{ ms}$	$8.6 \pm 0.1 \text{ ms}$

Tabella 6.1: Costanti temporali ottenute tramite fit

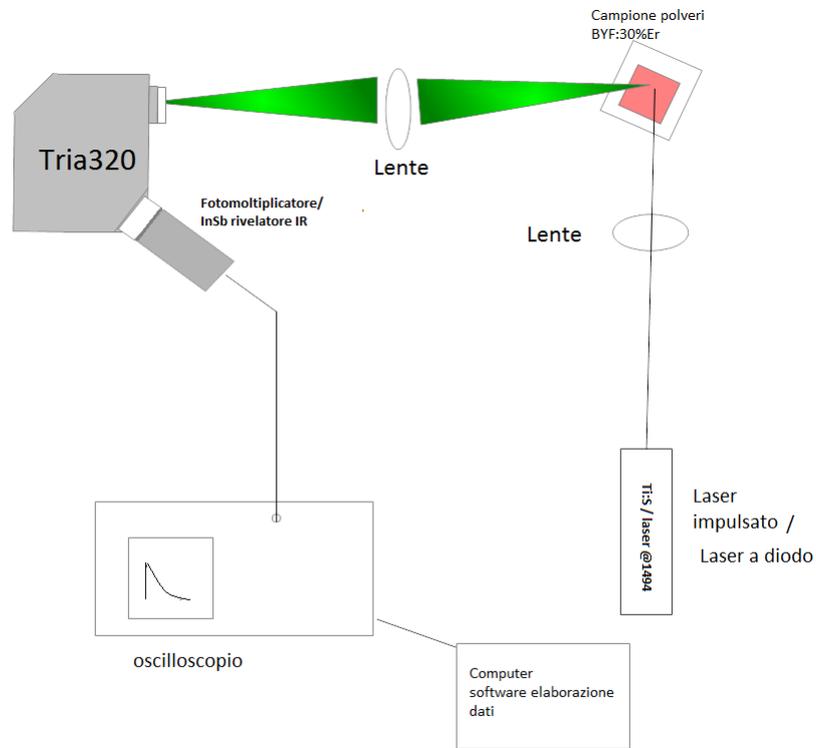
Come si può notare dalla tabella 6.1 la costante temporale del decadimento del segnale per il livello ${}^4I_{\frac{13}{2}}$ nei micro-cristalli è inferiore a quella del monocristallo mentre le costanti temporali dei livelli ${}^4S_{\frac{3}{2}}$ e ${}^4F_{\frac{9}{2}}$ nei micro-cristalli sono superiori in valore a quelle del monocristallo.

Le due tipologie di campioni cristallini e micro-cristallini sono stati inoltre

CAPITOLO 6. MISURE DI EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA

confrontati attraverso misure di intensità della fluorescenza. Quindi, per ogni campione, sono stati registrati cinque spettri di fluorescenza al variare della potenza della pompa in un range che va da 3.6 mW a 20 mW e sono state confrontate le percentuali di fluorescenza dei canali di emissione nel rosso, nel verde e nel NIR. Tali misure di percentuale sono visibili in figura 6.23 per il monocristallo e 6.24 per i micro-cristalli.

Figura 6.20: Schema per la misura dell'andamento temporale della fluorescenza.



6.2. EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA ALLA LUNGHEZZA D'ONDA INTORNO A 1.5 μm

Figura 6.21: Una delle misure effettuate per determinare la costante temporale del livello ${}^4I_{\frac{11}{2}}$.

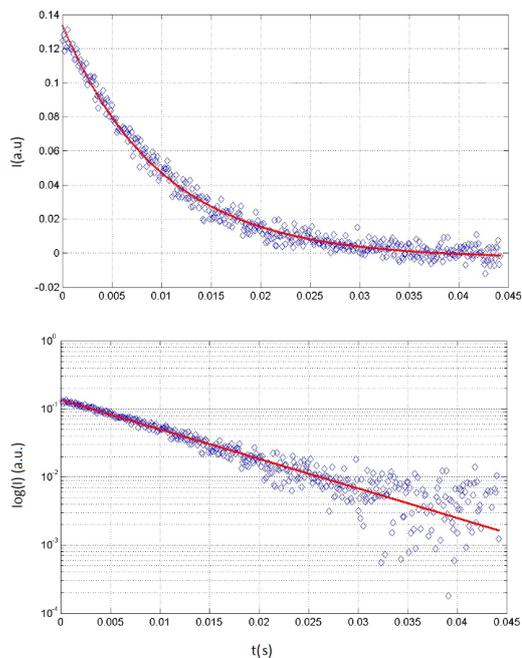
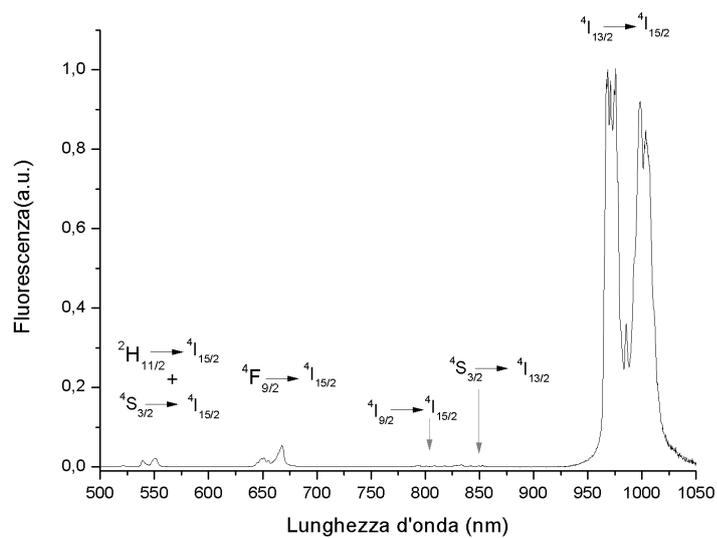


Figura 6.22: fluorescenza del campione di micro-cristalli di BYF:30% Er con uno strato sottostante di BaSO_4 con un potenza del laser di pompa pari a 20 mW



CAPITOLO 6. MISURE DI EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA

Figura 6.23: Percentuali della fluorescenza del campione di monocristallo di BYF:30% Er al variare della potenza incidente del laser.

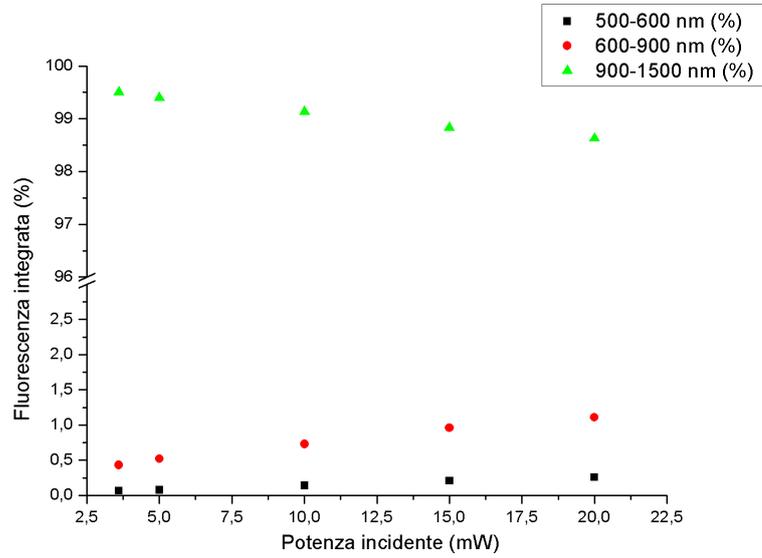
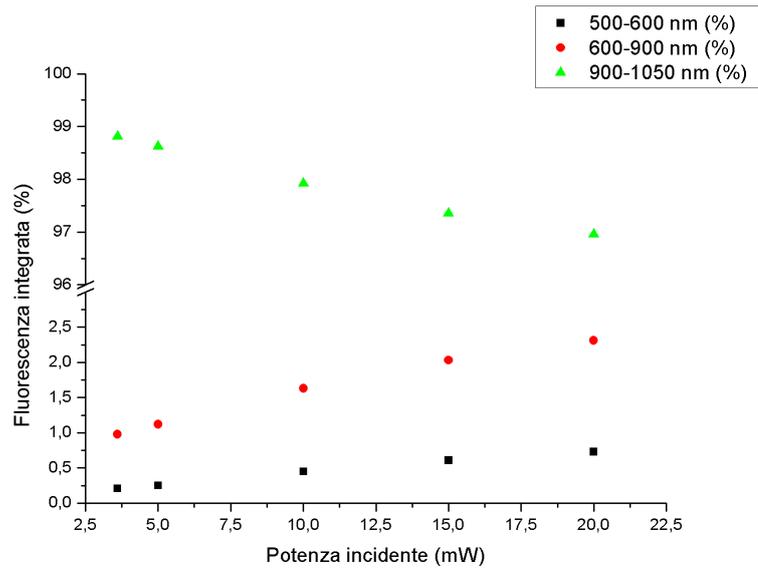


Figura 6.24: Percentuali della fluorescenza del campione di micro-cristalli di BYF:30% Er con uno strato sottostante di BaSO₄ al variare della potenza del laser.



6.2. EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA ALLA LUNGHEZZA D'ONDA INTORNO A $1.5 \mu\text{m}$

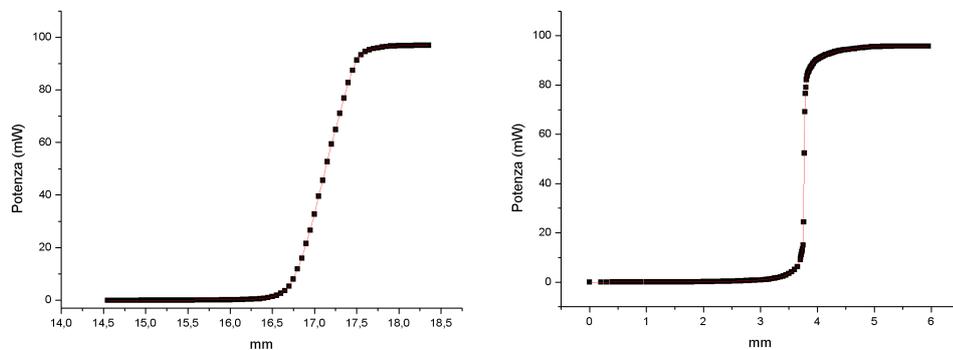
Da questa analisi si deduce che l'andamento temporale della fluorescenza del livello ${}^4I_{11/2}$ non differisce in modo sostanziale nei micro-cristalli rispetto al monocristallo. Al contrario i valori delle altre costanti tempo sono diversi; in particolare il valore per il livello ${}^4F_{9/2}$ è molto maggiore nei micro-cristalli. Questo risultato è in accordo con la più alta percentuale di fluorescenza nel rosso dei campioni micro-cristallini dedotta dalle misure di confronto precedentemente descritte. Questo andamento potrebbe essere spiegato con un aumento della probabilità del processo UC2 (come schematizzato in figura 4.5) che comporterebbe una diminuzione del segnale a $1 \mu\text{m}$. Inoltre, essendo le polveri biancastre, la diminuzione dell'efficienza del campione micro-cristallino potrebbe essere dovuta anche alla maggiore riflettività del laser di eccitazione con conseguente minore energia trasferita e quindi una minore energia convertita a $1 \mu\text{m}$.

6.3 Misura della dimensione del fascio laser

Una misura importante per poi poter quantificare l'irradianza che viene concentrata sul nostro dispositivo è la misura della dimensione dello spot del laser e quindi la conseguente misura dell'area di irraggiamento.

Questa misura avviene tramite la tecnica di knife edge che consiste nel praticare un taglio del fascio mediante una lama lungo una delle due direzioni ortogonali alla propagazione del fascio e misurare la potenza trasmessa con un rivelatore dietro essa per diverse posizioni della lama stessa. Dall'andamento del segnale misurato dal rivelatore è possibile trarre una stima della dimensione del fascio. Il criterio adottato per tale stima è stato quello del 10%-90% ovvero sono stati considerati i punti corrispondenti a questi due valori in percentuale del segnale massimo. Per quanto riguarda il laser a diodo sintonizzato a 444 nm è stato utilizzato un power meter e ottenuti i profili che sono in mostra in figura 6.25. Gli spot che prendiamo in considerazione hanno un'area approssimativamente ellittica e che quindi calcoleremo come $A_{spot} = \pi \cdot a \cdot b$.

Figura 6.25: Profili della dimensione dell'asse lungo gli assi x e y



Invece per le misure dello spot intorno a $1.5 \mu\text{m}$ è stato utilizzato un fotodiiodo InGaAs il quale restituiva un valore in tensione proporzionale alla potenza che si andava a tagliare con la lamina.

In tabella sono riportate le dimensioni degli assi dell'ellisse e dell'area dello spot.

6.4. CONCENTRAZIONE DEI SOLI

Lunghezza d'onda(nm)	a (mm)	b (mm)	A(cm ²)
444	0.34±0.01	0.08±0.01	(0.09 ± 0.01) · 10 ⁻²
1558	0.33±0.01	0.18±0.01	(0.19 ± 0.01) · 10 ⁻²
1485	0.23±0.01	0.30±0.01	(0.22 ± 0.01) · 10 ⁻²
1494	0.13±0.01	0.34±0.01	(0.14 ± 0.01) · 10 ⁻²

6.4 Concentrazione dei Soli

Un parametro importante per la tecnologia a concentratori è appunto quantificare quanti soli concentrati si inviano sul proprio sistema. Nei dispositivi che sono stati oggetto di studio possiamo identificare un fattore di concentrazione basato sul rapporto tra assorbimento totale, da parte del cristallo, dei fotoni della radiazione solare dello spettro AM1.5 e l'assorbimento dei fotoni della radiazione del laser di pompa sempre da parte del cristallo. In conclusione possiamo definire il fattore di concentrazione C nel seguente modo:

$$C = \frac{\int \alpha(\lambda)T_{cell}(\lambda)\Phi_{laser}(\lambda)d\lambda}{\int \alpha(\lambda)T_{cell}(\lambda)\Phi_{AM1.5}(\lambda)d\lambda}$$

dove $T_{cell}(\lambda)$ è la trasmittanza della cella FISES, $\alpha(\lambda)$ è il coefficiente di assorbimento, $\Phi_{AM1.5}(\lambda)$ è il flusso di fotoni dello spettro AM1.5 e $\Phi_{laser}(\lambda)$ è il flusso del laser che può essere schematizzato come:

$$\Phi_{laser}(\lambda) = \frac{\lambda}{hc}I(\lambda)\delta(\lambda - \lambda_0)$$

in cui λ_0 è la nostra lunghezza d'onda di pompaggio. Quindi otteniamo i seguenti valori di concentrazione dei soli espressi per una potenza incidente di 1 mW per le varie lunghezze d'onda. Nel caso della cella solare STM il fattore di concentrazione può essere espresso, facilmente, trascurando la trasmittanza della cella in quanto il cristallo convertitore è posto sul fronte.

CAPITOLO 6. MISURE DI EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA

Lunghezza d'onda nm	I ($P_{inc}=1$ mW) mW cm ⁻²	C
444	1110	3954 (1.25%Pr-6%Yb) 1262 (1.25%Pr)
1558	530	0.81 (30%Er)
1485	460	2.6 (30%Er)
1494	710	9.2 (30%Er)

In considerazione di questo nuovo fattore nella tabella sottostante riportiamo i valori di concentrazione in cui si è ottenuto il massimo di EQE alle differenti lunghezze d'onda di pompaggio utilizzate per il fenomeno dell'Up-conversion.

	1485(nm)	1494(nm)	1558(nm)
C	21	135	14.6
%	6.0 ¹	6.7 ¹	5.1 ²

Da questa tabella è possibile vedere come il miglior risultato in efficienza si sia ottenuto con la radiazione a 1494 nm concentrando 135 soli sul dispositivo. Con un fattore di concentrazione pari a C=1 il miglior risultato si ottiene con la radiazione di pompa 1485 nm con una efficienza uguale a 1.68%. Un miglioramento di questo risultato potrebbe essere quello di poter porre, in una nuova configurazione, tra la cella FISES e il campione cristallino il liquido di matching.

¹misura effettuata in configurazione 3

²misura effettuata in configurazione 1

Capitolo 7

Conclusione

In questa tesi ci si è posti l'obiettivo di studiare i fenomeni di conversione della radiazione solare tramite fluoruri drogati con ioni di terre rare per cercare di aumentare l'efficienza delle celle fotovoltaiche al silicio.

Per ottenere ciò sono stati studiati tre fenomeni di conversione con diversi ioni di terre rare.

Abbiamo visto come poter convertire della radiazione intorno a 444 nm in radiazione intorno a 1 μm sfruttando il fenomeno della Downconversion. Questo fenomeno di trasferimento energetico in questo caso tra due ioni di specie diversa di terre rare, ovvero la coppia Pr-Yb, è stato esaminato per due diverse coppie di concentrazioni a nostra disposizione. La coppia che ha presentato il maggior trasferimento è stata BYF:6% Yb-1.25%Pr ed è stata oggetto di studio per ricercare una migliore efficienza della cella fotovoltaica. I risultati ottenuti con questa tipologia di conversione di radiazione non sono andati oltre l'efficienza della sola cella alla lunghezza d'onda di 444 nm. Studi futuri su questa tipologia di conversione potrebbero essere effettuati con diverse concentrazioni di droganti. Tuttavia uno studio recente sul trasferimento energetico tra la coppia Pr-Yb [38] mostra come uno dei due canali di trasferimento sia molto meno efficiente dell'altro comportando una drastica riduzione dell'efficienza complessiva della Downconversion.

Siamo, inoltre, andati ad indagare il fenomeno di conversione della radiazione a 444 nm tramite il fenomeno chiamato Downshift. Anche in questo caso sono state effettuate delle misure spettroscopiche per individuare i campioni con il maggiore trasferimento della radiazione di pompa. Come nel caso precedente si è andati alla ricerca dell'ottimizzazione del dispositivo cella con convertitore andando a misurare l'EQE con campioni di vario spessore. Dalle misure effettuate sulla cella fotovoltaica si deduce che i campioni utilizzati non sono in grado di convertire efficacemente la radiazione incidente tanto da avere un miglioramento complessivo dell'efficienza del dispositivo.

Con la seconda cella a nostra disposizione (cella FISES) è stato possibile effettuare delle misure in cui il cristallo convertitore viene posto dietro la cella in modo da non alterare la conversione della radiazione incidente sul fronte. Con questa disposizione si è andati a misurare l'aumento di efficienza quantica esterna del dispositivo grazie alla conversione della radiazione non assorbita dalla cella intorno a $1.5\ \mu\text{m}$ in una intorno a $1\ \mu\text{m}$. Sono stati utilizzati vari campioni cristallini di BYF:30% Er a tre diverse lunghezze d'onda di pompaggio in cui si è andati a lavorare sempre più vicini al massimo assorbimento dello ione Er andando così a ridurre lo spessore ottimale. Il massimo di efficienza quantica esterna si è ottenuto per un campione spesso $0.51\ \text{mm}$ che si è dimostrato in grado di convertire la radiazione a $1494\ \text{nm}$ con una efficienza del 6.7% con un fattore di concentrazione della radiazione pari a 135. Mentre con un fattore di concentrazione pari a $C=1$ il campione spesso $0.91\ \text{mm}$, con la radiazione di pompa uguale a $1485\ \text{nm}$, ha mostrato l'EQE più alta uguale a 1.68% .

Inoltre in questo lavoro di tesi si è iniziato a indagare il comportamento del convertitore BYF:30% Er in forma micro-cristallina. In prima istanza si è visto l'andamento dell'EQE dei micro-cristalli mischiati a diverse percentuali di polveri di BaSO_4 . Successivamente si è andati a misurare l'EQE per un campione avente uno strato inferiore di BaSO_4 e uno superiore di micro-cristalli. In questa configurazione è stato ottenuto il valore massimo di EQE per i micro-cristalli che è risultato inferiore a quello del monocristallo. L'analisi spettroscopica sui micro-cristalli ha mostrato un comportamento diverso rispetto al mono-cristallo, quindi saranno necessarie ulteriori indagini per ottimizzare la conversione della radiazione, ad esempio variando la concentrazione dello ione drogante Er o la granulometria delle polveri.

Il migliore risultato di EQE raggiunto in questo lavoro con una irradianza incidente di $I=100\ \text{mW cm}^{-2}$ è comparabile con i risultati riportati in letteratura. Nello specifico il dato presente in letteratura che rappresenta la migliore EQE ottenuta fin ora, è 1.79% con una irradianza di $I=100\ \text{mW cm}^{-2}$ che è confrontabile con il nostro risultato migliore di EQE, ottenuto sul campione monocristallino, che è pari a 1.31% con la stessa irradianza incidente alla lunghezza d'onda di $1485\ \text{nm}$. In futuro si prospetta di poter superare questo dato utilizzando una nuova configurazione che possa implementare l'utilizzo dell'olio di matching tra il campione cristallino e la cella fotovoltaica. Lo step successivo sarà quello di completare l'analisi fin ora effettuata mediante l'uso di un simulatore solare per poter avere una informazione sul guadagno effettivo in densità di corrente erogata.

Possono essere intrapresi in futuro anche studi che coinvolgano altri ioni delle terre rare con diverse concentrazioni o coppie diverse per andare alla ricerca di nuovi convertitori che coinvolgano zone dello spettro solare non sfruttate

dalle celle solari al silicio.

CAPITOLO 7. CONCLUSIONE

Bibliografia

- [1] *Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass*,
<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5>
- [2] *B.S. Richards, Enhancing the performance of silicon solar cell via the applicatin of passive luminescence, Solar Energy Meterials & Solar Cells 90, 2329-2337 (2006).*
- [3] *Becquerel A. E., Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires 9, 561–567 (1839).*
- [4] *Adams W. G., Day R. E., Proceeding of the Royal Society of London 25, 113–117 (1876).*
- [5] *Fritts C. E., American Journal of Science 26, 465 (1883).*
- [6] *Einstein A., Annalen der Physik 322(10), 891–921 (1905).*
- [7] *Millikan R. A., Phys. Rev. 7, 355–388 Mar (1916).*
- [8] *Czochralski J., Zeitschrift für physikalische Chemie 92, 219–221 (1918).*
- [9] *Ohl R., 5 (1941). US Patent N.2443541.*
- [10] *American Physical Society, 18 4 (2009).*
- [11] *The Physics of Solar Cells, Imperial College Press (2003).*
- [12] *The Physics of Solar Cells from Priciples to new Concepts , Peter Würfel (2005).*
- [13] *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the Gold Book). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).*
- [14] *Semiconductor Devices basic principles, Singh J., Jonh Willey & Sons, Inc (2001).*

BIBLIOGRAFIA

- [15] Shockley W. and Queisser H. J., *Journal of Applied Physics* 32(3), 510–519 (1961).
- [16] Kirchoff G, *Ann. Physics, Lpz.* 19 275 (1860).
- [17] Henry C. H., *Journal of Applied Physics* 51(8), 4494 (1980).
- [18] Trupke T., Green M. A. and Würfel P., *Journal of Applied Physics* 92(7), 4117–4122 (2002).
- [19] Trupke T., Green M. A. and Würfel P., *Journal of Applied Physics* 92(7), 1668–1674 (2002).
- [20] G. Grosso, G. Pastori Parravicini, *Solid State Physics, Academic press* (2003).
- [21] Guilbert L. H., Gesland J. Y., Bulou A. and Retoux R., *Structure and Raman spectroscopy of Czochralski-grown barium yttrium and barium ytterbium fluorides crystals. Materials Research Bulletin* 28 (1993).
- [22] Kaminskii A., *Laser crystal, Springer Series in Optical Science, Vol. 14, Springer Verlag Berlin* (1990).
- [23] B.S. Richards, *Luminiscent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion, Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, 1189–1207 (2006).
- [24] Stefan R. Luthi Markus Pollnau, and Hans U. Gudel, Markus P. Hehlen, *Near-infrared to visible upconversion in Er^{3+} -doped $Cs_3Lu_2Cl_9$, $Cs_3Lu_2Br_9$, and $Cs_3Y_2I_9$ excited at 1.54 μm , Physical Review B* 60, 1 162–178 (1999).
- [25] A. Bocolini, R. Faoro, E. Favilla, S. Veronesi and M. Tonelli, *BaY₂F₈ doped with Er^{3+} : An upconverter material for photovoltaic application, Journal of Applied Physics*, 6 114 (2013)
- [26] S. Hufner. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds. Academic Press, 1978*
- [27] Judd, B. R. *Operator techniques in atomic spectroscopy. McGraw-Hill advanced physics monograph series. McGraw-Hill, (1963).*
- [28] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths, Applied Optics*, 2 7 (1963).

BIBLIOGRAFIA

- [29] *Freeman, A. J. and Watson, R. E. Phys. Rev. 127(6), 2058–2075 Sep (1962).*
- [30] *Tinkham, M. Group theory and quantum mechanics. Dover books on chemistry. Dover Publications, (2003).*
- [31] *H.A.Bethe, Splitting of terms in crystals, Ann. Physik 3, 133 (1929)*
- [32] *Auzel, F. Chemical Reviews 104, 139–174 (2004).*
- [33] *Th.Förster, Ann.Phys, 2(1948)55.*
- [34] *D.L.Dexter, J.Chem.Phys, 21(1953)836.*
- [35] *F. Cornacchia, A.Toncelli, M.Tonelli, 2 μ m lasers with fluoride crystals: Research and development, Progress in Quantum Electronics 33 61–109 (2009).*
- [36] *A. Shalav, B.S. Richards, M.A. Green, Luminiscent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conveersion, Solar Energy Meterials & Solar Cells, 91 829-842 (2007)*
- [37] *Upconverter Silicon Solar Cell Devices for Efficient Utilization of Sub-Band-Gap Photons Under Concentrated Solar Radiation, Stefan Fischer, Aruna Ivaturi, Benjamin Fröhlich, Marc Rüdiger, Armin Richter1, Karl W. Krämer, Bryce S. Richards, Jan Christoph Goldschmidt, IEEE Journal of Photovoltaics, 4 (1) (2014)*
- [38] *Two-step quantum cutting efficiency in Pr^{3+} - Yb^{3+} codoped KY_3F_{10} , D. Serrano, A. Braud, J. L. Doualan, W. Bolanos, R. Moncorgé, and P. Camy, Phys. Rev. B, 88 (20) (2013).*

BIBLIOGRAFIA

Ringraziamenti

Dopo una tesi incentrata su cristalli e celle fotovoltaiche è arrivato il momento di ringraziare, per questa fantastica possibilità che mi è stata concessa, tutte le persone che mi hanno supportato in questo cammino.

Desidero prima di tutto ringraziare il prof. Mauro Tonelli che mi ha dato la possibilità di partecipare a questa esperienza in cui ho davvero imparato molto.

Elena Favilla merita una attenzione particolare perché mi ha seguito giorno per giorno in questo lavoro (soprattutto quando è stato necessario effettuare le misure al completo buio) in tutti i suoi aspetti e problemi e che ha saputo in molte occasioni illuminarmi con spiegazioni chiare e concise.

Un Grazie va a tutto il gruppo di ricerca dei laboratori Di Lieto-Tonelli, persone fantastiche sempre disponibili ad ogni delucidazione e a risolvere anche i più stupidi dei problemi. Li cito uno per uno perché sono stati davvero sempre gentili e cordiali: prof. Veronesi, Danila, prof. Di Lieto e i tre dottorandi Giacomo, Azzurra e Alberto.

Ringrazio sentitamente anche Ilaria, per la sua pazienza e bravura nel preparare i campioni utilizzati in questa tesi, e Alessandro ,che non solo è stato di supporto tecnico ma molte volte indispensabile per entrare in laboratorio. Per i ringraziamenti speciali inizio con la mia famiglia che mi è stata vicina in ogni momento bello o brutto accompagnandomi in questa avventura fin dal primo giorno di università. Non so come ringraziare la mia ragazza che ha saputo sopportarmi in modo egreggio (sottolinerei) anche nei momenti in cui sono stato più teso. GRAZIE!!!!

Infine, ma non per importanza, ho desiderio di ringraziare tutti gli amici perché con affetto, simpatia e divertimento non mi hanno fatto mai sentire solo o triste.