



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dell'Energia Elettrica

Nanotubi di carbonio macroscopicamente allineati come
emettitori iperbolici per conversioni fotovoltaiche efficienti

Relatore: Prof. Antonio Daniele Capobianco

Correlatore: Prof. Domenico de Ceglia

Laureando: Giorgio Bassan

Matricola: 2027446

ANNO ACCADEMICO 2021-2022

Alla mia famiglia
Alla mia ragazza Sara

Indice

Capitolo 1 Introduzione e motivazione	1
1.1 Energie rinnovabili	2
1.2 Limiti delle celle solari fotovoltaiche.....	5
1.3 Soluzioni per il limite di Shockley-Queisser.....	6
Bibliografia.....	10
Capitolo 2 Tecnologia fotovoltaica.....	12
2.1 Radiazione solare	12
2.1.1 Energia solare	12
2.1.2 Massa d'aria	12
2.2 Nozioni di base sui semiconduttori e giunzione pn.....	14
2.2.1 Descrizione	14
2.2.2 Polarizzazione diretta e inversa	18
2.2.3 Caratteristica della giunzione pn	21
2.3 Funzionamento	23
2.3.1 Introduzione.....	23
2.3.2 Vantaggi dell'utilizzo di celle fotovoltaiche.....	23
2.3.3 Effetto fotovoltaico	24
2.3.4 Principio di funzionamento della cella fotovoltaica	24
2.3.5 Generazione di portatori di carica per assorbimento di fotoni	25
2.3.6 Separazione di portatori di carica fotogenerati.....	26
2.3.7 Estrazione di portatori di carica fotogenerati	27
2.3.8 Circuito equivalente della cella solare.....	27
2.3.9 Caratteristica VI di un dispositivo fotovoltaico	29
2.4 Parametri fondamentali e metodi di caratterizzazione elettrica	30
2.4.1 Corrente di corto circuito	30
2.4.2 Tensione a circuito aperto	30
2.4.3 Fattore di riempimento	31
2.4.4 Potenza massima	32
2.4.5 Efficienza di conversione di potenza.....	33
2.5 Tre generazioni di celle solari	33
2.5.1 Introduzione.....	33
2.5.2 Prima generazione	35

2.5.3 Seconda generazione	36
2.6 Limiti di efficienza delle celle solare	38
2.6.1 Meccanismi di perdita di efficienza	38
2.6.2 Limite di efficienza Shockley-Queisser	40
2.6.3 Concetti innovativi di terza generazione	42
Bibliografia	43
Capitolo 3 Manipolazione fotonica per elevate efficienze	46
3.1 Cristalli fotonici.....	46
3.1.1 Perché i cristalli fotonici?	46
3.1.2 Descrizione	46
3.1.3 Cristalli fotonici in natura.....	47
3.1.4 Storia.....	49
3.1.5 Origine del bandgap fotonico	50
3.2 Metamateriali.....	54
3.2.1 Introduzione ai metamateriali.....	54
3.2.2 Classificazione dei metamateriali	55
3.2.3 Fabbricazione dei metamateriali	61
3.3 Materiali ad emissione super Planckiana	62
3.3.1 Introduzione.....	62
3.3.2 Elettrodinamica classica	66
3.3.3 Elettrodinamica quantistica	70
Bibliografia.....	73
Capitolo 4 Nanotubi di carbonio	78
4.1 Il carbonio	78
4.1.1 Allotropi del carbonio	79
4.2 Storia.....	80
4.3 Proprietà elettroniche	84
4.3.1 Struttura dei CNT	84
4.3.2 Dispersione elettronica	88
4.4 Proprietà termiche	90
4.4.1 Calore specifico	90

4.4.2	Conducibilità termica	91
4.5	Proprietà meccaniche	93
4.5.1	Proprietà elastiche	94
4.5.2	Forza	96
4.5.3	Trazione	97
4.6	Proprietà ottiche	98
4.6.1	Assorbimento ed emissione	98
4.6.2	Funzione dielettrica	99
	Bibliografia.....	102

Capitolo 5 Simulazioni numeriche.....105

5.1	Introduzione	105
5.1.1	Risoluzione delle equazioni di Maxwell.....	105
5.1.2	Metodo degli elementi finiti	107
5.1.3	Metodo delle differenze finite nel dominio del tempo	108
5.1.4	Confronto tra metodo FEM e metodo FDTD	110
5.1.5	Software di simulazione	111
5.2	Simulazioni	112
5.2.1	Geometria	112
5.2.2	Materiali	114
5.2.3	Condizioni al contorno	115
5.2.4	Maglie	117
5.2.5	Parametri fisici	119
5.2.5.1	Potenza di ingresso	119
5.2.5.2	Equazione delle onde elettromagnetiche	119
5.2.6	Risultati	121
	Bibliografia.....	125

Conclusioni126

Capitolo 1 Introduzione e motivazione

1.1 Energie rinnovabili

Il 21° secolo presenterà numerose sfide per la nostra specie. Forse la prima tra queste sarà soddisfare la crescente domanda di energia di una popolazione che globalmente si sta espandendo sia in termini di dimensioni sia in termini di sviluppo tecnologico. Si prevede che la popolazione mondiale supererà i 9,5 miliardi entro il 2050 [1]. Si prevede inoltre che anche il consumo di energia pro capite aumenterà, poiché la popolazione di economie emergenti, come Cina e India, cominceranno ad adottare standard di vita migliori. Attualmente la stragrande maggioranza della nostra energia proviene dalla combustione di combustibili fossili, che emettono gas serra come la CO₂. Se vogliamo continuare ad aumentare il nostro consumo energetico, mantenendo l'aumento della temperatura globale al di sotto dell'obiettivo di 2 °C fissato dalla comunità internazionale, è chiaro che saranno necessarie fonti energetiche alternative, di cui il fotovoltaico rappresenta una delle più promettenti. Questa tesi si concentrerà su un nuovo innovativo concetto per il fotovoltaico, che ha il potenziale di aumentare significativamente l'efficienza di conversione rispetto alle tecnologie attuali.

Il consumo totale di energia sfruttato dall'uomo nel 2021 è stato di circa 163000 TWh, di cui 25000 TWh (circa il 15%) derivano dalla produzione di elettricità [2].

Attualmente, le fonti energetiche rinnovabili e altre fonti energetiche alternative sono responsabili di una minoranza della generazione elettrica: nel 2021, i combustibili fossili (carbone, petrolio e gas naturale) hanno costituito il 66,7% della generazione elettrica, con i successivi due maggiori contributori, l'idroelettrico (16,4%) e il nucleare (10,6%). Altre fonti di energia rinnovabile (principalmente geotermica, eolica e solare) hanno rappresentato il restante 6,3% della generazione.

Il World Energy Council prevede che la produzione di elettricità aumenterà di 47900-53600 TWh entro il 2050 [3], con un aumento del 101-125% rispetto ai valori del

2021. Mentre i paesi lottano per soddisfare l'aumento della domanda riducendo le emissioni di gas serra, le fonti energetiche rinnovabili giocheranno un ruolo sempre più importante nella generazione elettrica.

Sebbene attualmente la maggior parte dell'energia rinnovabile sia fornita dall'energia idroelettrica, si prevede che la maggior parte della crescita delle energie rinnovabili nel breve e medio termine provverrà da fonti eoliche e solari [4]. L'intera capacità installata del fotovoltaico (o celle solari; i due termini saranno usati in modo intercambiabile in questa tesi) è cresciuta a un ritmo notevole di circa il 30% all'anno nell'ultimo decennio [5]. Questo è stato determinato dalle significative riduzioni dei prezzi, ottenute grazie all'entrata in gioco l'economia di scala e di tecniche di produzione migliori.

Un'importante pietra miliare nell'introduzione di una fonte di energia rinnovabile è il raggiungimento della “grid parity”: il punto in cui essa fornisce elettricità a un costo livellato (ovvero mediato sulla durata del dispositivo) inferiore a quello dell'acquisto di elettricità dalla rete. Determinare se la grid parity è stata raggiunta è spesso difficile, poiché la definizione di “grid parity” può variare non solo da località a località, ma anche di ora in ora poiché i prezzi dell'elettricità aumentano e diminuiscono con la domanda. Tuttavia, si stima che in molti paesi sia già stata raggiunta la grid parity per il fotovoltaico [6] e, poiché i costi continuano a diminuire, ciò diventerà vero in un numero sempre maggiore di regioni del mondo. È opinione diffusa che il raggiungimento e il superamento della grid parity sia un prerequisito cruciale affinché qualsiasi fonte di energia alternativa possa vedere un'adozione diffusa.

Un limite fondamentale per l'energia eolica e solare è che sono intrinsecamente fonti di elettricità intermittenti: in qualsiasi luogo, il vento non soffia sempre e il sole non splende sempre. Ancora più importante, questa variazione può verificarsi su scala temporale di minuti, rendendo più difficile per gli operatori di rete rispondere di conseguenza. Nel caso in cui l'energia eolica e solare rappresentino solo una piccola frazione dell'energia elettrica immessa nella rete elettrica, questo non è un problema significativo: la rete è già progettata per gestire piccole variazioni nella potenza

generata (ad esempio per il cambio della domanda o quando altri generatori si spengono o accendono). Tuttavia, con l'aumento dell'elettricità fornita da eolico e solare, mantenere una fornitura di elettricità costante e affidabile diventa più difficile.

Esistono varie strategie di mitigazione per questo problema. Ad esempio, la dispersione dei dispositivi di generazione su un'ampia area può consentire di attenuare, in una certa misura, le variazioni locali del vento e della luce solare disponibili. Sulla scala temporale dei giorni, le previsioni meteorologiche possono essere utili per prevedere quanta luce solare o vento è probabile che un'area riceva e (in modo cruciale) quanto possano essere variabili queste quantità. Anche l'eolico e il solare si completano a vicenda in una certa misura, in quanto i sistemi ad alta pressione tendono a portare cieli sereni e vento debole, mentre i sistemi a bassa pressione portano cieli nuvolosi e venti forti. In definitiva, però, in una rete fortemente eolica e solare ci sarebbero sempre alcune variazioni nella generazione che non potrebbero essere eliminate o previste. Di conseguenza la capacità di riserva della rete (la quantità di energia che può essere distribuita rapidamente in caso di carenza di generazione) dovrebbe probabilmente essere aumentata rispetto al suo valore attuale. Attualmente questa funzione è svolta principalmente da generatori idroelettrici e centrali a gas naturale, che sono in grado di aumentare la propria produzione in un arco temporale di minuti, e in alcuni casi di secondi.

Una soluzione più desiderabile al problema dell'intermittenza sarebbe l'accumulo di energia su larga scala. Se l'elettricità generata potesse essere immagazzinata in modo efficiente ed economico, e su una scala sufficientemente ampia, allora sarebbe semplice affrontare i cali intermittenti della generazione distribuendo l'energia che era stata precedentemente immagazzinata quando è presente un surplus di generazione. In questo momento l'unica implementazione esistente su larga scala di accumulo di energia è l'energia idroelettrica, in cui l'acqua viene pompata da un serbatoio a bassa quota a un serbatoio ad alta quota, immagazzinando energia sotto forma di energia potenziale gravitazionale. Nel 2021 la capacità totale installata di energia idroelettrica era di oltre 1370 GW, costituendo oltre il 99% di tutta la capacità di accumulo attiva

nel mondo [7]. Lo svantaggio principale dell'accumulo idroelettrico è che è adatto solo per determinati luoghi che hanno dislivelli adeguati e area disponibile. Altri metodi di accumulo di energia attualmente che si stanno studiando includono aria compressa, batterie e volani. Man mano che queste tecnologie migliorano e diminuiscono i costi, saranno implementate sempre più ampiamente, aumentando la percentuale di energia che può essere fornita alla rete da fonti intermittenti pur mantenendo la necessaria affidabilità.

Le fonti di energia rinnovabile stanno già crescendo rapidamente e si prevede che, man mano che i problemi di costi e intermittenza saranno attenuati, la crescita accelererà solo in futuro. Indipendentemente dall'esatta percentuale di elettricità che verrà eventualmente fornita da fonti rinnovabili, è chiaro che l'eolico e il solare hanno un ruolo importante nel futuro della nostra fornitura di elettricità. La ricerca di base su queste tecnologie sarà quindi di grande valore per la nostra società.

Questo lavoro si occupa esclusivamente di energia solare, in particolare di tecnologia fotovoltaica. In questa tesi, le celle solari verranno esaminate da una prospettiva ottica, nello specifico verranno esaminate le loro capacità di raccolta della luce incorporando cristalli fotonici nel loro design. L'obiettivo finale è progettare celle solari più economiche ed efficienti, contribuendo così ad accelerare la loro adozione.

La Figura 1.1 mostra un grafico della progressione nel tempo dei record di efficienza per un'ampia varietà di celle solari. Due delle più notevoli recenti tendenze sono la rapida crescita di efficienza sia per le celle solari a perovskite che per le celle a quantum dots. Si noti che le efficienze citate nella Figura 1.1 (e nella maggior parte di questo lavoro) sono riferite alle migliori celle solari testate in laboratorio. Queste celle hanno in genere un'area piuttosto piccola (spesso solo pochi centimetri quadrati) e non riflettono necessariamente le prestazioni di un modulo di dimensioni standard dello stesso tipo, che generalmente avrà un'efficienza inferiore. Un'altra importante considerazione è che queste celle sono spesso create utilizzando tecniche e tecnologie che non potrebbero essere implementate in modo conveniente in un processo

produttivo commerciale. Ciò significa che i guadagni di efficienza osservati in questi tipi di celle non si tradurranno necessariamente in guadagni di efficienza per i corrispondenti moduli commerciali (con dovute eccezioni). Infine, è importante notare che questo grafico non è completo: fornisce le efficienze per celle che sono state certificate da laboratori di prova indipendenti, ma in molti casi si possono trovare in letteratura esempi di celle con efficienze più elevate.

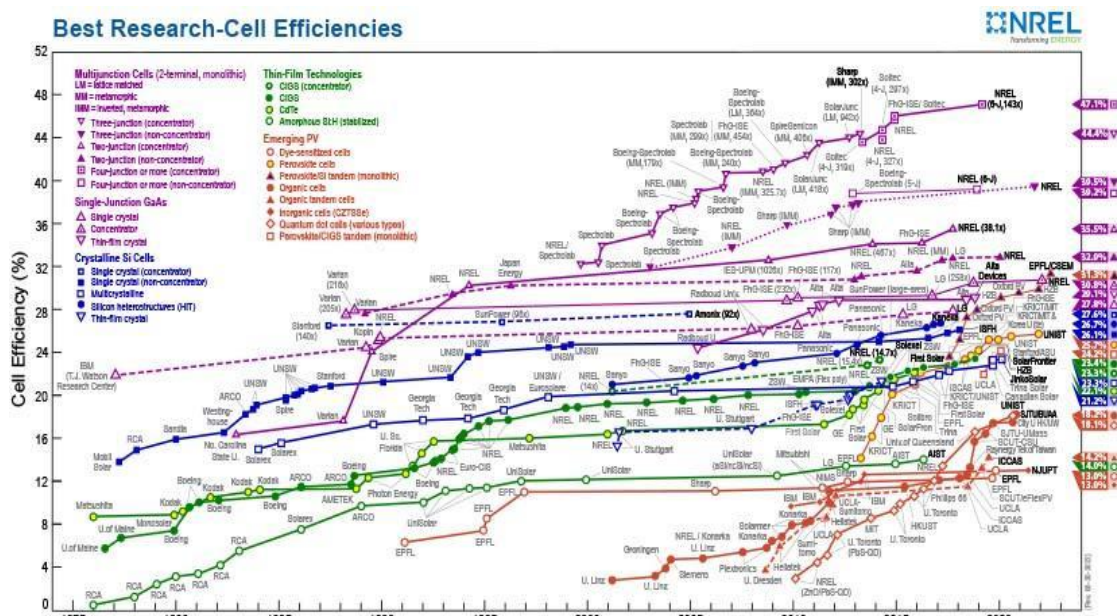


Figura 1.1: Andamento nel tempo dei record di efficienza di celle solari, per tipo di cella solare. Per gentile concessione del National Renewable Energy Laboratory.

1.2 Limiti delle celle solari fotovoltaiche

Come già visto sopra le celle solari non sono efficienti al 100%. Diversi meccanismi di perdita esistono e diminuiscono l'energia disponibile per l'estrazione. Se un fotone in arrivo ha meno energia del legame che lega gli elettroni nella banda di valenza del materiale, non ci saranno elettroni eccitati. Pertanto, il fotone non viene assorbito. Il materiale semiconduttore è effettivamente trasparente per i fotoni che hanno energia inferiore alla banda di valenza. Ciò significa che ampia parte dello spettro solare non

può essere utilizzata per la produzione di energia. Al contrario, se il fotone ha un'energia superiore al gap di banda del materiale, l'energia cinetica in eccesso viene persa nelle collisioni con il reticolo cristallino.

Le perdite di energia nelle celle solari fotovoltaiche sono attribuite a perdite di termalizzazione, perdita di giunzione, perdita di contatto e perdita di ricombinazione. La ricombinazione è il processo in cui un elettrone eccitato cade nella banda di valenza. Questo tipo di perdita può essere suddiviso in ricombinazione radiativa e ricombinazione non radiativa. La ricombinazione radiativa è la ricombinazione da banda a banda in cui l'elettrone rilascia energia sotto forma di fotoni. Questo processo è inevitabile; i fotoni emessi possono essere riassorbiti. La ricombinazione non radiativa è un processo in cui un elettrone rilascia energia sotto forma di calore in una collisione con il reticolo cristallino. Nelle celle solari a giunzione singola impostate su una specifica lunghezza d'onda, queste perdite sono ridotte al minimo [8].

Il limite di Shockley-Queisser è uno dei modelli per il calcolo dell'efficienza teorica delle celle solari. Il limite di Shockley-Queisser calcola il limite teorico ultimo di efficienza a circa 32% per il livello di irradianza AM (massa d'aria) 1,5 e il 41% per luce solare concentrata [9-11]. I comuni dispositivi fotovoltaici a giunzione singola non si adattano bene alla luce solare per tutti i motivi sopra menzionati. La cosiddetta tecnologia delle celle solari fotovoltaiche di terza generazione è una raccolta di nuovi concetti fisici per superare il limite di Shockley-Queisser.

1.3 Soluzioni per il limite di Shockley-Queisser

La terza generazione di celle solari è un ampio gruppo di tecnologie emergenti che sono attualmente in fase di ricerca, ma non hanno ancora visto la diffusione commerciale. Alcune di queste tecnologie emergenti includono: celle solari sensibilizzate con coloranti (DSSC), celle solari polimeriche (chiamate anche celle solari organiche), celle solari al solfuro di zinco e rame (CZTS), celle solari a punti quantici e celle solari a perovskite. Nella terza generazione sono incluse anche le

tecnologie che tentano di aggirare uno dei limiti fondamentali delle celle solari, il limite di Shockley-Queisser [12]. Queste tecnologie includono celle multi-giunzione o tandem, celle che utilizzano la compressione spettrale (ad es. conversione verso l'alto o verso il basso della luce) e celle che tentano di raccogliere i cosiddetti "portatori caldi" (portatori che non si sono completamente termalizzati nel reticolo circostante dopo essere stati eccitati da un fotone). Ciò che tutte le celle di terza generazione hanno in comune è che tentano di sfidare uno o più aspetti dello "standard" design delle celle solari ovvero, quello di un singolo semiconduttore inorganico drogato posto tra due contatti, con una giunzione p-n nel semiconduttore che fornisce l'asimmetria richiesta per separare elettroni e lacune e guidare la corrente.

Ogni cella di terza generazione si discosta dal design standard in un modo diverso, ma in tutti i casi l'obiettivo è trovare un design che possa trascendere i compromessi prezzo/prestazioni delle precedenti celle solari e, si spera, fornire elevate efficienze mantenendo allo stesso tempo un a basso costo. Attualmente le efficienze record per le celle di terza generazione sono tutte comprese tra il 10 e il 14%, con la notevole eccezione delle celle di perovskite, che hanno rapidamente guadagnato in efficienza e ora hanno un'efficienza record del 22,1% [13]. Si sta compiendo un notevole sforzo di ricerca per migliorare le cellule di terza generazione e renderle commercialmente valide.

Il rapido sviluppo nel campo della nanotecnologia ha spianato la strada alla sintesi di nanomateriali avanzati che possono essere utilizzati in una varietà di nuovi tipi di tecnologie di celle solari. Detto ciò, verificare sperimentalmente l'idoneità di nuovi materiali per le applicazioni fotovoltaiche è piuttosto dispendioso in termini di tempo e costo.

La modellazione e le simulazioni numeriche sono invece un metodo più rapido ed economico per studiare il comportamento dei materiali oltre a fornire una connessione tra dati sperimentali e modelli teorici pur rimanendo interdipendenti da entrambi, è questo infatti il metodo utilizzato per il lavoro di questa tesi. In questo lavoro si sono

condotte, infatti, delle simulazioni elettromagnetiche su un particolare cristallo fotonico e si è dimostrato numericamente che questo materiale può offrire sostanziali miglioramenti di efficienza nelle celle fotovoltaiche.

1.3 Suddivisione della tesi

La tesi è stata divisa in 5 capitoli.

Nel capitolo 1 viene fatta un'introduzione sul problema dei cambiamenti climatici e sulla necessità di utilizzo di fonti di energia rinnovabili.

Nel capitolo 2 viene descritta la tecnologia fotovoltaica, partendo dallo spettro solare, descrivendo poi il funzionamento di base e i vari parametri fondamentali, illustrando quindi il problema dell'efficienza e gli approcci che si stanno sviluppando per migliorarla.

Il capitolo 3 è dedicato alla descrizione delle tecnologie fotoniche, di cui una è utilizzata nelle simulazioni fatte per questo lavoro di tesi.

Nel capitolo 4 quindi è presente la caratterizzazione di questo materiale basato sui nanotubi di carbonio.

Il capitolo 5 è dedicato alle simulazioni numeriche svolte, dal processo di scelta dei parametri alla descrizione dei vari risultati ottenuti.

Infine vengono fatte delle conclusioni riguardo i risultati ottenuti.

Bibliografia

- [1] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division. World Population Prospects: The 2015 Revision, Key Findings and Advance Tables, Working Paper No. ESA/P/WP.241 (2015).
- [2] International Energy Agency (IEA). Key World Energy Statistics 2016 (2016).
- [3] World Energy Council. World Energy Scenarios: Composing energy futures to 2050 (2013).
- [4] International Energy Agency (IEA). Renewable Energy Medium-Term Market Report 2016 (2016).
- [5] International Energy Agency (IEA). 2015 Snapshot of Global Photovoltaic Markets (2015).
- [6] Deutsche Bank Markets Research. 2014 Outlook: Let the Second Gold Rush Begin (2014).
- [7] International Energy Agency (IEA). Technology Roadmap: Energy Storage (2014).
- [8] International Technology Roadmap for Photovoltaics. International Technology Roadmap for Photovoltaics, Results 2016 (2016).
- [9] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, Ewan D. Dunlop, Dean H. Levi, and Anita W. Y. Ho-Baillie. Solar cell efficiency tables (version 49). Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 25(1):3–13, 2017. PIP-16-252.
- [10] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. Journal of Applied Physics, 32:510–519, March 1961.

[11] Sven Ru'hle. Tabulated values of the ShockleyQueisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*, 130:139 – 147, 2016.

[12] Barnham K, Mazzer M, Clive B. Resolving the energy crisis: nuclear or photovoltaics? [13] *Nature materials*. 2006;5(3):161.

[14] Nelson J. *The physics of solar cells. Series on Properties of Semiconductor Materials*. Imperial College Press London, UK; 2003.

Capitolo 2 Tecnologia fotovoltaica

2.1 Radiazione solare

2.1.1 Energia solare

La quantità di energia che ogni ora raggiunge la superficie della Terra è maggiore della quantità di energia utilizzata dall'intera popolazione mondiale in un intero anno.

Mentre la radiazione solare incidente sull'atmosfera è relativamente costante, la radiazione sulla superficie varia ampiamente a causa di: effetti atmosferici (inclusi assorbimento e dispersione), variazioni locali nell'atmosfera (come vapore acqueo, nuvole e inquinamento), latitudine del luogo e la stagione dell'anno e l'ora del giorno. Gli effetti sopra citati hanno diversi impatti sulla radiazione solare che riceve la superficie terrestre. Questi cambiamenti includono variazioni nella potenza complessiva ricevuta, il contenuto spettrale della luce e l'angolo da cui la luce è incidente sulla superficie. In ogni luogo inoltre la radiazione solare può variare nel tempo. La variabilità è dovuta sia a effetti locali come nuvole e variazioni stagionali, sia ad altri effetti come la lunghezza del giorno a una particolare latitudine. Le regioni desertiche, ad esempio, tendono ad avere variazioni più basse a causa di fenomeni atmosferici locali come le nuvole. Le regioni equatoriali invece hanno una bassa variabilità tra le stagioni.

2.1.2 Massa d'aria

La massa d'aria AM è la lunghezza del percorso che la luce compie attraverso l'atmosfera, normalizzata alla lunghezza del percorso più breve possibile (cioè, quando il sole è allo zenith). La massa d'aria quantifica la riduzione della potenza della luce mentre attraversa l'atmosfera e viene assorbita dall'aria e dalla polvere. La massa d'aria è definita come: $AM=1/\cos\theta$, dove θ è l'angolo dalla verticale (angolo zenitale). Quando il sole è perpendicolarmente sopra un determinato luogo, la massa d'aria è 1.

L'efficienza di una cella solare è sensibile alle variazioni, sia della potenza che dello spettro della luce incidente. Per facilitare un confronto accurato tra le celle solari studiate in tempi e luoghi diversi, sono stati definiti uno spettro e una densità di potenza standard sia per la radiazione al di fuori dell'atmosfera terrestre che alla superficie terrestre. Lo spettro standard sulla superficie terrestre è chiamato AM1.5G (la G sta per globale e include sia la radiazione diretta che quella diffusa) o AM1.5D (che include solo la radiazione diretta). Lo spettro standard al di fuori dell'atmosfera terrestre è chiamato AM0, perché in nessuna fase la luce passa attraverso l'atmosfera ed è equivalente allo spettro emesso da un corpo nero di 6000 K (1353 W/m^2). Questo spettro viene in genere utilizzato per prevedere le prestazioni attese delle cellule nello spazio. L'intensità della radiazione AM1.5D può essere approssimata riducendo lo spettro AM0 dal contributo di assorbimento e diffusione dell'atmosfera: AM1.5D è quindi pari a 768 W/m^2 e AM1.5G a 970 W/m^2 (Figura 1). Tuttavia, lo spettro AM1.5G standard è stato normalizzato a 1 kW/m^2 , per la comodità di utilizzo di un numero tondo e per il fatto che esistono variazioni intrinseche nella radiazione solare incidente.

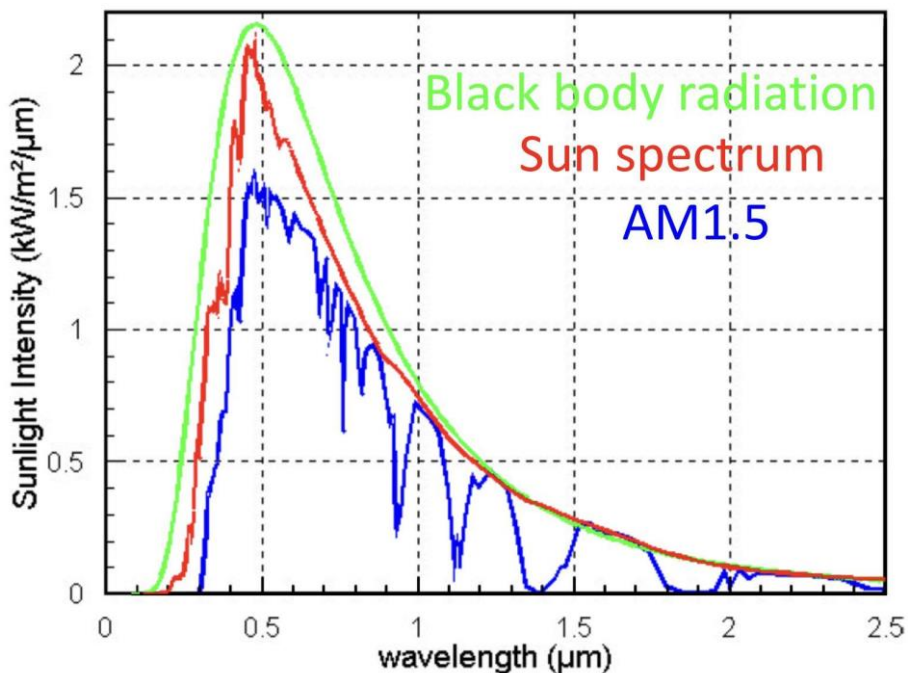


Figura 1: Confronto tra gli spettri di un corpo nero di 6000K (verde) e la radiazione solare al di fuori dell'atmosfera terrestre (rosso) e sulla superficie terrestre (blu).

2.2 Nozioni di base sui semiconduttori e giunzione pn

2.2.1 Descrizione

In base della conduzione elettrica i solidi si dividono in: conduttori, semiconduttori e isolanti. Per gli isolanti, il divario tra la banda di valenza e la banda di conduzione è molto ampio ($h\nu < E_g$, dove h è la costante di Planck, ν è la frequenza ed E_g è l'energia del gap di banda). Pertanto, non è possibile che gli elettroni nella banda di valenza raggiungano la banda di conduzione; significa che non c'è conduzione di corrente.

Nel caso dei semiconduttori ($h\nu > E_g$), il gap è moderato e gli elettroni nella banda di valenza possono acquisire energia sufficiente per attraversare la regione proibita consentendo così la conduzione di corrente. Mentre per i conduttori ($E_g \approx 0$), non esiste spazio proibito e gli elettroni possono spostarsi facilmente nella banda di conduzione.

[1]

Material	Type of material	Bandgap ΔW_G (eV)
Diamond	Insulator	7.3
Gallium arsenide	Semiconductor	1.42
Silicon	Semiconductor	1.12
Germanium	Semiconductor	0.7

Tabella 1: Bandgap di vari materiali [2].

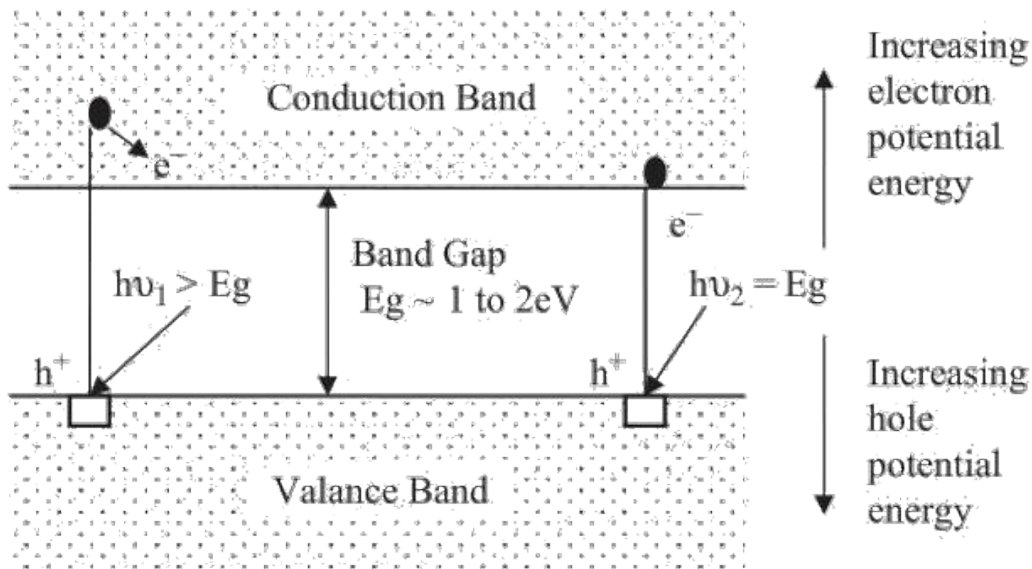


Figura 2: Struttura a bande dei semiconduttori intrinseci [1].

Il semiconduttore può essere nuovamente suddiviso in due categorie: intrinseco ed estrinseco. I semiconduttori intrinseci (puri) hanno un livello di Fermi nel mezzo della banda di conduzione e di valenza. In questo caso le densità degli elettroni liberi nella banda di conduzione e delle lacune libere nella banda di valenza sono uguali $n = p = n_i$ e ciascuno è proporzionale a $\exp\left(\frac{E_g}{2kT}\right)$. [1]

L'indice i sta per intrinseco e indica che si tratta di un semiconduttore non drogato.

La concentrazione intrinseca dei portatori può essere determinata da; [2]

$$n_i = N_0 \times e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

con N_0 concentrazione effettiva dei portatori (per silicio $\approx 3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$), $k = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ Costante di Boltzmann e T temperatura in K

Il silicio puro viene definito un semiconduttore intrinseco. Non è né un isolante come il vetro né un conduttore come il rame, ma qualcosa nel mezzo. A basse temperature, gli elettroni di valenza sono vincolati dai legami, tuttavia una sufficiente fonte di energia esterna come calore o luce può rompere questi legami e creare elettroni liberi di migrare nel reticolo. Se la luce che risplende su una cella solare al silicio è sufficientemente

energetica, allora il silicio diventa un conduttore e la sua conduttività aumenta man mano che si rompono più legami.

Nella Figura 3 l'elettrone che si è liberato ϵ_1 , è libero di vagare nel reticolo. La linea tratteggiata indica il legame rotto. ϵ_1 porta una carica negativa e poiché il cristallo rimane elettricamente neutro, il legame rotto deve essere lasciato con una carica positiva. È una particella carica positivamente nota come lacuna. La rottura di un legame dà origine ad una coppia di particelle cariche uguali e opposte (un elettrone e una lacuna) che viene definita coppia elettrone-lacuna.

La lacuna potrebbe apparire come un oggetto immobile fissato nel reticolo cristallino, tuttavia si consideri ϵ_2 , che è un altro elettrone che si è liberato da qualche altra parte nel reticolo. È probabile che salti nel posto vacante lasciato dal primo elettrone ϵ_1 , ripristinando il legame rotto originale ma lasciando dietro di sé un nuovo legame rotto. In questo modo anche un legame spezzato può muoversi attraverso il cristallo, come carica positiva. [3]

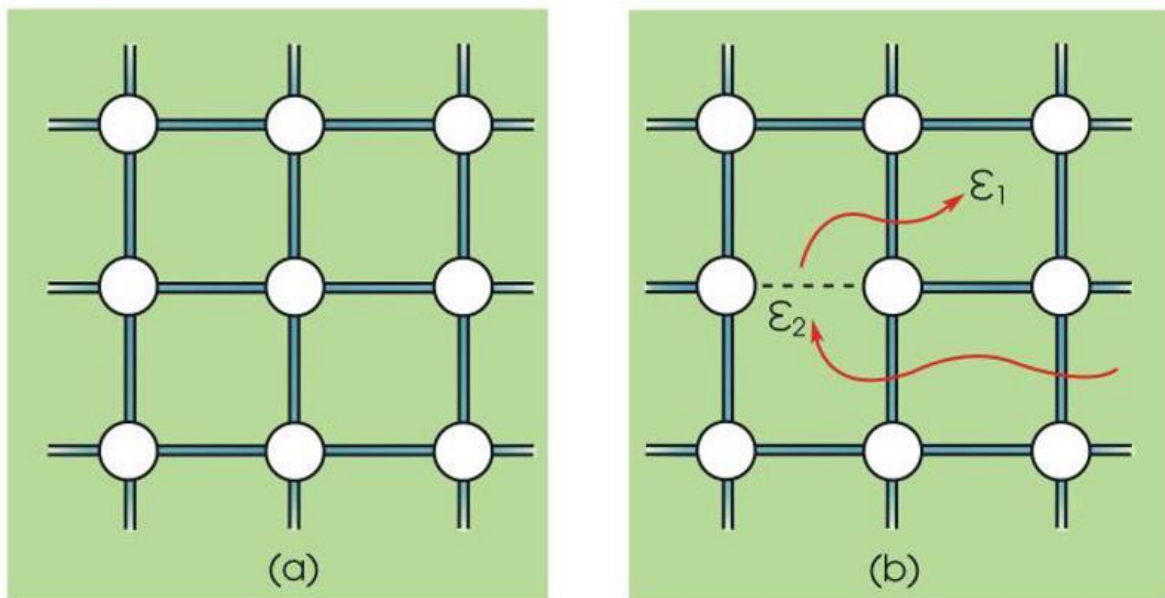


Figura 3: (a) Reticolo cristallino di silicio, (b) Elettroni e lacune [3]

Le proprietà elettriche di un silicio dipendono dal numero di coppie mobili elettrone-lacuna nel reticolo cristallino. Il silicio funge da isolante alle basse temperature, al buio

e diventa conduttore a temperature più elevate o alla luce del sole. Se sono collegati due contatti e viene applicata una tensione esterna utilizzando una batteria, la corrente fluirà a causa degli elettroni liberi che si muovono in una direzione e le lacune nell'altra. Questo concetto è importante per capire come un wafer di silicio può essere trasformato in una cella solare.

Tuttavia, c'è un collegamento mancante; quando la tensione esterna viene rimossa, gli elettroni e le lacune vagano casualmente nel reticolo cristallino senza una direzione particolare. Pertanto, non vi è alcuna possibilità per loro a produrre corrente nel circuito esterno. Anche sotto una forte luce solare, un wafer di silicio puro non può generare elettricità e fungere da cella solare. Si ha bisogno di un meccanismo che spinga gli elettroni e le lacune in direzioni opposte nel reticolo cristallino, quindi forzando la corrente attraverso un circuito esterno per produrre energia elettrica utile. Il meccanismo utilizzato per ottenere ciò è chiamato giunzione pn. [3]

Per aumentare la conduttività dei semiconduttori intrinseci, al semiconduttore intrinseco vengono aggiunte quantità controllate di ioni, tramite specifiche impurità, per produrre semiconduttori drogati (estrinseci). Gli ioni derivanti dalle impurità di valenza inferiore al semiconduttore entrano nel reticolo e diventano siti accettori di elettroni che intrappolano gli elettroni liberi. Queste “trappole” possiedono un livello di energia all'interno del gap di banda (vicino alla banda di valenza). L'assenza di elettroni liberi produce stati di carica positiva (lacune) che sono in grado di muoversi attraverso il materiale come carrier liberi. Questo materiale è chiamato materiale di tipo p, avendo lacune come portatori maggioritari ed elettroni come portatori minoritari. Se vengono aggiunti ioni da impurità di valenza maggiore di quella del semiconduttore, si ottiene un materiale di tipo n, in cui gli elettroni sono portatori maggioritari e le lacune sono portatori minoritari. Entrambi i semiconduttori estrinseci di tipo p e n hanno una conduttività elettrica maggiore rispetto al materiale intrinseco. [1]

2.2.2 Polarizzazione diretta e inversa

Il drogaggio del semiconduttore con piccoli atomi da impurità (spesso fosforo e boro) per formare una giunzione pn è fondamentale in quanto fornisce il meccanismo che costringe gli elettroni e le lacune generati dalla luce solare a svolgere un lavoro utile nel circuito esterno. Una cella solare al silicio è essenzialmente una forma di giunzione pn specificamente adattata al compito di convertire la luce solare in elettricità.

Quando il fosforo viene aggiunto al silicio fuso, il cristallo solidificato contiene alcuni atomi di fosforo al posto del silicio. Il silicio ha 4 elettroni di valenza in grado di formare legami con atomi vicini mentre il fosforo ne ha 5. Questo elettrone in più è debolmente legato, quindi può essere facilmente eccitato. Ciò significa che il silicio drogato con fosforo fornisce elettroni liberi noti come portatori maggioritari. Sono presenti anche alcune lacune dovute alla generazione termica di coppie elettrone-lacuna (come nel silicio intrinseco) e queste sono chiamate portatori minoritari. Il materiale drogato con fosforo è un buon conduttore ed è indicato come tipo negativo o tipo n. Il drogaggio invece del silicio con il boro, che ha solo tre elettroni di valenza legati in modo lasco al suo nucleo, crea nuovamente un materiale conduttore che viene definito di tipo positivo o di tipo p. Ogni atomo di boro può formare legami completi solo con tre atomi di silicio vicini, quindi il boro introduce legami rotti nel cristallo. Quando drogati con boro, le lacune sono i portatori maggioritari e gli elettroni sono i portatori minoritari.

Si può anche vedere dalla Figura 4 che il materiale di tipo n ha molti elettroni in eccesso e il materiale di tipo p ha molte lacune in eccesso. [3]

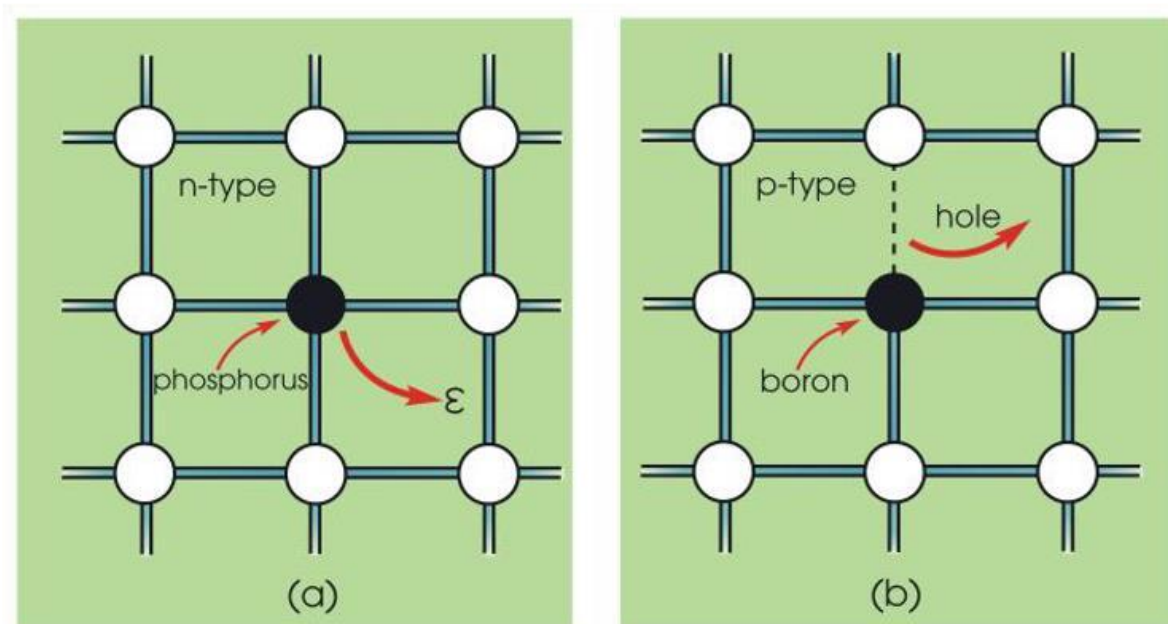


Figura 4: (a) Un atomo di fosforo nel silicio di tipo n (b) Un atomo di boro nel silicio di tipo p [3]

Quando i materiali di tipo n e di tipo p vengono uniti per formare la giunzione pn, vicino all'interfaccia gli elettroni liberi nel materiale di tipo n iniziano a diffondersi nel lato p, lasciando dietro di sé uno strato che è caricato positivamente a causa della presenza di atomi di fosforo fissi. Le lacune nel materiale di tipo p si diffondono nel lato n che lascia uno strato caricato negativamente dagli atomi di boro. Questa diffusione dei due tipi di portatori maggioritari in direzioni opposte attraverso l'interfaccia, crea un forte campo elettrico che crea una barriera di potenziale a un ulteriore flusso di cariche. [3]

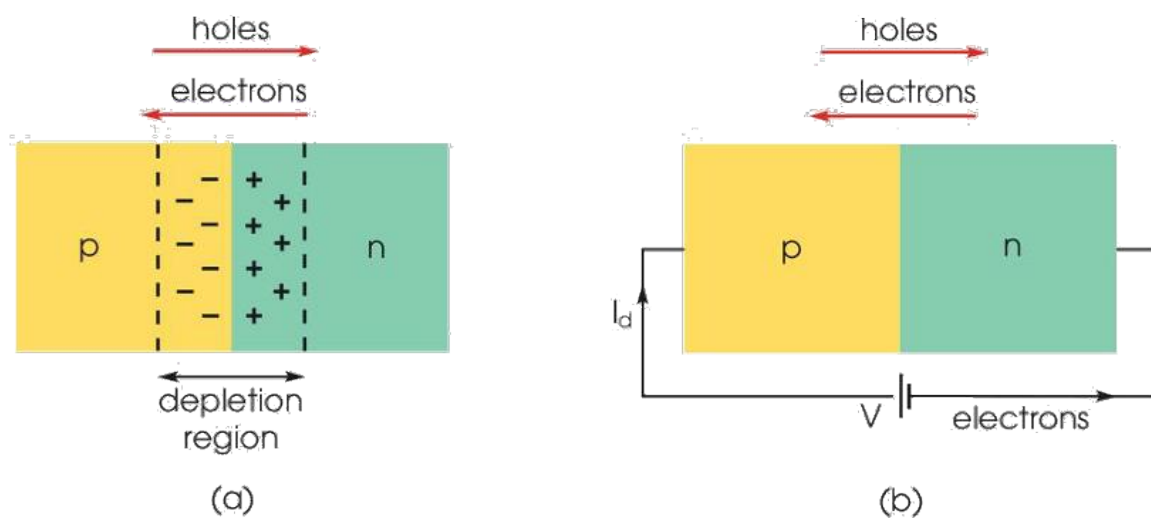


Figura 5: (a) giunzione pn (b) polarizzazione diretta [3]

L'equilibrio è stabilito quando la tendenza degli elettroni e delle lacune a continuare a diffondersi lungo i rispettivi gradienti di concentrazione è compensata dalla loro difficoltà nel superare la barriera di potenziale. In questa condizione, non ci sono quasi più portatori di carica mobili vicino alla giunzione e si forma una regione di svuotamento. La regione di svuotamento fa agire la giunzione pn come un diodo (dispositivo che consente alla corrente di attraversarlo in una direzione con molta più facilità rispetto all'altra). Nella Figura 5 (b) vediamo che, quando una tensione esterna V viene applicata al diodo, rende il materiale di tipo p positivo rispetto quello di tipo n. [3] Questo fenomeno è chiamato polarizzazione diretta e si verifica quando il materiale semiconduttore di tipo p è collegato al terminale positivo di una batteria e il materiale semiconduttore di tipo n è collegato al terminale negativo. Quando una batteria è collegata in questo modo, le lacune nella regione di tipo p e gli elettroni nella regione di tipo n vengono spinti verso la giunzione che riduce l'ampiezza della zona di svuotamento. La carica positiva applicata al materiale di tipo p respinge le lacune, mentre la carica negativa applicata al materiale di tipo n respinge gli elettroni. Spingere le lacune e gli elettroni verso la giunzione riduce la distanza tra loro e questo abbassa la barriera di potenziale. All'aumentare della tensione di polarizzazione diretta, la zona di svuotamento alla fine diventa così sottile che il campo elettrico della zona non può più contrastare il movimento dei portatori di carica attraverso la giunzione pn. Di

conseguenza, la resistenza elettrica si riduce. Gli elettroni che attraversano la giunzione pn nel materiale di tipo p (o le lacune che attraversano il materiale di tipo n) si diffonderanno nella regione, diventata quasi neutra. Pertanto, la quantità di diffusione minoritaria nelle zone quasi neutre determina la quantità di corrente che può fluire attraverso il diodo. [1]

Se la regione di tipo p è collegata al terminale negativo della batteria e la regione di tipo n al terminale positivo, ciò produce l'effetto di polarizzazione inversa. Poiché il materiale di tipo p è ora collegato al terminale negativo dell'alimentatore, le lacune nel materiale di tipo p vengono allontanate dalla giunzione, il che provoca un aumento della larghezza della zona di svuotamento. Allo stesso modo, poiché la regione di tipo n è collegata al terminale positivo, anche gli elettroni verranno allontanati dalla giunzione che porta all'allargamento della regione di svuotamento e con l'aumento della tensione di polarizzazione inversa. Ciò aumenta la barriera di tensione, causando un'elevata resistenza al flusso dei portatori di carica consentendo così a una corrente elettrica minima di attraversare la giunzione pn. L'intensità del campo elettrico della zona di esaurimento aumenta all'aumentare della tensione di polarizzazione inversa.

2.2.3 Caratteristica della giunzione pn

Una volta che l'intensità del campo elettrico aumenta oltre un livello critico, la zona di esaurimento della giunzione pn si rompe e la corrente inizia a fluire. Il processo di rottura non è distruttivo ed è reversibile, a meno che la quantità di corrente che scorre non raggiunga livelli tali da causare il surriscaldamento del materiale semiconduttore, causando danni termici. [1]

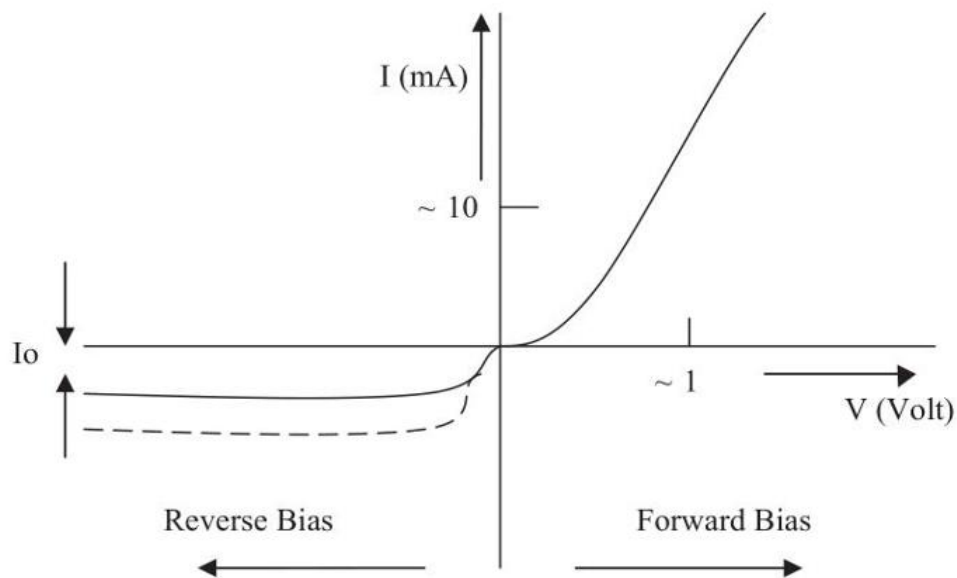


Figura 6: Caratteristiche al buio della giunzione pn [1]

Nella Figura 6 vediamo le caratteristiche del diodo della giunzione pn quando non c'è luce che colpisce il materiale. La corrente I_o è chiamata “corrente oscura di saturazione” ed è una piccolissima corrente che scorre quando la tensione esterna viene invertita per produrre una polarizzazione inversa (la barriera di potenziale aumenta con la polarizzazione inversa). Questo perché una polarizzazione che aumenta il potenziale per i portatori maggioritari diminuisce il potenziale per i portatori minoritari. A temperature normali, alcuni di questi portatori sono presenti su entrambi i lati della giunzione a causa della generazione termica di coppie elettrone-lacuna. Il grafico sopra è un riassunto dei risultati pratici di questi movimenti di elettroni e lacune sulle caratteristiche del diodo. Si nota che la corrente I del diodo aumenta con polarizzazione positiva, crescendo rapidamente circa sopra 0,6 V. Con polarizzazione negativa, la corrente inversa si satura a un valore di corrente I_o molto piccolo. Si può vedere da questa curva che questo dispositivo consente alla corrente di fluire facilmente solo in una direzione. Questo può essere espresso matematicamente come; [3]

$$I = I_o \times \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2)$$

con q carica di un elettrone, k Costante di Boltzmann e T temperatura assoluta.

2.3 Funzionamento

2.3.1 Introduzione

Gli sforzi del periodo successivo alla seconda guerra mondiale furono dedicati alla ricostruzione della società. L'enfasi fu focalizzata sullo sviluppo della produzione di massa. Nuovi materiali e nuove tecnologie furono applicati alla produzione. Durante questo periodo la domanda di energia crebbe enormemente. Nella seconda metà del 20° secolo le fonti energetiche come benzina e petrolio giocarono un ruolo importantissimo. Benzina, petrolio e carbone, conosciuti come combustibili fossili, furono le principali fonti di energia. Anche oggi una delle sfide più sostanziali è soddisfare pienamente la domanda di energia mondiale. La domanda totale di energia è aumentata con il miglioramento del tenore di vita e con la crescita della popolazione mondiale. L'epica sfida del 21° secolo è colmare il divario tra domanda e offerta di energia con energia pulita e poco costosa. La maggiore quota della produzione di energia proviene dai combustibili fossili, sfortunatamente però, essi sono il maggior contribuente del riscaldamento globale. Quindi, c'è la necessità cruciale di fare affidamento su nuove tecnologie che siano più rispettose dell'ambiente, oltre ad essere altrettanto economicamente valide. Le fonti energetiche rinnovabili potranno contribuire in modo significativo alla produzione di energia. Tra queste, i dispositivi fotovoltaici sono emersi come una delle fonti di energia più promettenti, sia dal punto di vista della sostenibilità che dal punto di vista economico.

2.3.2 Vantaggi dell'utilizzo di celle fotovoltaiche

Di seguito i vantaggi che rendono le celle fotovoltaiche una fonte di energia rinnovabile promettente:

1. La conversione di energia dalla luce solare all'elettricità è diretta. Non è necessario, quindi, installare un generatore.
2. Non c'è emissione di gas durante la produzione di elettricità. La generazione di energia elettrica è considerevolmente meno inquinante.

3. La produzione di elettricità non necessita di combustibili e acqua.
4. L'energia solare è generata dal sole, è gratuita e abbondante.
5. Quando e dove la luce del sole è disponibile, l'energia solare può essere generata facilmente.
6. L'energia fotovoltaica si adatta bene alle reti energetiche intelligenti, in cui la generazione di energia è distribuita.
7. Le celle fotovoltaiche non hanno parti meccaniche in movimento, come nelle turbine eoliche, per questo hanno meno guasti e richiedono poca manutenzione.
8. I pannelli fotovoltaici sono completamente silenziosi e non generano rumori.
9. Possono essere utilizzati in zone remote.
10. I pannelli fotovoltaici sono facilmente installabili su terreno o sui tetti di case residenziali.
11. Hanno una durata lunga, fino a 30 anni.

2.3.3 Effetto fotovoltaico

Il termine "fotovoltaico" deriva dalla parola greca "photos" che significa luce e dall'aggettivo voltaico, comunemente usato per indicare l'elettricità, dal nome del fisico italiano Alessandro Volta. L'elettricità può essere prodotta dalla luce tramite l'effetto fotovoltaico. Una corretta definizione dell'effetto fotovoltaico è la conversione diretta della radiazione luminosa elettromagnetica in energia elettrica. Il dispositivo utilizzato per la conversione della luce solare in energia elettrica utilizzabile è noto come cella fotovoltaica. Quando la luce solare cade sulla cella fotovoltaica, gli elettroni si muovono liberamente nel materiale semiconduttore. Se un circuito esterno è collegato ai morsetti positivo e negativo di una cella fotovoltaica, gli elettroni inizieranno a scorrere alimentando così un carico elettrico.[4]

2.3.4 Principio di funzionamento della cella fotovoltaica

Il principio di funzionamento delle celle fotovoltaiche si basa sull'effetto fotovoltaico. Che è la formazione di una differenza di potenziale alla giunzione di due diversi materiali. Questo effetto è strettamente correlato all'effetto fotoelettrico, in cui

l'emissione di elettroni da un materiale è dovuta all'assorbimento di luce con una frequenza superiore a una frequenza di soglia dipendente dal materiale. Questo effetto è stato spiegato dallo scienziato Albert Einstein nel 1905 supponendo che la luce comprenda quanti di energia ben definiti, chiamati fotoni. L'energia di un tale fotone è:

$$E = h\nu$$

con $\nu = \frac{c}{\lambda}$ frequenza della luce, $c = 3 \times 10^8 \frac{m}{s}$ velocità della luce nel vuoto e $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js costante di Planck.

Per il spiegazione di questo effetto, Einstein ricevette il Premio Nobel per la Fisica nel 1921.

L'effetto fotovoltaico può essere suddiviso nei seguenti tre processi fondamentali [5].

2.3.5 Generazione di portatori di carica per assorbimento di fotoni

L'assorbimento di fotoni nel materiale semiconduttore eccita gli elettroni e questi si spostano dallo stato energetico iniziale E_i a uno stato energetico superiore E_f , come mostrato nella Figura 7. La Figura 7a mostra che l'energia del fotone E_{ph} eccita gli elettroni presenti nella banda di valenza (E_i , stato energetico iniziale) spostati nella banda di conduzione (E_f , stato energetico finale) dopo l'assorbimento dell'energia del fotone. La Figura 7b mostra che se $E_{ph} > E_g$, una parte dell'energia viene termalizzata.

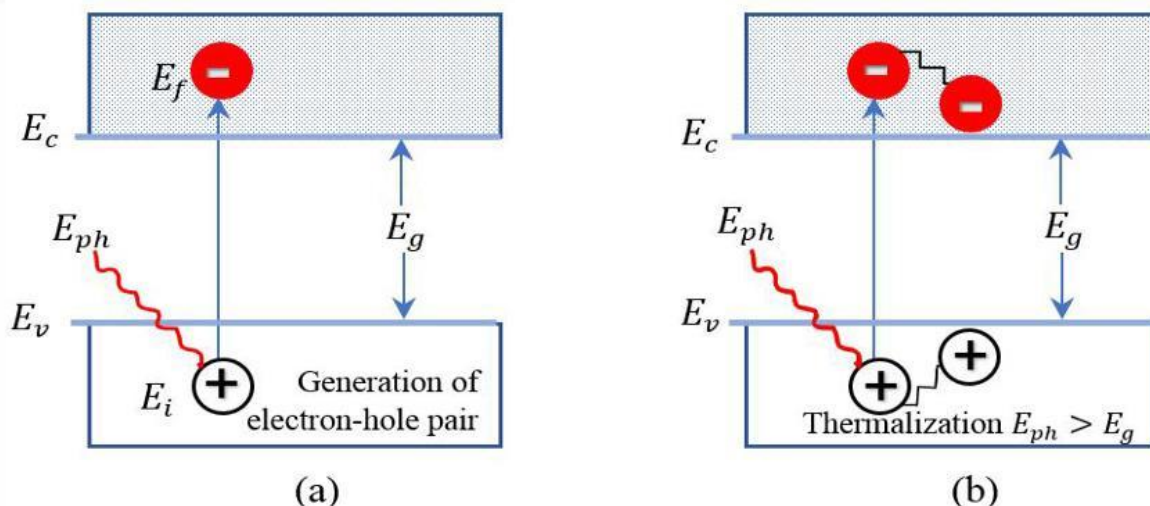


Figura 7: Generazione di portatori di carica per assorbimento di fotoni.

L'energia del fotone è uguale alla differenza di E_f e E_i come indicato nell'equazione (2)

$$h\nu = E_f - E_i \quad (2)$$

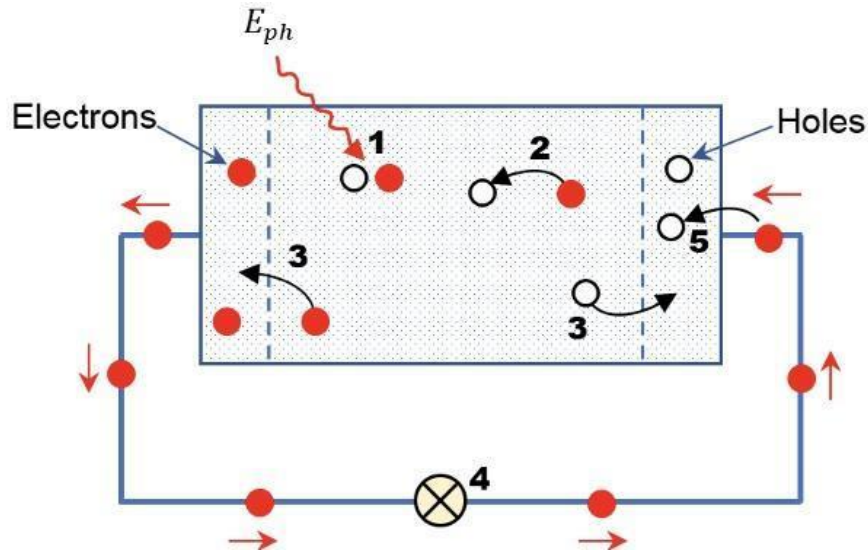
Nel caso ideale, l'elettrone si popola al di sotto del bordo della banda di valenza e al di sopra del bordo della banda di conduzione nel semiconduttore. Non c'è nessun altro livello di energia per la popolazione di elettroni tra questi due stati. Quindi la differenza di energia tra E_c e E_v è chiamata energia del gap di banda come indicato nell'equazione 3. Pertanto, l'energia del fotone inferiore a questa energia del gap di banda non verrà assorbita.

$$E_g = E_c - E_v \quad (3)$$

2.3.6 Separazione di portatori di carica fotogenerati

La ricombinazione avviene in coppia elettrone-lacuna. L'elettrone ricadrà al suo stato energetico iniziale e l'energia verrà rilasciata sotto forma di ricombinazione radiativa (emissione di fotoni) o ricombinazione non radiativa (trasferimento di energia ad altre lacune ed elettroni). La presenza di una semi membrana su entrambi i lati dell'assorbitore consente l'utilizzo dell'energia immagazzinata in queste coppie elettrone-lacuna in un circuito esterno. L'elettrone esce da una membrana mentre lacune da un'altra come mostrato nella Figura 8 [6]. Dalla figura è illustrato che gli elettroni e le lacune sono separati a causa di membrane semipermeabili. La cella solare è progettata in modo tale che prima della ricombinazione della coppia elettrone-lacuna, questi debbano raggiungere la membrana. Significa che il tempo necessario per questi portatori di carica di raggiungere la rispettiva membrana deve essere più breve della loro vita, per questo lo spessore dell'assorbitore deve essere limitato.

2.3.7 Estrazione di portatori di carica fotogenerati



1. Generazione di coppia elettrone-lacuna per assorbimento di fotoni.
2. Ricombinazione di elettroni e lacune.
3. Separazione di elettroni e lacune in membrane semipermeabili.
4. Circuito esterno guidato da elettroni separati.
5. Ricombinazione elettrone-lacuna dopo il passaggio di elettroni attraverso il circuito esterno.

Figura 8: semplice modello di celle solari.

Il portatore di carica fotogenerato viene estratto utilizzando contatti elettrici collegati esternamente, consentendo l'utilizzo di energia nel circuito esterno. Questo fenomeno è ben illustrato nella Figura 8. In questa fase, l'energia luminosa viene convertita in energia elettrica. Sul contatto posteriore e sullo strato assorbitore, gli elettroni si ricombinano con i buchi dopo essere passati dal circuito esterno.

2.3.8 Circuito equivalente della cella solare

Per comprendere il principio di funzionamento di una cella solare, è opportuno realizzare un modello che sia elettricamente equivalente. Il più semplice modello è

quello di una cella solare ideale ed è riportato nella Figura 9. Consiste in una sorgente di corrente costante e un diodo collegato in parallelo. La sorgente di corrente costante funziona come un generatore per spingere gli elettroni sul circuito esterno. La fotocorrente I_L è generata dall'effetto fotovoltaico. La fotocorrente è direttamente proporzionale alla radiazione solare incidente. Significa che con un aumento dell'intensità della luce solare disponibile, I_L aumenterà. I_D è la corrente di saturazione inversa di una cella solare [7].

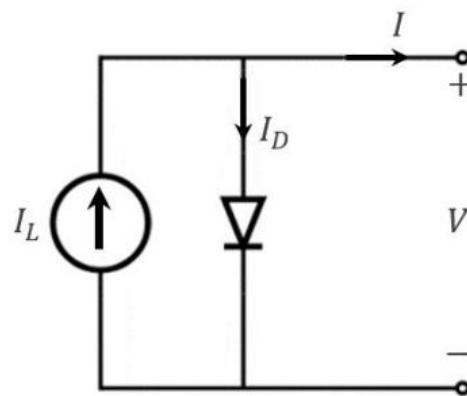


Figura 9: modello di una cella solare ideale

In pratica però le celle fotovoltaiche non sono ideali. Quindi, resistenze parallelo e serie vengono aggiunte al circuito equivalente. Il successivo circuito equivalente è riportato in Figura 10.

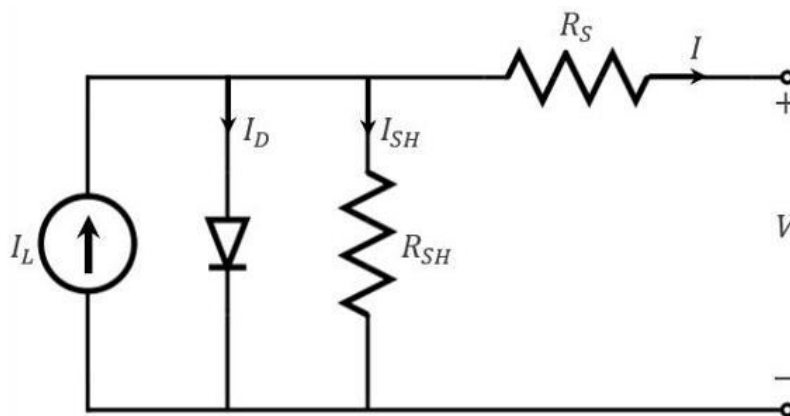


Figura 10: circuito equivalente cella fotovoltaica non ideale

Dallo schema del circuito equivalente di una cella solare non ideale, si può notare che la corrente di uscita di una cella fotovoltaica è la differenza tra la corrente fotogenerata, la

corrente di diodo e la corrente di resistenza di shunt data dall'equazione (5)

$$I = I_L - I_D - I_{SH} \quad (5)$$

La tensione attraverso questi componenti governava il flusso delle correnti

$$V_D = V + I \times R_S \quad (6)$$

con V_D tensione ai capi della resistenza di shunt e del diodo, V tensione del terminale di uscita e $I \times R_S$ tensione ai capi della resistenza in serie.

La corrente del diodo dall'equazione del diodo Shockley è:

$$I_D = I_0 \times \left[\exp\left(\frac{V_D}{\eta kT}\right) - 1 \right] \quad (7)$$

La corrente che scorre attraverso la resistenza parallelo può essere calcolata dalla legge di Ohm:

$$I_{SH} = \frac{V_D}{R_{SH}} \quad (8)$$

Sostituendo questi valori nell'equazione (5)

$$I = I_L - I_0 \times \left[\exp\left(\frac{qV_D}{\eta kT}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_S}{R_{SH}}$$

2.3.9 Caratteristica VI di un dispositivo fotovoltaico

La curva caratteristiche VI è la rappresentazione grafica del funzionamento di una cella fotovoltaica. Lo si comprende bene considerando il circuito equivalente di una cella solare. La caratteristica VI di una cella fotovoltaica è la sovrapposizione della curva di un dispositivo in condizioni di oscurità (assenza di luce) e di illuminazione (sotto luce) [8,9]. In condizioni di buio la cella fotovoltaica ha caratteristiche elettriche simili a quelle di un diodo di grandi dimensioni. Quando la luce colpisce la cella fotovoltaica l'energia elettrica può essere estratta e la curva VI scende nel quarto quadrante. La quantità dello spostamento è direttamente proporzionale all'intensità della luce incidente su una cella solare, come mostrato nella Figura 11. Dove la potenza massima è indicata dall'area colorata. Aggiungendo la cella illuminata la legge del diodo diventa:

$$I = I_0 \times \left[\exp\left(\frac{V_D}{\eta kT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (10)$$

con I_0 corrente di dispersione del diodo al buio, I_L corrente generata dalla luce, V

tensione del terminale applicata attraverso il diodo, q carica elettrone, k costante di Boltzmann, n fattore di idealità e T temperatura.

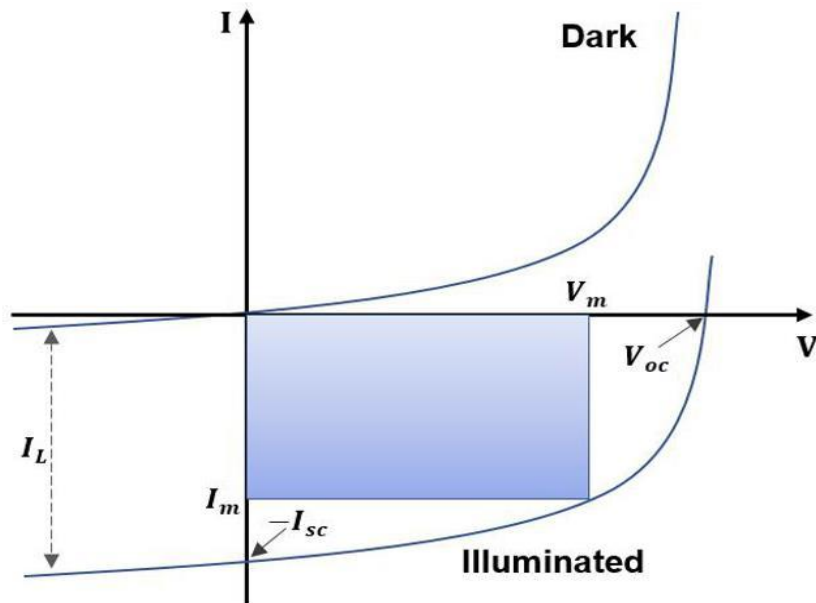


Figura 11: caratteristica VI di una cella fotovoltaica illuminata e non illuminata.

2.4 Parametri fondamentali e metodi di caratterizzazione elettrica

2.4.1 Corrente di corto circuito

Il flusso massimo di corrente attraverso la cella solare in condizioni di carico zero (a $R_L = 0$) o in cortocircuito, è noto come corrente di cortocircuito I_{SC} . Al valore massimo di I_{SC} , la tensione di una cella solare sarà zero [10]. Il flusso di I_{SC} è dovuto alla raccolta e alla generazione di portatori di carica generati dalla luce. Dipende principalmente dal numero di fotoni incidenti, nonché dallo spettro, dall'area della cella solare, dalle proprietà ottiche e dalla probabilità di raccolta dei portatori generati dalla luce. La rappresentazione grafica di è data in Figura 12.

2.4.2 Tensione a circuito aperto

La tensione massima prelevata dalla cella solare (a $R_L = \infty$) è nota come tensione a circuito aperto V_{OC} . Quando una cella solare è un circuito aperto e nessun carico è collegato attraverso la cella solare, la corrente sarà al suo valore minimo (zero) mentre

la tensione sarà al valore massimo [11]. Dall'equazione della cella solare, V_{OC} può essere ricavata impostando la corrente netta a zero ed è data nell'equazione (11)

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \times \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \text{ con } I = 0 \quad (11)$$

Dall'equazione soprastante, è chiaro che la tensione a circuito aperto dipende da I_0 (corrente di saturazione) e I_L (corrente generata dalla luce). I_0 dipende dalla ricombinazione nella cella solare. Quindi, V_{OC} è una misura della quantità di ricombinazione in una cella solare. La rappresentazione grafica della tensione a circuito aperto è data in Figura 12.

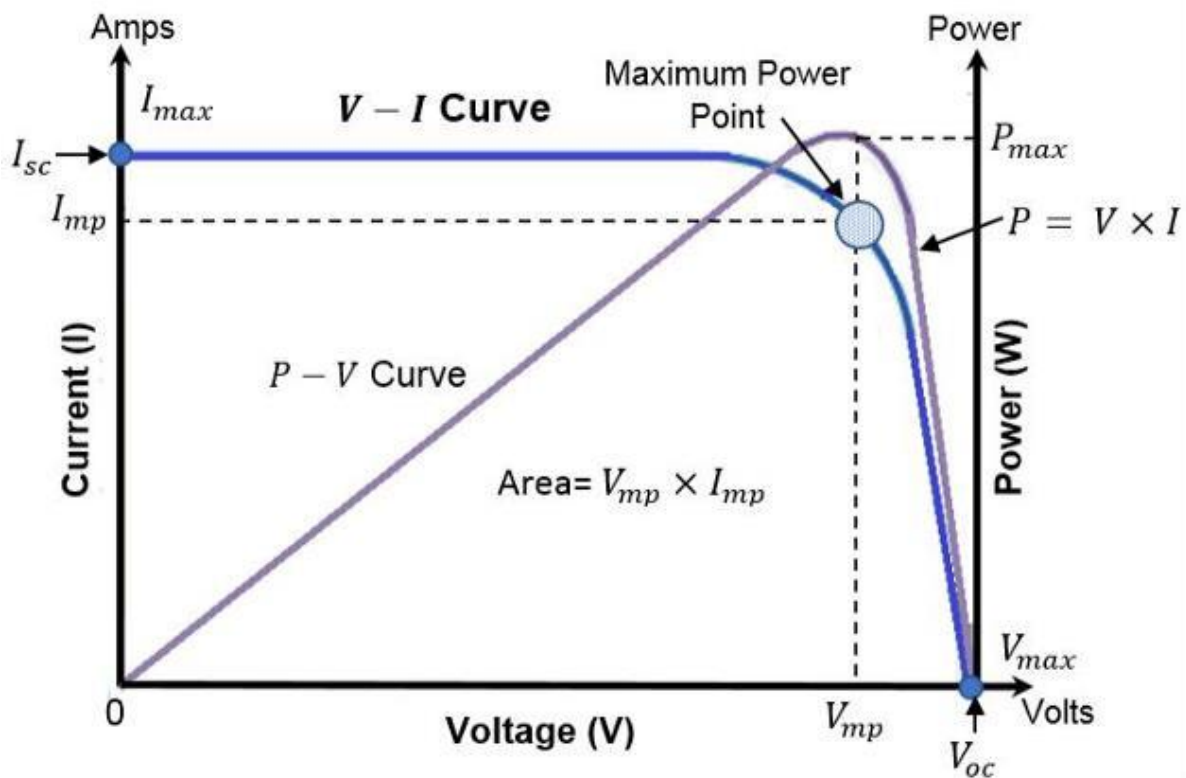


Figura 12: Rappresentazione di I_{SC} e V_{OC} .

2.4.3 Fattore di riempimento

La misura della qualità di una cella fotovoltaica è il fattore di riempimento FF (da Fill Factor), che si ottiene eguagliando la potenza massima P_{max} la potenza teorica P_t . Dove P_t sarebbe l'uscita sia alla tensione di circuito aperto V_{OC} che alla corrente di cortocircuito I_{SC} come indicato nelle equazioni 11 e 12 [12]. Il fattore di riempimento

può essere interpretato graficamente come il rapporto tra le aree rettangolari rappresentate nella Figura 13.

$$FF = \frac{P_{max}}{P_t} \quad (11)$$

$$FF = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (12)$$

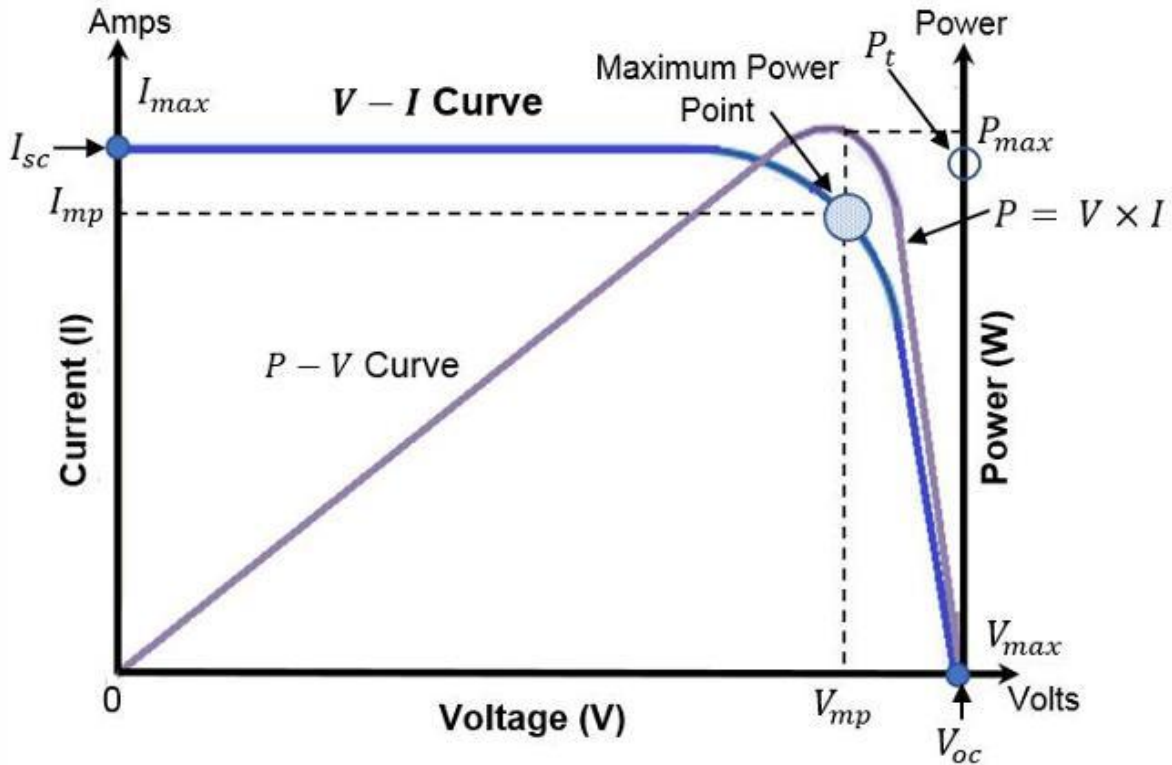


Figura 13: Rappresentazione del fattore di riempimento.

2.4.4 Potenza massima

La potenza di uscita di una cella solare è espressa in watt ed è uguale al prodotto della tensione per la corrente ed è definita come:

$$P_{out} = V_{out} \times I_{out}$$

In condizioni di cortocircuito e circuito aperto, non viene generata potenza. La potenza in uscita sarà zero se entrambi o almeno una della due è zero. Il dispositivo fornirà la massima potenza per i valori massimi di tensione e corrente.

$$P_{max} = V_{max} \times I_{max}$$

In termini di fattore di riempimento la potenza massima è

$$P_{\max} = V_{oc} \times I_{sc} \times FF \quad (4)$$

2.4.5 Efficienza di conversione di potenza

L'efficienza di conversione della potenza è il parametro più utilizzato per confrontare le prestazioni di due celle solari ed è chiamato PCE (da Power Conversion Efficiency). È definito come il rapporto tra la potenza in uscita da una cella solare e la potenza in ingresso dal sole [11].

$$PCE = \frac{P_{\max}}{P_{in}} \quad (5)$$

con $P_{\max} = V_{oc} \times I_{sc} \times FF$ e $P_t = V_{oc} \times V_{sc}$ (16)

Pertanto, dall'equazione (15) e (16) il prodotto della potenza teorica P_t con del fattore di riempimento FF , diviso per la potenza dell'energia immessa dal sole è l'efficienza di conversione di potenza PCE [13]. Matematicamente espresso nell'equazione (17)

$$PCE = V_{oc} \times I_{sc} \times \frac{FF}{P_{in}} \quad (17)$$

PCE dipende da parametri come l'intensità della luce solare incidente, la temperatura di funzionamento della cella e il tipo di spettro incidente. Quindi, per confrontare due o più celle solari, è importante controllare attentamente queste condizioni di contorno. Come già spiegato in precedenza, la configurazione di misurazione tipica per le celle solari è con uno spettro AM1,5G a una temperatura di 25° C.

2.5 Tre generazioni di celle solari

2.5.1 Introduzione

L'attuale mercato fotovoltaico è costituito da una gamma di tecnologie, tra cui wafer di silicio e una varietà di tecnologie a film sottile. Queste tecnologie, con le loro possibili opzioni future, sono state classificate in tre generazioni principali, dove il numero delle generazioni indica l'ordine in cui ciascuna è diventata importante, dall'attuale prima generazione (1G) alla futura terza generazione [14].

La Figura 14 mostra l'efficienza massima teorica ottenibile da ciascuna generazione di celle fotovoltaiche in funzione delle proiezioni dei costi di produzione. Sebbene alcuni valori di efficienza e di costo siano solo approssimativi, queste cifre sono utili in quanto presentano posizioni delle tecnologie fotovoltaiche secondo questi due parametri.

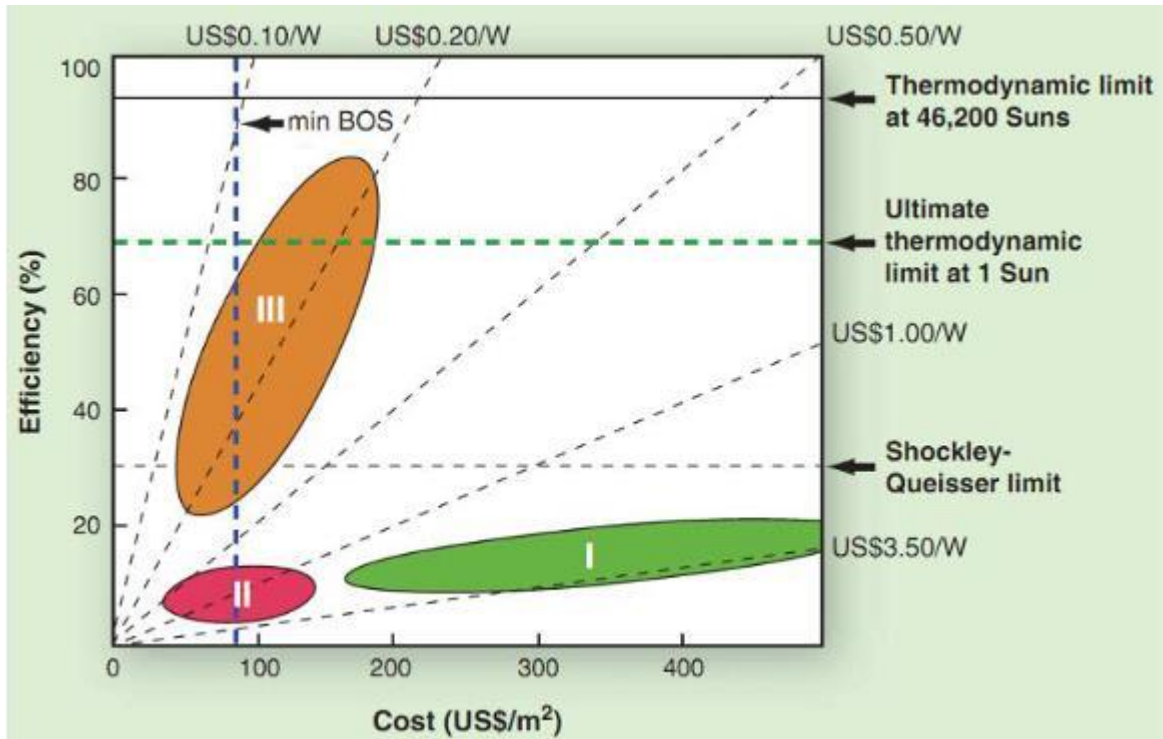


Figura 14: Efficienza teorica delle tre generazioni di celle fotovoltaiche rispetto alle proiezioni dei costi di produzione. Le linee orizzontali rappresentano i principali limiti di efficienza teorica.

È evidente che l'evoluzione delle diverse tecnologie fotovoltaiche porta ad un'ottimizzazione delle proprietà del dispositivo.

Di seguito vengono brevemente descritte la prima e la seconda generazione di celle solari, poiché la terza, che è oggetto di questo capitolo, è approfonditamente analizzata nei prossimi paragrafi.

2.5.2 Prima generazione

L'attuale produzione di celle solari è dominata da celle solari a giunzione singola basate su wafer di silicio, tra cui silicio monocristallino (c-Si) e multicristallino (mc-Si), che rappresentano ancora quasi il 90% dell'attuale mercato fotovoltaico. Questo tipo di dispositivi in silicio a giunzione singola sono comunemente noti come tecnologia 1G.

Originariamente costruito utilizzando wafer di silicio monocristallino (c-Si) e la tecnologia di elaborazione dell'industria dei circuiti integrati, il fotovoltaico in silicio 1G ha beneficiato notevolmente della sua simbiosi con l'industria dei semiconduttori che ha fornito i materiali, il know-how di lavorazione e gli strumenti di produzione necessari per consentire un rapido passaggio alla produzione su larga scala.

Lo sviluppo di nuove tecnologie sta spingendo le efficienze commerciali dei dispositivi basati su wafer di silicio a cristallo singolo nell'intervallo del 18-21%, offrendo il potenziale per una riduzione di €/W come risultato di maggiori efficienze [15]. La migliore cella solare al silicio prodotta in laboratorio ha raggiunto un'efficienza massima del 25% [16], dimostrando che i dispositivi commerciali sono già ben ottimizzati.

La metà del prezzo dei moduli fotovoltaici da 1G è data dal costo dei wafer di silicio spessi 200–250 μm . La maggior parte di questo spessore è praticamente inutile, poiché la maggior parte dell'assorbimento solare si verifica nelle prime poche decine di micron. Quindi la riduzione dello spessore del wafer potrebbe offrire una sostanziale riduzione dei costi. Anche i costi di produzione saranno ridotti nel prossimo decennio, dal continuo upscaling della produzione e dall'elaborazione più efficiente.

I dispositivi che utilizzano fonti di silicio alternative (e.g. string-ribbon [17]) offrono simil wafer di silicio molto economici, derivati direttamente dal silicio fuso, eliminando lo spreco inerente al tradizionale processo di ottenimento dei wafer dai lingotti c-Si/mc-Si. Nonostante molti progressi, 1G fotovoltaico costa circa 3-4 €/W, e questo è ancora circa 4 volte troppo costoso per una produzione commerciale veramente competitiva.

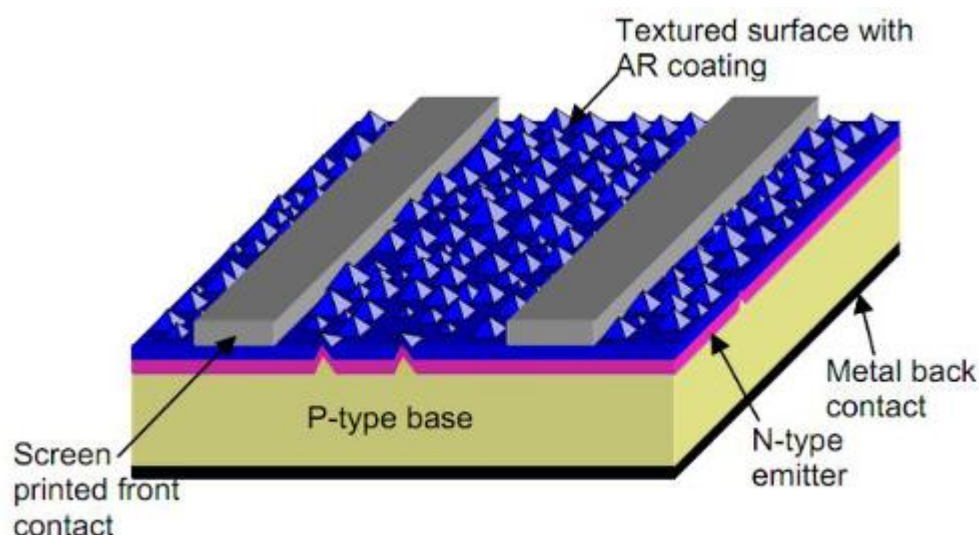


Figura 15 : Schema di una tipica cella solare a cristallo singolo serigrafata [18].

2.5.3 Seconda generazione

L'ovvio passo successivo nell'evoluzione del fotovoltaico e della riduzione di €/W è stato quello di rimuovere il materiale non necessario dall'equazione dei costi utilizzando dispositivi a film sottile. Le tecnologie di seconda generazione 2G sono dispositivi a giunzione singola che mirano a utilizzare meno materiale, pur mantenendo le efficienze del fotovoltaico 1G. Le celle solari 2G utilizzano Si amorfo (a-Si), CuIn(Ga)Se₂ (CIGS), CdTe/CdS) o Si policristallino (p-Si) depositati su substrati a basso costo come il vetro (Figura 16). Queste tecnologie funzionano perché CdTe, CIGS e a-Si assorbono lo spettro solare in modo molto più efficiente di c-Si o mc-Si e utilizzano solo 1-10 μm di materiale attivo.

Il fotovoltaico 2G offre il potenziale di ridurre i costi e velocizzare il ritorno economico rispetto all'1G, purché i costi di fabbricazione per unità di superficie rimangano paragonabili alle tecnologie 1G. I risultati della ricerca hanno fornito ampie prove del potenziale del fotovoltaico a film sottile, con $\eta = 16,7\%$ e $\eta = 19,4\%$ rispettivamente per celle solari basate su CdTe e CIGS [19,20]. Tuttavia, questi dispositivi non hanno trovato successo commerciale. Ciò è in parte dovuto al divario tra le efficienze di laboratorio (sopra riportate) e le migliori efficienze dei moduli commerciali del 10,9%

per CdTe [21] e del 13,5% per CIGS [22], causato dalla scarsa riproducibilità e uniformità dei materiali su grandi aree [23,24]. Anche se forse il problema fondamentale per le tecnologie CdTe e CIGS è l'assenza storica di simbiosi con un settore altamente redditizio. Rispetto ai processi di produzione di standard wafer di silicio per celle 1G, gli strumenti di produzione di celle a film sottile sono quasi esclusivamente strumenti su misura basati su know-how interno aziendale e proprietario, con curve di apprendimento di produzione ripide e costose. Sebbene l'espansione del 2G sia più lenta del previsto, il suo potenziale rimane quello di portare una significativa riduzione dei costi €/W per la produzione fotovoltaica su larga scala, attraverso un utilizzo ridotto dei materiali.

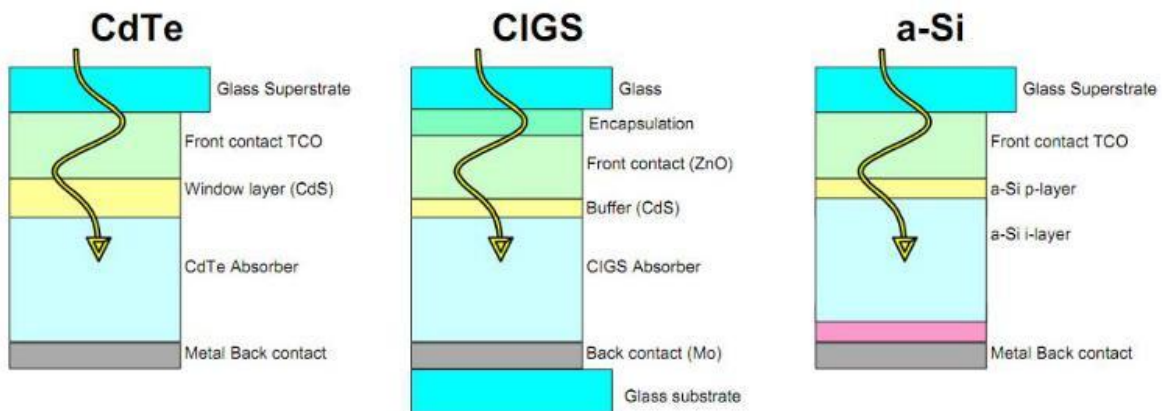


Figura 16: Diagrammi schematici di dispositivi fotovoltaici a film sottile CdTe, CIGS e a-Si [7].

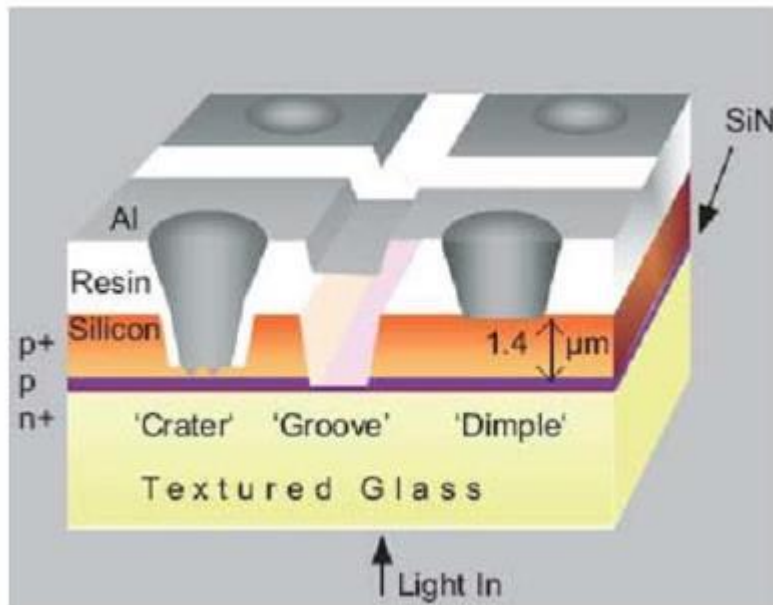


Figura 17 : Caratteristiche principali del silicio cristallino sulla tecnologia del vetro (CSG) [25].

Mentre la tecnologia 2G continua a ridurre progressivamente il costo del materiale con film di materiale più sottili, sarà necessario aumentare l'efficienza per mantenere l'andamento di riduzione del costo €/W. Questo è l'obiettivo dei dispositivi 3G, i quali dovrebbero superare i limiti di efficienza dei dispositivi a giunzione singola e portare a un'efficienza ultraelevata per gli stessi costi di produzione del fotovoltaico 1G/2G, riducendo il rapporto €/W [26]. Per continuare questa dissertazione è quindi essenziale analizzare le principali perdite di efficienza nella cella solare.

2.6 Limiti di efficienza delle celle solare

2.6.1 Meccanismi di perdita di efficienza

L'efficienza di Carnot del sistema sole-terra pone un limite superiore teorico del 95%.

Infatti, applicando la seconda legge della termodinamica alla conversione energetica

terrestre della radiazione solare, l'efficienza risulta:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_{\text{Terra}}}{t_{\text{Sole}}} = 1 - \frac{300\text{K}}{6000\text{K}} = 95\%$$

Tuttavia, l'efficienza teorica massima di un convertitore fotovoltaico a singolo gap di banda è solo del 33% sulla terra con spettro AM1.5 [16]. Nel paragrafo successivo vengono brevemente ripresi i diversi fattori che spiegano un valore così basso rispetto al limite termodinamico.

Tre principali meccanismi di perdita di efficienza si verificano nelle celle solari pn ideali (Figura 18) e sono responsabili di questa discrepanza rispetto al il limite di efficienza di Carnot:

Perdite di assorbimento : esiste una forte discrepanza tra l'ampio spettro solare e l'assorbimento effettivo da parte dal singolo gap di banda della cella. Lo spettro solare può essere approssimato dallo spettro di radiazione del corpo nero a $T = 6000$ K. Nel caso ideale, una singola cella solare pn con gap di banda assorbe tutti i fotoni con energie $h\nu$ maggiori del gap di banda E_g ma è trasparente per fotoni con energia $h\nu$ inferiori al gap di banda E_g , la cui energia viene persa. Questo meccanismo è responsabile di una perdita di efficienza di circa il 18% sul valore totale [27].

Perdite di termalizzazione : le coppie elettrone-lacuna fotogenerate termalizzano fino ai bordi della banda, generalmente entro pochi picosecondi, ciascuna cedendo la propria energia in eccesso sotto forma di fotoni [28]. Solo allora i portatori di carica possono essere separati, prima che si ricombino, trasformando la loro energia chimica in energia elettrica. Quindi la differenza di energia $h\nu_{ph} - E_g$ è inevitabilmente persa. Quando la termalizzazione si verifica in un periodo di tempo così breve non è possibile separare i portatori mentre sono a un livello di eccitazione superiore. Questo tipo di perdita di efficienza rappresenta il maggior contributo al valore totale: riduce del 47% l'efficienza massima teorica.

Perdite radiative: si consideri un materiale ideale, in cui è presente solo ricombinazione radiativa. Questa ricombinazione radiativa non può essere azzerata perché è direttamente correlata all'assorbimento. Questo meccanismo è responsabile solo di una perdita di efficienza di circa il 2%.

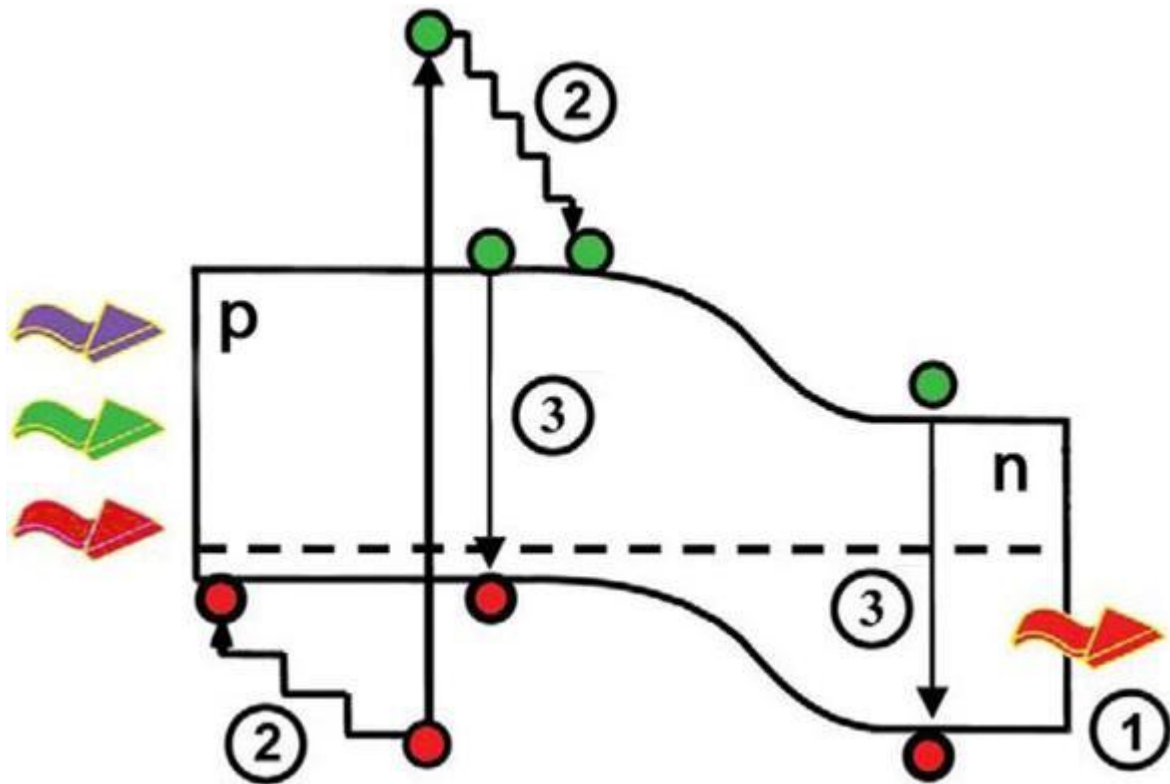


Figura 18: Principali meccanismi di perdita di efficienza in una cella solare pn ideale: la trasmissione di fotoni a bassa energia $h\nu_{ph} < E_g$ attraverso la cella dà una perdita di efficienza del 18% (1); la rapida termalizzazione delle coppie elettrone-lacuna ad alta energia è la principale fonte di perdita di efficienza, con il 47% (2); la perdita dovuta alla ricombinazione radiativa dei portatori fotogenerati è solo del 2%.

2.6.2 Limite di efficienza Shockley-Queisser

Nel 1961 il limite di Shockley-Queisser è stato concepito da W. Shockley e H. Queisser, i quali hanno pubblicato un lavoro pionieristico sul limite delle celle solari a giunzione pn [29]. Invece di calcolare il limite teorico di efficienza utilizzando valori empirici che descrivono le celle, hanno basato il loro lavoro sul principio del bilancio dettagliato dei sistemi cinetici, che prevede che all'equilibrio, ogni processo elementare è in equilibrio con il suo processo inverso.

Fondamentalmente, il limite consiste nello stabilire che il numero di elettroni estratti da una cella per unità di tempo sotto forma di corrente è uguale alla differenza tra il

numero di fotoni assorbiti e quelli emessi dal dispositivo. Poiché i fotoni assorbiti possono essere correlati alla corrente fotogenerata del dispositivo in cortocircuito e i fotoni emessi alla tensione di esercizio, ne consegue immediatamente il rapporto corrente-tensione e, da esso, le proprietà prestazionali della cella solare.

Quindi, quando l'equilibrio è disturbato dall'assorbimento della luce, rimarrà sempre una correlazione intrinseca tra i processi di generazione e ricombinazione, rendendo impossibile evitare completamente la ricombinazione radiativa. Nel calcolare il limite ultimo, Shockley e Queisser hanno fatto le seguenti ipotesi principali che sono ancora la base per i calcoli dell'efficienza odierni, ad eccezione di piccole modifiche rispetto alla geometria, agli spettri e alla concentrazione:

1. viene presa in considerazione solo la ricombinazione radiativa, regolata da un bilancio dettagliato.
2. la separazione di livello quasi Fermi è costante e uguale alla polarizzazione esterna.
3. il sole e gli spettri di emissione della cella sono approssimati dagli spettri di emissione di corpo nero di Planck a $T=6000\text{ K}$ e $T=300\text{ K}$, rispettivamente.
4. l'assorbimento è ideale: vengono assorbiti tutti e solo i fotoni con energia al di sopra del band gap.
5. ogni fotone assorbito genera esattamente una coppia elettrone-lacuna.
6. tutti i fattori geometrici rilevanti (ad es. angolo della cella rispetto al sole) sono ideali.

Con queste ipotesi vengono calcolate la fotocorrente I_{pc} e le caratteristiche ideali IV di un diodo. Viene quindi derivata un'espressione analitica, che fornisce l'efficienza della cella per un dato intervallo di banda. Massimizzare questa espressione porta al limite ultimo del 30,5% a un gap di banda di 1,26 eV con spettro AM0 (Figura 19).

Il limite di Shockley-Queisser per uno spettro AM1.5 terrestre è di 33,7% ed è mostrato in figura 3.7b con i migliori risultati sperimentali per i dispositivi a giunzione singola mostrati come punti rossi [20]. Il band gap ottimale per lo spettro AM1.5 è di circa 1,4

eV, che corrisponde strettamente al band-gap di 1,42 eV di GaAs.

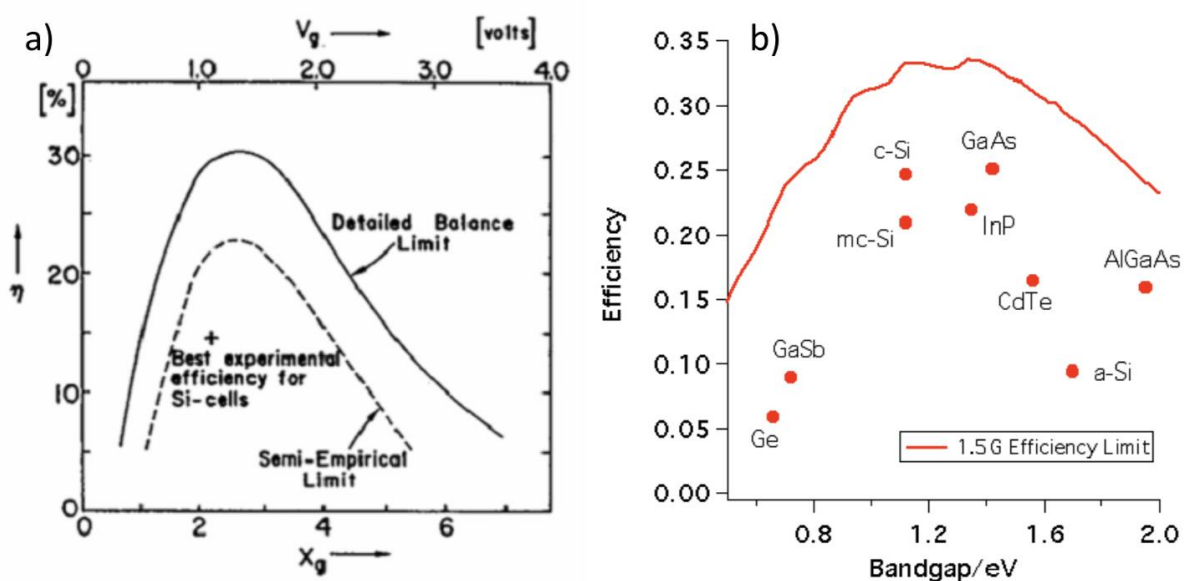


Figura 19: (a) Il limite di efficienza Shockley-Queisser per una cella a giunzione singola pubblicato nel documento originale di Shockley e Queisser nel 1961 per uno spettro incidente AM0 [29], inclusa la migliore efficienza sperimentale per celle di silicio nel 1961 e un curva semi-empirica ritenuta il limite di efficienza prima della pubblicazione dell'articolo Shockley-Queisser. $V_g = \frac{E_g}{q}$, $X_g = \frac{E_g}{k_B} \times T_{sole}$. (b) Il limite di Shockley-Queisser con uno spettro incidente AM1.5, con i migliori risultati sperimentali per dispositivi a giunzione singola mostrati come punti rossi [31].

2.6.3 Concetti innovativi di terza generazione

Il fotovoltaico di terza generazione sfrutta molti concetti innovativi per lo sviluppo di innovative e diverse strutture di celle solari modellate per superare potenzialmente il limite di efficienza teorica delle celle solari a giunzione singola. I concetti principali che vengono affrontati per raggiungere questo scopo sono: (i) strutture a gap di banda multipli (multigiunzione, pozzi quantistici e bande intermedie), (ii) celle a portatori caldi (ottenute attraverso la generazione di elettroni super eccitati e contatti energetici selettivi), (iii) la modifica dello spettro incidente (up- e down-conversion).

L'unico approccio attualmente sfruttato commercialmente sono le celle solari tandem e multi-giunzione.

Bibliografia

- [1] G. N. Tiwari and Swapnil Dubey, Tiwari, G. N., & Swapnil, D. (2010). *Fundamentals of Photovoltaic Modules and their Applications*, 423. <https://doi.org/10.1039/9781849730952>
- [2] Mertens, K. (2014). *Photovoltaics Fundamentals, Technology and Practice*
- [3] Lynn, P. A. (2011). *Electricity From Sunlight: An Introduction to Photovoltaics*.
- [4] P.J. Sturman, *Photovoltaic and Photo-refractive Effects in Noncentrosymmetric Materials*, CRC Press Taylor & Francis Group, 1992.
- [5] M.Z. Klaus Jager, Olindo Isabella, Arno H. M. Smets, Rene A. C. M. M. van Swaaij, *Solar Energy Fundamentals, Technology and Systems*, 2014. doi:10.1007/SpringerReference_29746.
- [6] P. Würfel, *Physics of Solar Cells from Principles to nNew Concepts*, 2009. doi:10.1002/9783527618545.
- [7] A. Ortiz-Conde, F. García-Sánchez, J. Muci, A. Sucre-González, A review of diode and solar cell equivalent circuit model lumped parameter extraction procedures, *Facta Univ. - Ser. Electron. Energ.* 27 (2014) 57–102. doi:10.2298/FUEE1401057O.
- [8] F.A. Lindholm, J.G. Fossum, E.L. Burgess, Application of the superposition principle to solar-cell analysis, *IEEE Trans. Electron Devices.* 26 (1979) 165–171. doi:10.1109/T-ED.1979.19400.
- [9] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2006. doi:10.1002/0470068329.
- [10] S.S. Li, *Semiconductor Physical Electronics*, Springer US, Boston, MA, 1993. doi:10.1007/978-1-4613-0489-0.

- [11] H. Ullah, B. Marí, H.N. Cui, Investigation on the Effect of Gallium on the Efficiency of CIGS Solar Cells through Dedicated Software, *Appl. Mech. Mater.*
- [12] Y.H. Khattak, F. Baig, S. Ullah, B. Marí, S. Beg, H. Ullah, Numerical modeling baseline for high efficiency (Cu₂FeSnS₄) CFTS based thin film kesterite solar cell, *Optik (Stuttg)*. 164 (2018) 547–555. doi:10.1016/j.ijleo.2018.03.055.
- [13] B. Qi, J. Wang, Fill factor in organic solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 8972. doi:10.1039/c3cp51383a.
- [14] M.A. Green, *Prog. Photovol.: Res. Appl.* 9, 123-135 (2001)
- [15] S.W. Glunz *Advances in OptoElectronics*, Article ID 97370, (2007)
- [16] J. Zhao, A. Wang, M.A. Green, F. Ferrazza, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1991–1993 (1998)
- [17] K. Nakayashiki, B. Rounsaville, V. Yelundur, D.S. Kim, A. Rohatgi, R. Clark-Phelps, J.I. Hanoka, *Solid-State Electron.* 50, 1406 (2006)
- [18] M. Boreland, D. Bagnall, “Current and future photovoltaics”, review article published online (2006)
(<http://www.bis.gov.uk/assets/bispartners/foresight/docs/energy/current-and-future-photovoltaics.pdf>)
- [19] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. DeHart, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon *Proceedings of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, 22–26 Oct., 995–1000* (2001)
- [20] I. Repins, M. Contreras, Y. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, B.E. McCandless, R. Noufi, *IEEE Photovoltaics Specialists Conference Record*, 33 (2008)

- [21] D. Cunningham, K. Davies, L. Grammond, E. Mopas, N. O'Connor, M. Rubcich, M. Sadeghi, D. Skinner, T. Trumbly 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Record, Alaska, Sept., 13–18 (2000)
- [22] Y. Tanaka, N. Akema, T. Morishita, D. Okumura, K. Kushiya, Conference Proceedings, 17th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Oct. 989–994 (2001)
- [23] R. Noufi, K. Zweibel, WPEC4, Hawaii (2006)
- [24] A.D. Compaan, J.R. Sites, R.W. Birkmire, Electrochemical Society Symposium Proceedings, ECS99-11 (2003)
- [25] M.A. Green, P.A. Basore, N. Chang, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77, 857 (2004) [26] J. Nelson, *The physics of solar cells*, London, Imperial College Press, 2003
- [27] M.C. Beard, K.P. Knutsen, P.R. Yu, J.M. Luther, Q. Song, W.K. Metzger, R.J. Ellingson, A. J. Nozik, *Nano Lett.* 7, 2506 (2007)
- [28] C.V. Shank, R.L. Fork, R.F. Leheny, J. Shah, *Phys. Rev. Lett.* 42, 112, (1979)
- [29] W. Shockley, H. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32, 510 (1960)
- [30] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, Y. Hisikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 14, 45–51, (2006)
- [31] N.J. Ekins-Daukes, C.D.J. Calder, I. Ballard, K.W.J. Barnham, J.S. Roberts, G. Hill. *Proc. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (2003)

Capitolo 3 Manipolazione fotonica per elevate efficienze

3.1 Cristalli fotonici

3.1.1 Perché i cristalli fotonici?

Le guide d'onda e le cavità metalliche sono ampiamente utilizzate per controllare la propagazione delle microonde. Le pareti di una cavità metallica non consentono la propagazione delle onde elettromagnetiche con frequenze minori di una certa soglia, così come le guide d'onda metalliche consentono la propagazione solo lungo i propri assi. Sarebbe molto utile controllare la propagazione delle onde elettromagnetiche all'esterno la regione delle microonde, ad esempio nella regione della luce visibile. La dissipazione dell'energia della luce visibile all'interno i componenti metallici rende le guide d'onda e le cavità metalliche un approccio impossibile da generalizzare alle frequenze ottiche. I cristalli fotonici (PC, da Photonic crystal) permettono alle proprietà delle cavità e delle guide d'onda di essere generalizzate e ridimensionate per coprire un'ampia banda di frequenze.

3.1.2 Descrizione

I cristalli fotonici sono materiali artificiali che possono fare ai fotoni cosa i semiconduttori ordinari fanno agli elettroni: essi esibiscono un intervallo di banda fotonico nel quale i fotoni con una certa energia non possono propagarsi all'interno del cristallo, a prescindere dalla polarizzazione e dalla direzione di propagazione.

I cristalli fotonici sono caratterizzati da tre parametri: la topologia reticolare, la periodicità spaziale e le costanti dielettriche dei materiali costituenti [1]. Da una precisa selezione di questi parametri, un intervallo di banda può essere creato entro il quale è vietata la propagazione delle onde elettromagnetiche. Questa banda proibita è chiamata "intervallo di banda fotonico" (PBG, dall'inglese photonic band gap).

I cristalli fotonici si distinguono comunemente in mono, bi e tridimensionali dal numero di dimensioni della periodicità della struttura. Un esempio di cristallo fotonico mono, bi e tridimensionale è mostrato in figura 1 [1].

Se, per un certo intervallo di frequenza, un cristallo fotonico impedisce la propagazione di onde elettromagnetiche di qualsiasi polarizzazione che viaggiano in qualsiasi direzione da qualsiasi fonte, allora si dice che il cristallo ha una banda fotonica proibita completa. I cristalli fotonici monodimensionali non possono avere una banda fotonica proibita completa perché le interfacce del materiale hanno luogo solo lungo un asse. Per creare un bandgap fotonico completo, il reticolo dielettrico deve essere periodico lungo tre assi, formando cristalli fotonici tridimensionali con grande differenza tra le costanti dielettriche dei materiali costituenti.

3.1.3 Cristalli fotonici in natura

I cristalli fotonici sono presenti in natura. Un esempio noto di un cristallo fotonico è la pietra preziosa opale. I colori variabili del opale derivano da un fenomeno basato sulla diffrazione di Bragg della luce sui piani del reticolo di cristalli fotonici. Una foto di un opale è presentata in figura 2.

Esiste inoltre una specie di coleottero brasiliano con la caratteristica di riflettere il colore verde iridescente da qualsiasi angolazione [2]. Gli scienziati dell'Università dello Utah hanno scoperto che la struttura delle squame del coleottero è un cristallo fotonico ideale a base di diamante, con una cella unitaria che si ripete circa ogni 300 nm. Si ritiene che la struttura a base di diamante sia la struttura tridimensionale migliore per la luce visibile, perché essa può riflettere un ampio spettro di colori. Una foto di un coleottero brasiliano è mostrata in figura 3.



Figura 1: L'opale contiene una microstruttura fotonica naturale responsabile per il suo colore iridescente.



Figura 2: Il coleottero brasiliano *Lamprocyphus augustus* ha scaglie che contengono cristalli fotonici che danno all'insetto il suo unico luccichio verde.

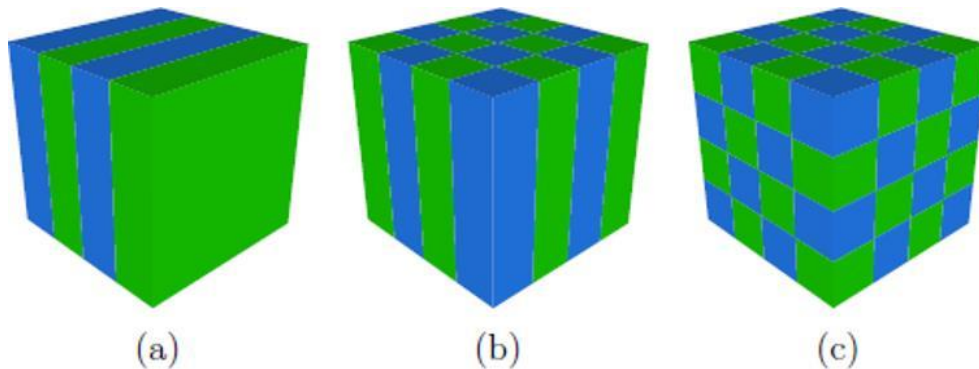


Figura 3: Illustrazioni di reticoli di cristalli fotonici costituiti da una variazione periodica della costante dielettrica rappresentata come cambiamento di colore. (a) Unidimensionale (b) bidimensionale (c) tridimensionale.

3.1.4 Storia

I primi studi sulla propagazione del campo elettromagnetico in materiali periodici furono condotti da Lord Reyleigh nel 1887 [3]. Rayleigh notò degli intervalli di banda dove la propagazione della luce è proibita. Concluse così che il cristallo corrispondeva a un reticolo periodico monodimensionale (1D) il quale impedisce alle onde elettromagnetiche di attraversare il materiale a causa di un effetto di risonanza. Il risultato di questo lavoro pionieristico aprì la porta allo sviluppo di materiali compositi usati per la manipolazione della luce.

In 1987, Jablonovitch [1] e John [4] proposero l'analogo ottico ai materiali semiconduttori, ovvero il concetto di unire l'elettromagnetismo classico e la fisica allo stato solido sotto forma di intervallo di banda fotonico omnidirezionale. L'idea di Yablonovitch era quella di usare i cristalli fotonici per ottenere dispositivi ottici più efficienti facendoli operare a lunghezze d'onda migliori, compresi laser a semiconduttore, transistor bipolari a eterogiunzione e celle solari.

Yablonovitch propose che la PBG prodotta dai PC potesse essere usata per sopprimere emissioni spontanee indesiderate e per potenziare determinate emissioni. John suppose che un cristallo fotonico basato su un dielettrico periodicamente variabile su una scala di lunghezza paragonabile alla lunghezza d'onda del visibile, potesse essere utilizzato per fotoni altamente focalizzati [4].

Basandosi sull'effetto quantistico della localizzazione degli elettroni nei semiconduttori, John sostenne che i specifici difetti in un PC artificiale possono permettere alla luce di essere intrappolata dalla PBG.

Pochi anni dopo, nel 1991, Yablonovitch e i suoi collaboratori produssero il primo cristallo fotonico praticando meccanicamente fori di un millimetro di diametro in un materiale con un indice di rifrazione di 3.6 [5]. Il materiale, conosciuto come "Jablonovit" impedì alle microonde di propagarsi in qualsiasi direzione, come se esistesse un intervallo di banda fotonico 3D.

Circa un decennio dopo, venne costruito con successo un cristallo fotonico che funzionasse nel infrarosso vicino (NIR, dall'inglese near infrared) (780-3000 nm) e nel visibile (450-750 nm). Da questi importanti articoli un'esplosione di ricerca condusse verso simulazioni numeriche e la realizzazione fisica di materiali artificiali. Lo sviluppo di nuovi metodi di nanofabbricazione hanno portato alla realizzazione di strutture mono, bi e tridimensionali nella risoluzione dei nanometri.

3.1.5 Origine del bandgap fotonico

Per semplicità verrà spiegata l'origine fisica del PBG per cristalli fotonici monodimensionali. Un PC monodimensionale è fatto da strati di materiali con costanti dielettriche alterne, come mostrato in figura 4. Questo sistema si ripete nella direzione z con una periodicità a e il periodo è dell'ordine di lunghezza d'onda della luce.

Un'onda piana che viaggia in direzione z , lungo la linea di periodicità, sarà dispersa all'interfaccia tra due materiali. Questo dà vita onde propaganti avanti e indietro nella struttura. Queste onde faranno interferenza fino a formare onde stazionarie [1].

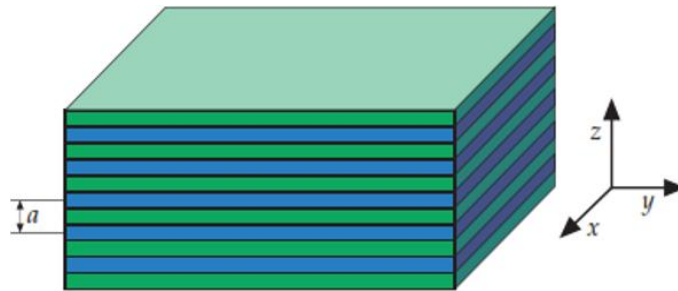


Figura 4: Uno schema di un cristallo fotonico monodimensionale.

La dispersione della luce in un materiale isotropo è data dall'equazione [1]:

$$\omega(k) = \frac{ck}{\varepsilon^{1/2}} \quad (1)$$

con c velocità della luce, k vettore d'onda e ε costante dielettrica, data dalle proprietà del mezzo dielettrico.

La figura 5 traccia la relazione di dispersione di un cristallo fotonico monodimensionale. In figura 5a entrambi gli strati di materiale dielettrico hanno la stessa costante dielettrica, creando una lastra di materiale con una periodicità artificiale [1]. La figura 5b mostra la relazione di dispersione della luce mentre si propaga attraverso uno stack dielettrico con una differenza relativa di permittività pari a uno, infine in figura 5c la differenza relativa di permittività è pari a dodici. Molti aspetti dei grafici delle figure 5b e 5c sono simili a quelli di figura 5a, tranne una regione di frequenza che non contiene modi fotonici, questa regione è nota come intervallo di banda fotonico. Questo intervallo nasce dalla differenza locale dei campi [3].

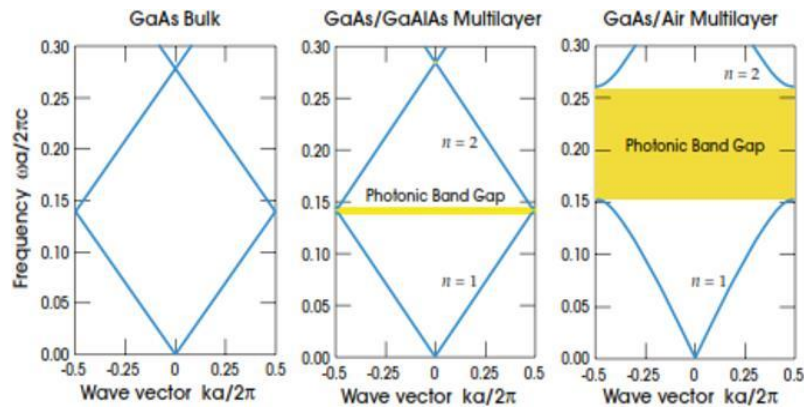


Figura 5: La struttura a bande fotoniche, calcolata per tre diversi casi. A sinistra: ogni strato ha la stessa costante dielettrica $\varepsilon = 13$. Centro: gli strati si alternano tra $\varepsilon = 13$ e $\varepsilon = 12$. A destra: gli strati si alternano tra $\varepsilon = 13$ e $\varepsilon = 1$.

Per una comprensione fisica di questi intervalli di banda è utile considerare il campo elettrico direttamente sopra e sotto l'intervallo, dove $k = \frac{\pi}{a}$. Qui, i modi sono onde stazionarie con lunghezze d'onda uguali a $2a$.

Questi modi hanno solo due possibili configurazioni all'interno della struttura: i modi sono situati all'interno degli strati di costante dielettrica alta o bassa (vedi figura 6). Qualsiasi altra configurazione viola la simmetria del sistema e quindi non è permessa. Diventa chiaro che, mentre i modi hanno la stessa lunghezza d'onda, i modi concentrati nel materiale con costante dielettrica maggiore sperimentano una distanza minore, e quindi una frequenza minore, rispetto ai modi concentrati nel materiale a costante dielettrica minore.

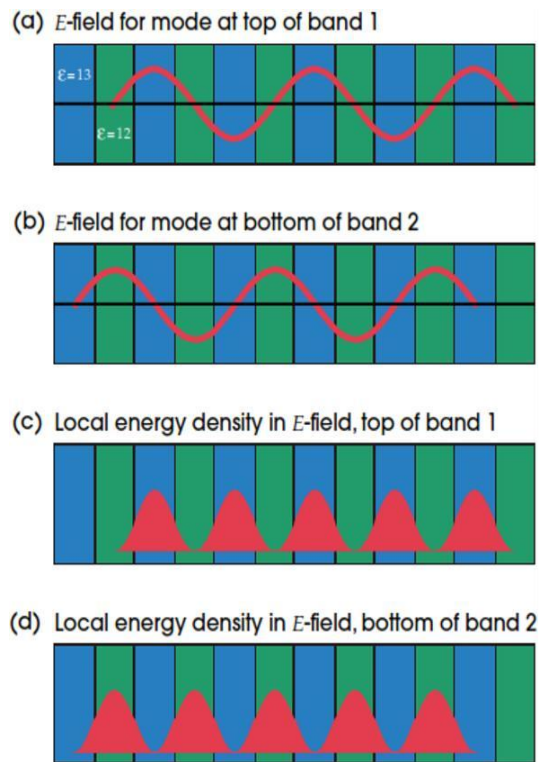


Figura 6: I modi oscillanti con intervallo di banda inferiore sono tracciati al centro della figura. (a) la banda del campo elettrico 1; (b) banda del campo elettrico 2; (c) intensità del campo elettrico 1; (d) intensità del campo elettrico 2. Nella rappresentazione del multistrato, blu indica la regione con costante dielettrica più alta ($\epsilon = 13$).

Questa differenza di frequenza fornisce il gap energetico nella relazione di dispersione fotonica analogamente al gap energetico tra la banda di valenza e la banda di conduzione in un materiale semiconduttore. La banda di frequenza inferiore viene comunemente chiamata “banda dielettrica” mentre la banda di frequenza superiore “banda dell’aria”. Infatti i due sistemi sono completamente analoghi, permettendo ai sistemi fotonici di essere scritti in “forma di Bloch”, costituita da un'onda piana modulata da a funzione sorgente dalla periodicità del reticolo.

Questo approccio diventa particolarmente utile quando si considera l'accoppiamento della luce con cristalli fotonici bi e tridimensionali.

3.2 Metamateriali

3.2.1 Introduzione ai metamateriali

Le proprietà ottiche di vari materiali e cristalli sono state ampiamente studiate e i loro fenomeni ottici come rifrazione, polarizzazione, birifrangenza, effetti lineari e non lineari, ecc. sono ben conosciuti [6-10]. La maggior parte dei cristalli fotonici sono otticamente anisotropi con le loro proprietà ottiche derivano dalle polarizzazioni atomiche e molecolari e dalla disposizione degli atomi nel materiale [6,8,9].

L'anisotropia in cristalli naturali è, però, molto piccola e l'anisotropia ottica può essere modificata solo in piccola parte applicando campi o sollecitazioni esterne. Di solito i cristalli hanno simmetrie ortoromboiche e non presentano simmetrie fortemente cilindriche o sferiche.

Negli ultimi due decenni, una nuova classe di materiali chiamati “metamateriali”, le quali proprietà elettromagnetiche o ottiche possono essere ricavate in base alle necessità [11-13], sono stati sviluppati. I metamateriali sono materiali compositi progettati artificialmente che utilizzano le risonanze della struttura per controllare e manipolare le onde e i fenomeni fisici in essi.

Le proprietà dei metamateriali dipendono dai materiali costituenti e dalla geometria della struttura. I metamateriali sono tipicamente ottenuti ripetendo periodicamente una cella unitaria chiamata “meta atomo”, che è l'analogo di un atomo o una molecola nei materiali naturali. Questi metamateriali possono mostrare proprietà che non si trovano nei materiali naturali. In generale, i metamateriali possono essere progettati per qualsiasi tipo di onda, come onde elettromagnetiche, onde acustiche, onde magnetiche o qualsiasi altro tipo di onda, ma qui in questa tesi, il nostro interesse è solo sui metamateriali per onde elettromagnetiche con frequenze che vanno dai 30 THz a 90 THz.

Alcune applicazioni di utilizzo dei metamateriali sono l'imaging nelle sub lunghezza d'onda, superlenti, emissioni spontanee potenziate, invisibilità elettromagnetica e applicazioni non lineari [12,13].

Nei metamateriali, l'anisotropia può essere cambiata letteralmente a piacimento. Quindi, a meno che progettati per risposte isotrope, la maggior parte dei metamateriali sono generalmente anisotropi. Ad esempio, i microfilari metallici orientati unidirezionalmente funzionano come un mezzo omogeneo con anisotropia uniassiale di frequenza di plasma molto bassa 1 GHz, ma se i microfilari fossero orientati uniformemente lungo tutte e tre le direzioni allora il mezzo diventerebbe isotropo, ma la frequenza di plasma rimarrebbe ugualmente molto piccola [14,15].

3.2.2 Classificazione dei metamateriali

Poiché i metamateriali sono materiali compositi, sono disomogenei a grandezze nell'ordine dei micron/nano ma possono essere descritti come un mezzo omogeneo su scale di lunghezza molto più grandi della lunghezza d'onda. Tecniche di omogeneizzazione come quella di Maxwell-Garnett e il formalismo di Bruggeman vengono usate per ottenere i parametri effettivi che descrivono la propagazione delle onde nei metamateriali. Per una valida omogeneizzazione, le dimensioni della cella unitaria dei metamateriali devono essere elettricamente o magneticamente piccole. L'effettiva permittività e l'effettiva permeabilità sono due parametri attraverso i quali le proprietà dei metamateriali possono essere descritte. Progettando i metamateriali con determinate permittività e permeabilità, i fenomeni fisici all'interno dei metamateriali possono essere controllati. In generale, la permittività effettiva e la permeabilità effettiva di un metamateriale sono funzioni complesse che variano con la frequenza. Nei metamateriali, il valore numerico della parte reale o immaginaria può essere positiva o negativa.

Per semplicità di classificazione, qui verranno considerati metamateriali isotropi e senza perdite nei quali la parte immaginaria dei parametri può essere considerata trascurabile.

Figura 7 mostra una classificazione generale dei materiali basata su permittività ϵ e permeabilità μ . Il primo quadrante corrisponde a mezzi cui entrambi i parametri sono positivi, essi vengono chiamati materiali doppi positivi (DPS, dall'inglese double positive media). La maggior parte dei materiali naturali appartengono a questa regione.

Il campo elettrico E , il campo magnetico H e il vettore d'onda k formano una triade destrorsa. Da qui il nome dei materiali che si trovano in questo quadrante, chiamati anche materiali della mano destra (RHM, dall'inglese right handed materials). Se uno dei parametri, la permittività o la permeabilità, diventano negativi, allora i metamateriali vengono chiamati materiali singoli negativi (SNG, dall'inglese single negative media) e questi si trovano nel secondo e quarto quadrante della figura 7. Il caso più interessante si verifica quando entrambi i parametri simultaneamente diventano negativi, allora si dice che i metamateriali sono doppiamente negativi (DNG, dall'inglese double negative media) e risiedono nel terzo quadrante come mostrato in figura 1. Se entrambi i parametri diventano negativi, allora è possibile la rifrazione negativa. In questa regione i vettori E , H e k formano una triade levogira e sono chiamati materiali levogiri (LHM, dall'inglese left handed materials). I metamateriali possono essere progettati per rientrare in uno di questi quattro quadranti.

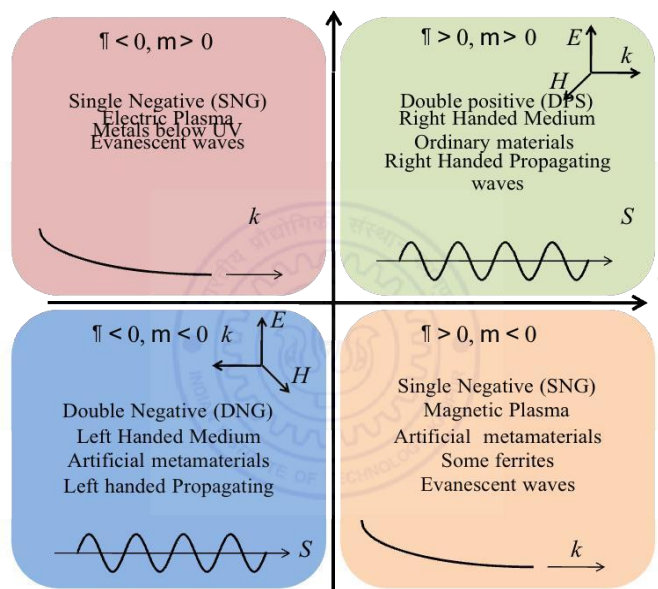


Figura 7: Uno schematico per mostrare la classificazione dei materiali basata sulla parte reale dei parametri del materiale ϵ e μ tracciati rispettivamente lungo gli assi x e y . Qui consideriamo solo mezzi isotropi. La linea curva decadente rappresenta un'onda evanescente mentre la linea oscillante rappresenta la propagazione onda.

In generale però i metamateriali sono anisotropi. Sappiamo che i materiali anisotropi possiedono una grande varietà di proprietà interessanti che non sono presenti nei materiali isotropi. Una classificazione che può essere fatta per i metamateriali anisotropi dipende dal comportamento della relazione di dispersione o sul segno degli autovalori dei parametri.

Poiché la dispersione di un'onda in un mezzo anisotropo biassiale è piuttosto complicata [16], si discuterà questo aspetto nel caso di metamateriali anisotropi uniassiali. Si consideri un mezzo uniassiale non magnetico $\mu = \mu_0(1,1,1)$ il cui tensore di permittività è $\varepsilon = \varepsilon_0(\varepsilon_x, \varepsilon_x, \varepsilon_z)$. In questo materiale la relazione di dispersione è data dalla seguente espressione:

$$\frac{(k_x)^2 + (k_y)^2}{\varepsilon_z} + \frac{(k_z)^2}{\varepsilon_x} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \quad (1.2)$$

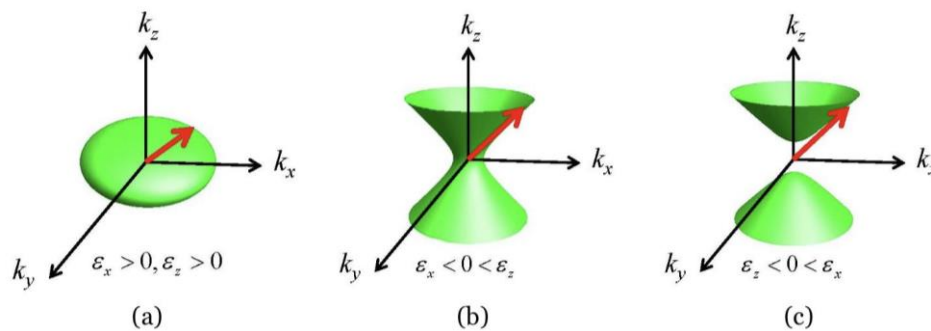


Figura 8: Superfici di un materiale uniassiale non magnetico in isofrequenza. (a) La superficie è un ellissoide quando $\varepsilon_x > 0$ e $\varepsilon_z > 0$. (b) La superficie è un iperboloide a una falda quando $\varepsilon_x < 0 < \varepsilon_z$ (c) La superficie è un iperboloide a due falde quando $\varepsilon_z < 0 < \varepsilon_x$.

Se nell'equazione (1.2) $\varepsilon_x > 0$ e $\varepsilon_z > 0$ la superficie isofrequenziale ($\omega = cost$) sarà un ellissoide come mostrato in figura 2a. Questo avviene in tutti i materiali naturali e anche nella maggior parte dei metamateriali. Se nell'eq. (1.2) il metamateriale ha $\varepsilon_x < 0 < \varepsilon_z$, allora la superficie isofrequenziale sarà un iperboloide ad una falda come

mostrato in figura 2b. Se $\varepsilon_z < 0 < \varepsilon_x$ allora la superficie sarà un iperboloide a due falde come mostrato in figura 2c.

Nel secondo e nel terzo caso il metamateriale presenta un'estrema anisotropia e il i metamateriali corrispondenti sono definiti come metamateriali indefiniti come gli autovalori della matrice di permittività non hanno segno definito, o come metamateriali iperbolici [17] dall'equazione della relazione di dispersione che diventa iperbolica. I metamateriali iperbolici possono non presentare risonanza e mostrando minori perdite rispetto ad altri metamateriali risonanti.

In generale, i metamateriali possono essere costruiti per lavorare nello spettro elettromagnetico dalle microonde alle frequenze del visibile. I metamateriali possono essere classificati anche in base alla lunghezza d'onda o alla frequenza d'onda di regime. I metamateriali sono metamateriali a microonde quando le loro frequenze di risonanza si trovano nella gamma dei gigahertz [14,15]. Nel regime del lontano infrarosso (circa (lunghezze d'onda comprese tra $10 \mu m$ e $100 \mu m$) le frequenze di risonanza si trovano nella regione dei terahertz e i metamateriali sono chiamati metamateriali terahertz [18,19]. Nelle frequenze dei terahertz, i metalli utilizzati nella costruzione dei metamateriali possono essere considerati come conduttori perfetti o ohmici. I metamateriali infrarossi sono quelli con frequenze di risonanza di lunghezza d'onda compresa tra $\lambda = 20 \mu m$ e $\lambda = 2 \mu m$. I metamateriali le lunghezze d'onda di risonanza più piccole sono noti come metamateriali ottici. A queste grandi frequenze, le risonanze sono dovute all'eccitazione superficiale plasmonica, perciò tali metamateriali sono chiamati metamateriali plasmonici [20-22]. In molti casi, la cella unitaria del metamateriale è comparabile con la lunghezza d'onda della radiazione interagente, in quei casi i metamateriali sarebbero più propriamente definiti come metamateriali fotonici [23-25].

Alcuni semplici esempi di metamateriali iperbolici sono i metamateriali stratificati [26] e i metamateriali a nanofili [27]. In figura 9 sono riportati gli schemi di questi due metamateriali.

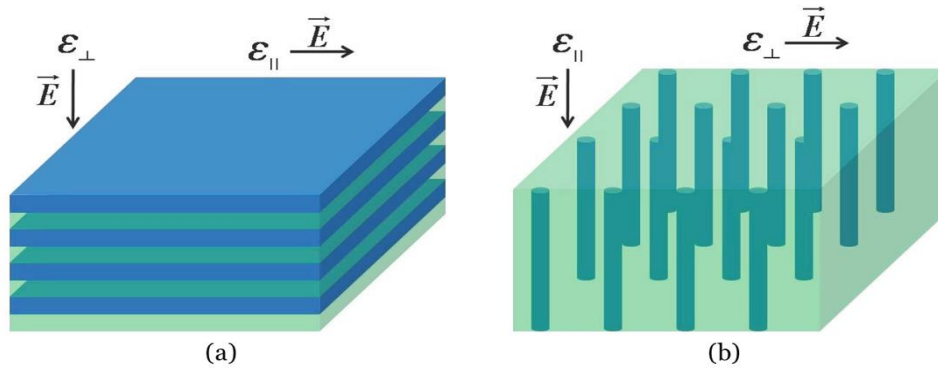


Figura 9: Lo schema di due tipi di metamateriali iperbolici. (a) Alternanza di sottili strati sottili di metallo e dielettrico (b) nanofili metallici di diametro piccolo inseriti in un dielettrico.

Un metamateriale con strati che si alternano di un metallo e un dielettrico di fatto si comporta come metamateriale iperbolico.

Si consideri un metamateriale iperbolico composto da strati sottili di silice (SiO_2) e metallo con spessori di d_1 e d_2 rispettivamente. La permittività effettiva può essere ottenuta osservando il requisito della continuità del campo. Se gli strati sono molto sottili, allora si può assumere che i campi in esso contenuti siano praticamente uniformi. Se il campo attraversa le interfacce degli strati sottili allora le componenti del campo elettrico E_1 e E_2 nei due materiali saranno continue. Pertanto, facendo la media del campo di spostamento attraverso l'interfaccia, la componente parallela della permittività effettiva può essere scritta come: $\epsilon_{\parallel} = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2 \eta}{1 + \eta}$ (2) dove $\eta = \frac{d_2}{d_1}$. Se il campo incidente è perpendicolare all'interfaccia degli strati sottili, allora le componenti del campo di spostamento D_1 e D_2 sarà continuo. Perciò, facendo la media dei componenti del campo elettrico, la componente perpendicolare della permittività

effettiva può essere ottenuta come: $\epsilon_{\perp}^{-1} = \frac{1 + \eta}{\epsilon_1 + \epsilon_2 \eta}$ (1.3)

Le componenti ϵ_{\parallel} e ϵ_{\perp} con la frequenza sono riportate in figura 10, dove si può notare una risonanza nella permittività. Inoltre, si nota che la dispersione iperbolica diventa possibile per entrambe le frequenze sotto ($\epsilon_{\parallel} < 0, \epsilon_{\perp} > 0$) sopra ($\epsilon_{\parallel} > 0, \epsilon_{\perp} < 0$) la frequenza di risonanza.

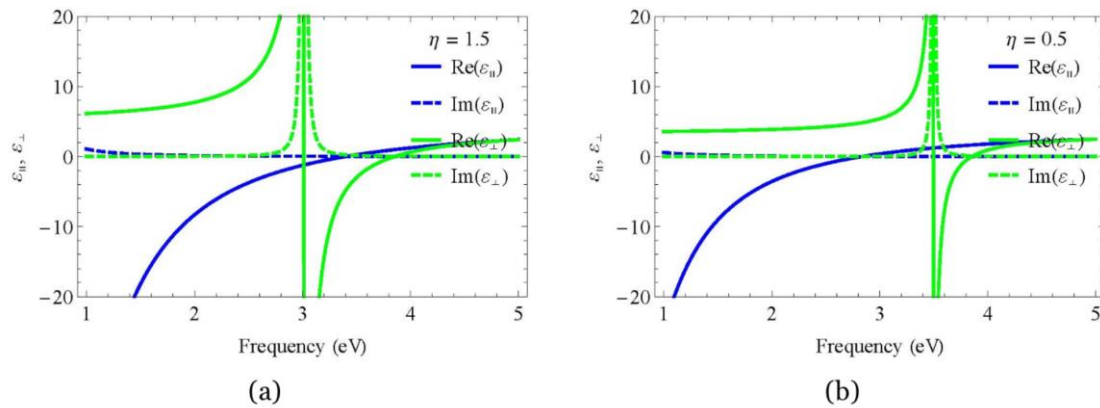


Figura 10: Grafici delle componenti della permittività ε_{\parallel} e ε_{\perp} di un metamateriale iperbolico stratificato composto da strati alterni di silice e un metallo. (a) $\eta = 1,5$ (b) $\eta = 0,5$.

I nanofili plasmonici incorporati in un mezzo dielettrico che sono illustrati in figura 10b possiedono anche loro una dispersione iperbolica. Si consideri ora ritenere una matrice di silice con incorporati nanofili metallici di diametro molto piccolo, orientati tutti lungo una direzione. Sia f la frazione di riempimento dei nanofili nella matrice di silice. Applicando un approccio simile al precedente caso troveremo le componenti effettive di permittività del metamateriale iperbolico. Se il campo incidente è lungo la direzione dei nanofili allora le componenti del campo elettrico saranno continue all'interfaccia tra nanofilo e la matrice di silice, dunque, facendo la media del campo si ottiene:

$$\varepsilon_{\parallel} = (1 - f)\varepsilon_1 + f\varepsilon_2 \quad (1.4)$$

D'altro canto, ε_{\perp} può essere ottenuta mediante una procedura omogeneizzazione. La figura 11 mostra la dispersione di metamateriali a nanofilo dove i nanofili sono inserito lungo una direzione in una matrice di silice.

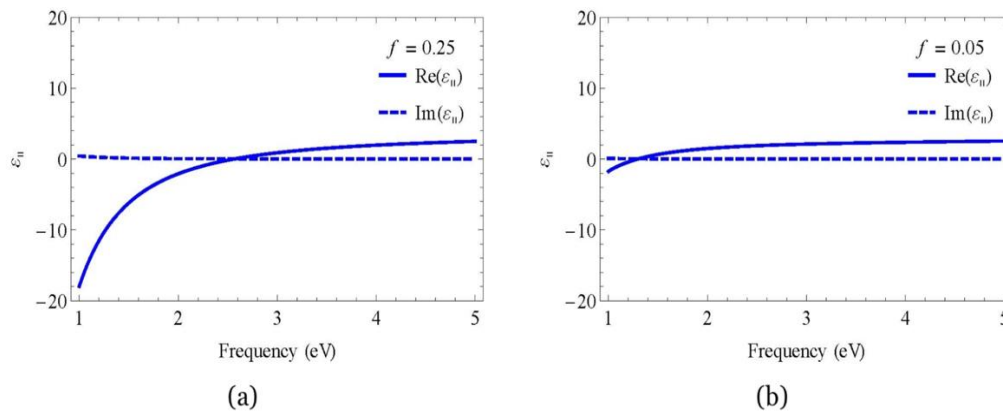


Figura 11: Grafici della componente $\epsilon_{||}$ della permittività del metamateriale iperbolico a nanofili metallici incorporati in una matrice di silica. (a) $f = 0,25$ e (b) $f = 0,05$.

Fino ad ora sono stati discussi brevemente i metamateriali e le loro classificazioni. Poiché i metamateriali sono materiali compositi, la più grande sfida risiede nella fabbricazione. Nella prossima sezione, verranno discusse alcune tecniche per fabbricare metamateriali.

3.2.3 Fabbricazione dei metamateriali

A seconda dello spettro elettromagnetico cui il metamateriale deve operare, diverse tecniche di fabbricazione devono essere utilizzate. Dalle microonde al visibile, la difficoltà di fabbricazione aumenta perché la cella unitaria diventa più piccola e c'è meno disponibilità di tecniche di fabbricazione, le quali diventano più costose sia in termini di tempo che di costi. Nei gigahertz, la fabbricazione è relativamente facile grazie alle grandi dimensioni dei meta atomi, che sono alcuni di millimetri. A queste misure, metodi di lavorazione convenzionale o metodi di fabbricazione dei circuiti stampati (PCB) possono essere utilizzati per fabbricare i metamateriali. Nell'intervallo dei terahertz, la dimensione dell'unità diventa dell'ordine delle decine di micrometri e sono disponibili varie tecniche come la microlavorazione laser, la litografia ottica, la litografia a raggio elettronico (EBL, dall'inglese electron beam lithography).

I nello spettro visibile, la difficoltà di fabbricazione aumenta enormemente grazie alle

piccole dimensioni dei meta atomi. In questo intervallo, la dimensione della cella unitaria è inferiore al micron. Ci sono pochissime tecniche che funzionano bene in questo range di dimensioni. Il fascio ionico concentrato (FIB, dall'inglese focused ion beam) e le tecniche EBL sono utili per questo scopo, ma hanno lo svantaggio di non poter essere usate per strutture di grandi dimensioni e sono molto lente e costose. La litografia ottica può essere usata rapidamente su scale grandi, ma ci sono altre limitazioni come la risoluzione e lo spessore delle strutture possibili. Nello spettro del visibile per realizzare metamateriali stratificati, esistono varie tecniche di deposizione di film sottili, ad esempio la deposizione termica tramite vapore, deposizione tramite raggio elettronico, deposizione laser pulsata, ecc. sono adatti.

Il metodo di cui si parlerà nelle seguenti sezioni di questa tesi, è un semplice metodo recentemente scoperto per produrre film di nanofili estremamente ben allineati, altamente compatti tramite allineamento spontaneo che avviene tramite filtraggio a vuoto.

3.3 Materiali ad emissione super Planckiana

3.3.1 Introduzione

La radiazione termica è un'onda elettromagnetica emessa da un oggetto come un risultato della sua temperatura [28]. Per un oggetto alla temperatura $T > 0$ K, oscillazioni casuali di carica elettrica sono indotte all'interno del materiale. Secondo la teoria elettromagnetica, queste cariche oscillanti emettono onde elettromagnetiche, che sono considerate radiazioni termiche. Nella storia, la radiazione termica da oggetti macroscopici è stata ben studiata. Nell'anno 1900, il fisico tedesco Max Planck propose il limite superiore di radiazione termica da un oggetto macroscopico arbitrario [29], ovvero la ben nota legge di Planck sulla radiazione del corpo nero. Questa famosa legge dice che per qualunque superficie di temperatura di T in equilibrio termico, la radiazione termica ha una potenza per unità superficie per unità frequenza che non può superare il limite del corpo nero [28].

$$B_T(\nu) = \pi \left(\frac{2\nu^2}{c_0^2} \right) \left(\frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)} - 1 \right) \quad (1.3)$$

con ν frequenza di emissione, k_B costante di Boltzmann, h costante di Planck, c_0 velocità della luce nel vuoto. Poiché il limite del corpo nero definisce la massima potenza emissibile da un singolo oggetto, esso può dunque essere usato per descrivere il massimo trasferimento di energia radiativa fra due oggetti. Tuttavia, lo stesso Planck riconobbe che il limite di corpo nero nell'equazione (1.3) fallisce nelle scale d'ordine micro o nano, quando le lunghezze caratteristiche delle geometrie sono paragonabili o inferiori rispetto alla lunghezza d'onda dominante della radiazione termica $\lambda_{th} = \frac{hc_0}{k_B T}$. Le misurazioni sperimentali mostrano infatti che il limite di Planck per un corpo nero può essere superato in caso di (i) trasferimento di energia termica radiativa tra due oggetti molto vicini e di (ii) emissione termica da un emettitore nella nanoscala. La radiazione super Planckiana è stata osservata nei seguenti lavori sperimentali. Alla fine degli anni '60, un trasferimento di energia radiativa anomala tra superfici metalliche piatte venne segnalato [30,31]. Nel 2005, il trasferimento di energia radiativa fra un microscopio a scansione rivestito d'oro e uno strato di *GaN* fu misurato [32] e fu dimostrato l'aumento del trasferimento di calore con la diminuzione della distanza. Nel 2008, un trasferimento di energia radiativo tra una microsfera di silica e una piastra di silica è stato misurato da un gruppo di ricercatori dell'MIT [33,34], dove i coefficienti di scambio termico furono direttamente misurati come tre ordini di grandezza superiori a quello del limite di radiazione del corpo nero [33]. Di recente, il trasferimento radiativo di energia super Planckiano è stato misurato per strutture più esotiche e materiali con configurazioni sperimentali più sofisticate, incluso tra una sfera di silica e silicio drogato [36,37], una sfera di silica e una matrice di nanofili [38], tra due piastre parallele [39] e tra film sottili paralleli [40,41]. Anche l'emissione termica super Planckiana da un singolo emettitore su scala nanometrica è stata osservata. Nel 2007, l'emissione termica da un nanofilo di platino con dimensione trasversale nell'ordine dei micron è risultata maggiore del limite del corpo nero calcolato in base alla sezione trasversale del componente. Nel 2013, l'emissione

termica di una fibra ottica con diametro di grandezza inferiore alla lunghezza d'onda è stato osservato essere maggiore della previsione della legge di Planck [42].

I fenomeni super Planckiani sono attribuiti alla "natura ondulatoria" della radiazione termica, mentre il limite del corpo nero tratta l'emissione termica come particelle che viaggiano lungo linee rette. Nella derivazione della legge di Planck, un corpo nero può essere modellizzato come un piccolo buco su una superficie di una grande camera a vuoto fatta di metallo perfetto alla temperatura T [43]. All'interno della camera, il "gas di fotoni" viene creato e annullato obbedendo alle statistiche di Bose-Einstein. Quindi la radiazione del corpo nero è essenzialmente la propagazione dei fotoni fuoriusciti dal buco, che possono essere visti come particelle che viaggiano lungo linee rette. Di conseguenza, il limite del corpo nero nell'equazione (1.3) non è valido quando (i) i fotoni non possono essere semplicemente trattati come particelle che si propagano, dove non possono viaggiare lungo le linee rette e (ii) l'area della superficie del corpo nero è inferiore alla lunghezza d'onda, dove il fotone non può passare per colpa del limite di diffrazione.

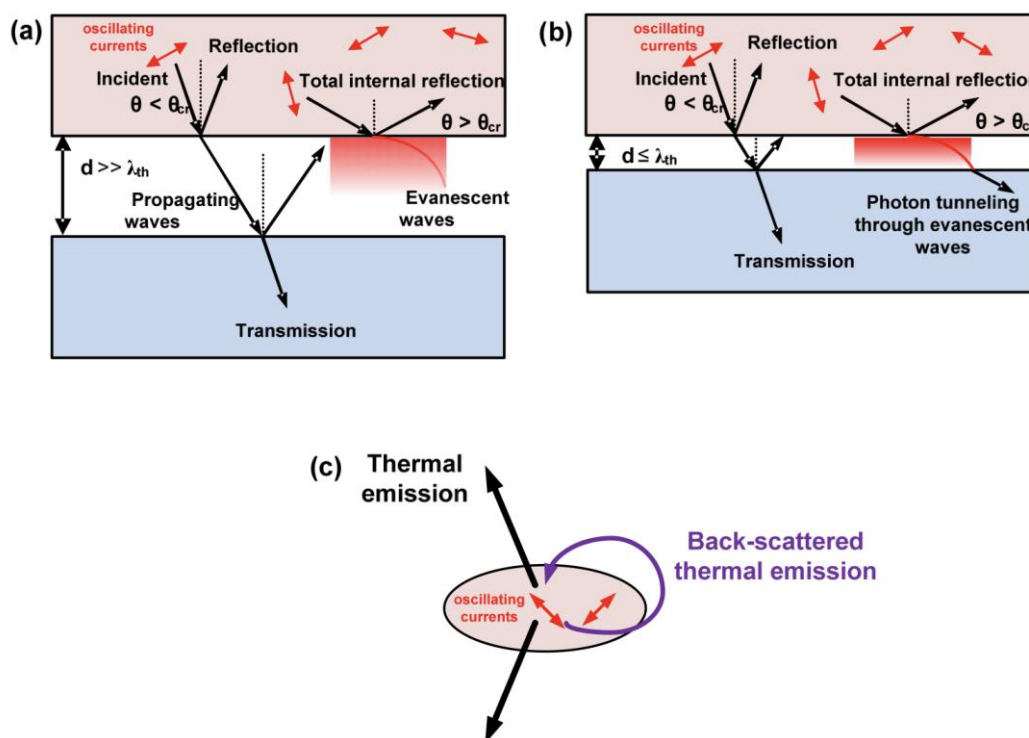


Figura 12: (a) Schema del trasferimento di energia termica radiativa nel campo

lontano. (b) Schema di trasferimento di energia radiativa termica nel campo vicino. (c) Lo schema dell'emissione termica di un emettitore termico nella microscala.

Per il caso di due oggetti molto vicini, il fenomeno super Planckiano è causato dal contributo delle onde evanescenti al trasferimento di energia radiativa, come illustrato nella figura 12a e 12b. Qui le onde evanescenti sono onde elettromagnetiche che decadono esponenzialmente lontano dall'emettitore, le quali possono essere eccitate dalla totale riflessione interna. All'interno dell'emettitore termico, le onde elettromagnetiche vengono emesse correnti oscillanti indotte termicamente. Alcune delle onde sfuggono dall'emettitore e diventano radiazione che si propaga, e alcune di esse rimangono intrappolate all'interno dell'emettitore a causa della totale riflessione interna. Quando i due oggetti sono separati da un ampio spazio, come mostrato nella figura 1, solo le onde che si propagano contribuiscono al trasferimento di energia e il trasferimento di energia radiativa è limitato dal limite di corpo nero. Tuttavia, quando gli oggetti sono separati da uno spazio di grandezza nella microscala, come mostrato in figura 1b, nella quale le onde evanescenti urtano sul assorbitore prima della totale attenuazione, sia le onde propaganti che le onde evanescenti contribuiscono al trasferimento di energia, portando a superare il limite del corpo nero. La radiazione termica proveniente dalle onde evanescenti è generalmente conosciuta come radiazione termica nel campo vicino. [44-47].

Anche per un singolo emettitore nella microscala, la sua emissione termica può superare il limite di corpo nero, specialmente nel caso le correnti oscillanti interagiscano fortemente con le proprie onde irradiate retrodiffuse, come illustrato nella figura 12c. In questo scenario, la potenza emessa da una sorgente di corrente può essere notevolmente aumentata perché le onde retrodiffuse aumentano fortemente l'intensità del campo elettrico alla fonte. Questa interazione è stata ben spiegata dall'effetto Purcell [48].

Per descrivere il trasferimento di energia termica radiativa tra due oggetti molto vicini e l'emissione termica di emettitore nella microscala, il formalismo di Planck deve essere abbandonato. Invece, la radiazione termica richiede di essere rigorosamente

formulata dall'elettrodinamica quantistica, teoria di primo principio [49-51] basata sul Teorema di fluttuazione-dissipazione [52-54], che collega le proprietà statistiche delle correnti aleatorie termicamente indotte con la temperatura.

La radiazione termica è quindi espressa come onde elettromagnetiche emesse da correnti casuali secondo le equazioni di Maxwell. Si noti che l'elettrodinamica quantistica è rigorosamente formulata dalla teoria quantistica dei campi [51,55]. Tuttavia, la formulazione classica dell'elettrodinamica quantistica proposto da S. M. Rytov è ampiamente usata [47,49]. Sulla base di questa teoria, i fenomeni super Planckiani sono stati previsti con successo per varie strutture comprese lastre parallele [50,56], metamateriali [57-59], grafene [60,61], nanofili [38,39], ecc..

3.3.2 Elettrodinamica classica

La radiazione termica, la luce visibile e le onde radio sono tutte onde elettromagnetiche, le quali sono essenzialmente campi elettrici e magnetici oscillanti che si propagano alla velocità della luce. Queste proprietà delle onde elettromagnetiche sono descritte dall'elettrodinamica. Per comprendere la radiazione termica dalla prospettiva delle onde, i principi fondamentali dell'elettrodinamica sono brevemente rivisti in questa sezione basata su sulle referenze [48,64].

In elettrodinamica, ci sono quattro grandezze chiave: (2) cariche elettriche ρ ; (3) corrente elettrica j , che è il moto della carica elettrica, cioè $j = \frac{\partial \rho}{\partial t}$; (4) campo elettrico E , che determina la forza elettrica subita da una particella carica q , cioè $F = qE$; (5) campo magnetico H , che determina la forza magnetica sperimentata da una particella carica in movimento q , cioè $F = qv \times \mu H$, dove v è la velocità della particella carica ed μ è la permeabilità del materiale. $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} N \cdot A^{-2}$ è la costante che indica la permeabilità del vuoto.

Le equazioni di Maxwell possono essere utilizzate per descrivere la correlazione tra queste quattro quantità chiave, come mostrato nell'equazioni (2)-(5)

$$\nabla \cdot D = \rho \quad (2)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (3)$$

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (4)$$

$$\nabla \times H = j + \frac{\partial D}{\partial t} \quad (5)$$

dove $D = \epsilon E$ è il campo di spostamento elettrico e $B = \mu H$ è il campo magnetico. ϵ è la permittività determinata dalle proprietà del materiale, e nel vuoto $\epsilon = \epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m. μ è la permeabilità e nel vuoto $\mu = \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ N · A⁻². Si noti che E, D, H, B, j, ρ nell'equazioni (2)-(5) sono le funzioni della posizione e del tempo. La velocità di propagazione delle onde elettromagnetiche c all'interno del materiale è uguale a

$$c = \sqrt{\frac{1}{\epsilon\mu}} \quad (6)$$

I campi E e H soddisfano anche le condizioni al contorno all'interfaccia tra due diversi materiali 1 e 2 , come

$$\hat{\mathbf{n}} \times (E_1 - E_2) = 0 \quad (7)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \times (H_1 - H_2) = K \quad (8)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot (D_1 - D_2) = \sigma \quad (9)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot (B_1 - B_2) = 0 \quad (10)$$

dove $\hat{\mathbf{n}}$ indica la direzione normale dell'interfaccia K e σ sono rispettivamente la sorgente di corrente superficiale esterna e la densità di carica superficiale esterna sul confine.

Le equazioni di Maxwell dimostrano che le onde elettromagnetiche possono essere eccitate dalla sorgente di corrente oscillante nel tempo, perché

$$\begin{aligned}
\nabla \times (\nabla \times E) &= \nabla \times \left(-\frac{\partial B}{\partial t} \right) \\
&= -\mu_0 \frac{\partial \nabla \times H}{\partial t} \\
&= -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left[j + \epsilon_0 \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} \right]
\end{aligned} \tag{11}$$

che porta a

$$\nabla \times (\nabla \times E) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial j}{\partial t} \tag{12}$$

L'equazione (12) ha la forma di "equazione d'onda". Si consideri il caso

unidimensionale senza perdere la generalità. $\nabla \times \nabla \times E = \nabla(\nabla \cdot E) - \nabla^2 E =$

$-\nabla^2 E$ all'interno di un mezzo omogeneo, che può essere ulteriormente ridotto a $-\frac{\partial^2}{\partial r^2}$.

La soluzione generale dell'equazione (12) allora è uguale $E = f(r - ct) + g(r + ct)$,

dove f e g sono funzioni diverse da zero se $\frac{\partial j}{\partial t} \neq 0$. Qui, f e g possono essere intesi

rispettivamente come l'onda che si propaga in avanti e all'indietro.

L'esatto profilo di campo dell'onda elettromagnetica $[E(r, t), H(r, t)]$ può quindi

essere determinato risolvendo l'equazione (12) insieme alle condizioni al contorno

nell'equazione (7)-(10). La dipendenza temporale del profilo del campo

$[E(r, t), H(r, t)]$ può essere ulteriormente eliminata assumendo che la sorgente di

corrente $j(r, t)$ e i campi abbiano la rappresentazione della trasformata di Fourier,

$$\begin{aligned}
j(r, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega j(r, \omega) \exp(-i\omega t) \\
E(r, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega E(r, \omega) \exp(-i\omega t) \\
H(r, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega H(r, \omega) \exp(-i\omega t)
\end{aligned} \tag{13}$$

dove $j(r, \omega)$, $E(r, \omega)$ e $H(r, \omega)$ sono noti rispettivamente come fasore della corrente elettrica, campo E e campo H. Sostituendo l'equazione (13) nell'equazione (12), l'equazione delle onde diventa

$$(\nabla \times \nabla \times -k^2)E(r, \omega) = i\omega\mu_0 j(r, \omega) \quad (14)$$

dove $k = \frac{\omega}{c}$ è definito come il vettore d'onda. Per l'operatore lineare $\nabla \times \nabla \times -k^2$, $E(r, \omega)$ può essere rappresentato in termini della funzione di Dyadic Green come [48]

$$E(r, \omega) = i\omega\mu_0 \int dr'^3 G(r, r', \omega) \cdot j(r', \omega) \quad (15)$$

dove la funzione di Dyadic Green $G(r, r', \omega)$ è essenzialmente un tensore 3 per 3 che è definito come

$$\nabla \times \nabla \times G(r, r', \omega) - k^2 G(r, r', \omega) = \mathbf{I}\delta(r - r') \quad (16)$$

Nell'equazione (16), \mathbf{I} è la matrice unitaria 3 per 3 ed δ è la funzione delta di Dirac. Si noti che trovare la soluzione analitica per l'equazione (14) e (16) può essere notoriamente difficile nei mezzi disomogenei. Tuttavia, possono sempre essere risolte con metodi numerici come il metodo degli elementi finiti (FEM), il metodo del dominio del tempo delle differenze finite (FDTD) o il metodo degli elementi di contorno (BEM). Il campo H può anche essere ottenuto da $H(r, \omega) = \frac{1}{i\omega\mu_0} \nabla \times E(r, \omega)$

La legge di conservazione dell'energia delle onde elettromagnetiche può essere derivata dalle equazioni di Maxwell come [48]

$$\begin{aligned} & \int_{\partial V} dr^2 \cdot [E(r, t) \times H(r, t)] \cdot \hat{\mathbf{n}} \\ = & -\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{1}{2} \int_V dr^3 [D(r, t) \cdot E(r, t) + B(r, t) \cdot H(r, t)] \right\} \quad (17) \\ & - \int_V dr^3 j(r, t) \cdot E(r, t). \end{aligned}$$

Nell'equazione (17), V è un volume arbitrario con il confine di ∂V . Il termine a sinistra dell'uguale indica il flusso di energia totale in uscita da ∂V , dove $E(r, t) \times H(r, t) = S(r, t)$ è definito come il vettore di Poynting, che indica la densità del flusso di energia delle onde elettromagnetiche. Sul lato destro, il primo integrale indica l'energia elettromagnetica immagazzinata in V , e il secondo termine indica il guadagno di energia all'interno V dovuto alla sorgente di corrente esterna $j(r, t)$. Inoltre, per i campi E e H , la media temporale del vettore di Poynting è uguale a $S(r, \omega) = \frac{1}{2} \text{Re}[E(r, \omega) \times H(r, \omega)^*]$ [48].

3.3.3 Elettrodinamica quantistica

L'elettrodinamica classica da sola non è sufficiente per formulare la radiazione termica, perché il valore delle correnti oscillanti indotte termicamente $j(r, t)$ nell'equazione (5) rimane indeterminato. Per descrivere le proprietà statistiche di $j(r, t)$, è necessario il Teorema di fluttuazione-dissipazione. Sebbene $j(r, t)$ sia un processo stocastico, può essere ancora scomposto spettralmente utilizzando la trasformata di Fourier [47]. Pertanto, si ha

$$\langle j(r, t)j(r', t')^* \rangle = \int d\omega d\omega' \langle j(r, \omega)j(r', \omega')^* \rangle \exp(-i\omega t + i\omega' t') \quad (18)$$

dove la parentesi $\langle \cdot \rangle$ indica la media dell'insieme statistico. Il valore medio delle correnti termiche fluttuanti è nullo, cioè $\langle j(r, \omega) \rangle = 0$. Tuttavia, la sua intensità non è nulla, cioè $\langle |j(r, \omega)|^2 \rangle \neq 0$, che è l'origine della radiazione termica.

Per descrivere l'intensità delle correnti fluttuanti indotte termicamente $j(r, \omega)$ all'interno di un emettitore termico alla temperatura T , il teorema di fluttuazione-dissipazione è formulato come [47,49,65]

$$\langle j(r, \omega) \cdot j(r', \omega')^* \rangle = \frac{4}{\pi} \omega \text{Im}[\epsilon] \Theta(\omega, T) \delta(\omega - \omega') \delta(r - r') \mathbf{I}, \quad (19)$$

dove * indica il complesso-coniugato; $\text{Im}[\epsilon]$ è la parte immaginaria della permittività dell'emettitore; $\Theta(\omega, T) = \hbar\omega / \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]$ è la distribuzione di Planck; $\delta(\omega - \omega')$ e $\delta(r - r')$ indicano l'incoerenza temporale e spaziale di $j(r, \omega)$. Poiché $j(r, \omega)$ è espresso come vettore colonna 3 per 1, la matrice unitaria 3 per 3 \mathbf{I} sul lato destro indica l'incoerenza delle correnti di fluttuazione a diverse polarizzazioni. Si noti che lo stesso Teorema di fluttuazione-dissipazione è generale e può essere applicato a qualsiasi sistema all'equilibrio termico. La derivazione dettagliata può essere trovata nelle referenze [48,49,51].

Di conseguenza, la radiazione termica può essere formulata dall'elettrodinamica quantistica, cioè dalle equazioni di Maxwell (2)-(5) e il Teorema di fluttuazione-dissipazione (19) [47,49]. In particolare, l'intensità $\langle |E(r, \omega)|^2 \rangle$ di campo dell'emissione termica può essere ricavata come

$$\begin{aligned}
\langle |E(r, \omega)|^2 \rangle &= \langle E(r, \omega)^* \cdot E(r, \omega) \rangle \\
&= \left[-i\omega\mu_0 \int_{V_E} dr'^3 j^*(r', \omega) G(r, r', \omega)^* \right] \cdot \left[-i\omega\mu_0 \int_{V_E} dr''^3 G(r, r'', \omega) j(r'', \omega) \right] \\
&= \omega^2 \mu_0^2 \int_{V_E} dr'^3 \int_{V_E} dr''^3 \text{Tr}[G(r, r', \omega)^* \cdot G(r, r'', \omega) \cdot \langle j(r'', \omega) j^*(r', \omega) \rangle] \\
&= \frac{4}{\pi} \omega^3 \mu_0^2 \Theta(\omega, T) \epsilon_0 \text{Im}[\epsilon] \int_{V_E} dr'^3 \int_{V_E} dr''^3 \text{Tr}[G(r, r', \omega)^* \cdot G(r, r'', \omega)],
\end{aligned} \tag{20}$$

dove V_E indica il volume dell'emettitore termico; $\text{Tr}[\cdot]$ è la traccia della matrice (proprietà: $\text{Tr}[ABC] = \text{Tr}[BCA]$).

Anche il flusso di energia radiativa $\left\langle \frac{1}{2} \text{Re}[E(r, \omega) \times H(r, \omega)^*] \right\rangle$ può essere derivato in modo simile. Ad esempio, la componente z del flusso di energia radiativa è uguale a

$$\left. \left\langle \frac{1}{2} \text{Re}[E \times H^*] \right\rangle \right|_z = \frac{1}{2} \text{Re}[\langle E_x^* H_y \rangle + \langle E_x H_y^* \rangle - \langle E_y H_x^* \rangle - \langle E_y^* H_x \rangle] \tag{21}$$

dove

$$\langle E_x^* H_y \rangle = -i \frac{4}{\pi} \omega^2 \mu_0 \Theta(\omega, T) \epsilon_0 \text{Im}[\epsilon] \int_{V_E} dr'^3 \int_{V_E} dr''^3 \text{Tr}[[G(r, r', \omega)^*]_x \cdot [G^H(r, r'', \omega)]_y]. \quad (22)$$

Nell'equazione (22), $G^H(r, r', \omega)$ indica la funzione magnetica di Dyadic Green, che è definita come

$$H(r, \omega) = \int dr'^3 G^H(r, r', \omega) \cdot j(r', \omega), \quad (23)$$

e può essere ulteriormente espressa come

$$G^H(r, r', \omega) = \mu_0 \nabla_r \times G(r, r', \omega). \quad (24)$$

Si noti che sia l'intensità del campo di radiazione termica nell'equazione (20) che il flusso di energia nell'equazione (22) sono espressioni deterministiche.

Le formulazioni di elettrodinamica quantistica nell'equazione (20) e l'equazione (22) forniscono la valutazione di primo principio per la radiazione termica. La formulazione dell'elettrodinamica quantistica non pone alcuna ipotesi sulla dimensione del sistema radiativo termico. Essa è applicabile sia al caso di radiazione termica in campo lontano che in campo vicino, mentre la formulazione di Planck può essere utilizzata solo per valutare la radiazione termica in campo lontano da oggetti macroscopici.

Bibliografia

- [1] E. Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2059, (1987)
- [2] Grifantini, Kristina. "Nature's photonic crystal- Technology Review". *Technology Review: The Authority of the future of technology*. web.13 feb.2011. <<
<http://technologyreview.computing/20840/>>
- [3] Lord Rayleigh. On the maintenance of vibrations by forces of doubleFrequency, and on the propagation of waves through a medium endowed with a periodic structure. *Philosophical Magazine*, 24, 145159, (1887).
- [4] S. John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 58, 2486, (1987).
- [5] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung, "Photonic Band Structure: The Face-Centered-Cubic Case Employing Nonspherical Atoms," *Phys. Rev. Lett.* 67, 2295-2298 (1991)
- [6] M. J. Weber, *Handbook of Optical Materials*, 1st ed. (CRC Press, USA, 2003).] [7] P. Y. Amnon Yariv, *Optical Waves in Crystals: Propagation and Control of Laser*
- [8] A. K. Ghatak and K. Thyagarajan, *Optical Electronics* (Cambridge University Press, New Delhi, 1989).
- [9] *Radiation* (John Wiley, USA, 2002).
- [10] A. Yariv, *Optical Electronics* (Oxford University Press, Virginia, 1990).
- [11] F. Capolino, *Metamaterials Handbook* (CRC Press, USA, 2009).
- [12] S. A. Ramakrishna and T. M. Grzegorzcyk, *Physics and Applications of Negative Refractive Index Materials*, 1st ed. (CRC Press, New York, 2009).

- [13] W. Cai and V. Shalaev, *Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications*, 1st ed. (Springer, New York, USA, 2010).
- [14] J. B. Pendry, A. J. Holden, W. J. Stewart, and I. Youngs, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4773 (1996).
- [15] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins, and W. J. Stewart, *Journal of Physics: Condensed Matter* 10, 4785 (1998).
- [16] M. Born, E. Wolf, A. Bhatia, D. Gabor, A. Stokes, A. Taylor, P. Wayman, and W. Wilcock, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light* (Cambridge University Press, UK, 2000).
- [17] D. R. Smith and D. Schurig, *Phys. Rev. Lett.* 90, 077405 (2003).
- [18] W. J. Padilla, M. T. Aronsson, C. Highstrete, M. Lee, A. J. Taylor, and R. D. Averitt, *Phys. Rev. B* 75, 041102 (2007).
- [19] H. Chen, J. F. O'Hara, A. J. Taylor, R. D. Averitt, C. Highstrete, M. Lee, and W. J. Padilla, *Opt. Express* 15, 1084 (2007).
- [20] W. Cai, U. K. Chettiar, A. V. Kildishev, and V. M. Shalaev, *Nature photonics* 1, 224 (2007).
- [21] F. J. Garcia-Vidal, L. Martn-Moreno, and J. B. Pendry, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 7, S97 (2005).
- [22] A. K. Sarychev and G. Tartakovsky, *Phys. Rev. B* 75, 085436 (2007). [23] D. Artigas and L. Torner, *Phys. Rev. Lett.* 94, 013901 (2005).
- [24] S. Linden, C. Enkrich, G. Dolling, M. Klein, J. Zhou, T. Koschny, C. Soukoulis, S. Burger, F. Schmidt, and M. Wegener, *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* 12, 1097 (2006).

- [25] G. Dolling, M. Wegener, C. M. Soukoulis, and S. Linden, *Opt. Express* 15, 11536 (2007). [26] Z. Liu, H. Lee, Y. Xiong, C. Sun, and X. Zhang, *Science* 315, 1686 (2007).
- [27] J. Yao, Z. Liu, Y. Liu, Y. Wang, C. Sun, G. Bartal, A. M. Stacy, and X. Zhang, *Science* 321, 930 (2008).
- [28] R. Siegel, *Thermal Radiation Heat Transfer, Fourth Edition* (Taylor & Francis, 2001). [29] M. Planck, *The Theory of Heat Radiation* (Dover, 1959).
- [30] C. . Hargreaves, *Phys. Lett. A* 30, 491 (1969).
- [31] G. A. Domoto, R. F. Boehm, and C. L. Tien, *J. Heat Transfer* 92, 412 (1970).
- [32] A. Kittel, W. Müller-Hirsch, J. Parisi, S. A. Biehs, D. Reddig, and M. Holthaus, *Phys. Rev. Lett.* 95, 1 (2005).
- [33] S. Shen, A. Narayanaswamy, and G. Chen, *Nano Lett.* 9, 2909 (2009).
- [34] A. Narayanaswamy, S. Shen, and G. Chen, *Phys. Rev. B* 78, 115303 (2008).
- [35] J. Shi, P. Li, B. Liu, and S. Shen, *Appl. Phys. Lett.* 102, 183114 (2013).
- [36] P. J. van Zwol, S. Thiele, C. Berger, W. A. de Heer, and J. Chevrier, *Phys. Rev. Lett.* 109,
- [38] [J. Shi, B. Liu, P. Li, L. Y. Ng, and S. Shen, *Nano Lett.* 15, 1217 (2015).
- [39] R. S. Ottens, V. Quetschke, S. Wise, a. a. Alemi, R. Lundock, G. Mueller, D. H. Reitze, D. B. Tanner, and B. F. Whiting, *Phys. Rev. Lett.* 107, 014301 (2011).
- [40] B. Song, Y. Ganjeh, S. Sadat, D. Thompson, A. Fiorino, V. Fernández-Hurtado, J. Feist, F.J. Garcia-Vidal, J. C. Cuevas, P. Reddy, and E. Meyhofer, *Nat. Nanotechnol.* 10, 253 (2015).

- [41] B. Song, D. Thompson, A. Fiorino, Y. Ganjeh, P. Reddy, and E. Meyhofer, *Nat. Nanotechnol.* (2016).
- [42] C. Wuttke and A. Rauschenbeutel, *Phys. Rev. Lett.* 111, 024301 (2013).
- [43] J. J. Brehm and W. J. Mullin, *Introduction to the Structure of Matter: A Course in Modern Physics* (Wiley, 1989).
- [44] S. Basu, Z. M. Zhang, and C. J. Fu, *Int. J. Energy Res.* 33, 1203 (2009).
- [45] X. Liu, L. Wang, and Z. M. Zhang, *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* 19, 98 (2015)
- [46] B. Song, A. Fiorino, E. Meyhofer, and P. Reddy, *AIP Adv.* 5, (2015).
- [47] K. Joulain, J.-P. Mulet, F. Marquier, R. Carminati, and J.-J. Greffet, *Surf. Sci. Rep.* 57, 59 (2005).
- [48] L. Novotny and B. Hecht, *Principle of Nano-Optics*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2012).
- [49] S. M. Rytov, Y. A. Kravtsov, and V. I. Tatarskii, *Principles of Statistical Radiophysics*, Vol. 3. (Springer-Verlag, 1989).
- [50] D. Polder and M. Van Hove, *Phys. Rev. B* 4, 3303 (1971).
- [51] C. H. Henry and R. F. Kazarinov, *Rev. Mod. Phys.* 68, 801 (1996).
- [52] H. B. Callen and T. A. Welton, *Phys. Rev.* 83, 34 (1951).
- [53] R. Kubo, *Reports Prog. Phys.* 29, 255 (1966).
- [54] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 3rd Ed. (Butterworth-Heinemann, 1980).
- [55] T. Søndergaard and B. Tromborg, *Phys. Rev. A* 64, 033812 (2001).

- [56] S.-A. Biehs, E. Rousseau, and J.-J. Greffet, *Phys. Rev. Lett.* 105, 234301 (2010).
- [57] B. Liu and S. Shen, *Phys. Rev. B* 87, 115403 (2013).
- [58] S.-A. Biehs, M. Tschikin, and P. Ben-Abdallah, *Phys. Rev. Lett.* 109, 104301 (2012).
- [59] X. L. Liu, R. Z. Zhang, and Z. M. Zhang, *Int. J. Heat Mass Transf.* 73, 389 (2014).
- [60] O. Ilic, M. Jablan, J. D. Joannopoulos, I. Celanovic, H. Buljan, and M. Soljačić, *Phys. Rev. B* 85, 155422 (2012).
- [61] B. Liu, Y. Liu, and S. Shen, *Phys. Rev. B* 90, 195411 (2014).
- [62] V. A. Golyk, M. Krüger, and M. Kardar, *Phys. Rev. E* 85, 046603 (2012).
- [63] A. W. Rodriguez, M. T. H. Reid, and S. G. Johnson, *Phys. Rev. B* 88, 054305 (2013).
- [64] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, 1998).
- [65] S. Basu, Z. M. Zhang, and C. J. Fu, *Int. J. Energy Res.* 33, 1203 (2009).

Capitolo 4 Nanotubi di carbonio

4.1 Il carbonio

Il carbonio è l'elemento più versatile nella tavola periodica, grazie al tipo, alla forza e al numero di legami che può formare con molti altri elementi. La diversità dei legami e le loro corrispondenti geometrie consentono l'esistenza di isomeri strutturali, isomeri geometrici ed enantiomeri. Questi si trovano in strutture grandi e complesse e permettono di formare un'infinita varietà di molecole organiche.

Le proprietà del carbonio sono una diretta conseguenza della disposizione degli elettroni attorno al nucleo dell'atomo. Ci sono sei elettroni in un atomo di carbonio, condivisi equamente tra gli orbitali 1s, 2s e 2p. Poiché gli orbitali atomici 2p possono contenere fino a sei elettroni, il carbonio può formare fino a quattro legami; tuttavia, gli elettroni di valenza, coinvolti nel legame chimico, occupano entrambi gli orbitali 2s e 2p.

I legami covalenti si formano per promozione degli elettroni 2s su uno o più orbitali 2p; gli orbitali ibridi risultanti sono la somma degli orbitali originali. A seconda di quanti orbitali p sono coinvolti, ciò può avvenire in tre modi diversi. Nel primo tipo di ibridazione, l'orbitale 2s si accoppia con uno degli orbitali 2p, formando due orbitali ibridi sp^1 in una geometria lineare, separati da un angolo di 180° . Il secondo tipo di ibridazione prevede l'ibridazione dell'orbitale 2s con due orbitali 2p; a formare di conseguenza tre orbitali sp^2 . Questi, che sono sullo stesso piano, sono separati da un angolo di 120° . Nella terza ibridazione, un orbitale 2s si ibrida con i tre orbitali 2p, producendo quattro orbitali sp^3 separati da un angolo di 109.5° . L'ibridazione sp^3 produce le caratteristiche disposizioni tetraedriche dei legami. In tutti e tre i casi, l'energia necessaria per ibridare gli orbitali atomici è data dall'energia libera di formare legami chimici con altri atomi.

Il carbonio può legarsi in un legame sigma σ e un legame pi greco π mentre forma una molecola; la struttura molecolare finale dipende dal livello di ibridazione degli orbitali di carbonio. Un atomo di carbonio ibridato sp^1 può formare due legami σ e due legami π , il carbonio ibridato sp^2 forma tre legami σ e un legame π e un atomo di carbonio ibridato sp^3 forma quattro legami σ . Il numero e la natura dei legami determinano la geometria e le proprietà degli allotropi del carbonio.

4.1.1 Allotropi del carbonio

Il carbonio nella fase solida può esistere in tre forme allotropiche: grafene, diamante e buckminsterfullerene (figura 1).

Il diamante ha una struttura cristallina in cui ogni atomo sp^3 di carbonio ibridato è legato ad altri quattro atomi in una disposizione tetraedrica. Il reticolo cristallino conferisce al diamante la sua durezza (è la sostanza più dura conosciuta) ed eccellenti proprietà di conduzione del calore (circa cinque volte migliori del rame). I legami ibridi sp^3 gli conferiscono le sue proprietà di isolante elettrico e trasparenza ottica.

La grafene è costituita da fogli planari stratificati di atomi di carbonio ibridati sp^2 legati insieme in un reticolo esagonale. La diversa geometria dei legami chimici rende la grafene scivolosa, opaca ed elettricamente conduttiva. A differenza del diamante, ogni atomo di carbonio in uno strato di grafene è legato solo ad altri tre atomi; gli elettroni possono muoversi liberamente da un orbitale non ibridato p ad un altro, formando una rete infinita di legami π delocalizzati che dà origine alla conducibilità elettrica.

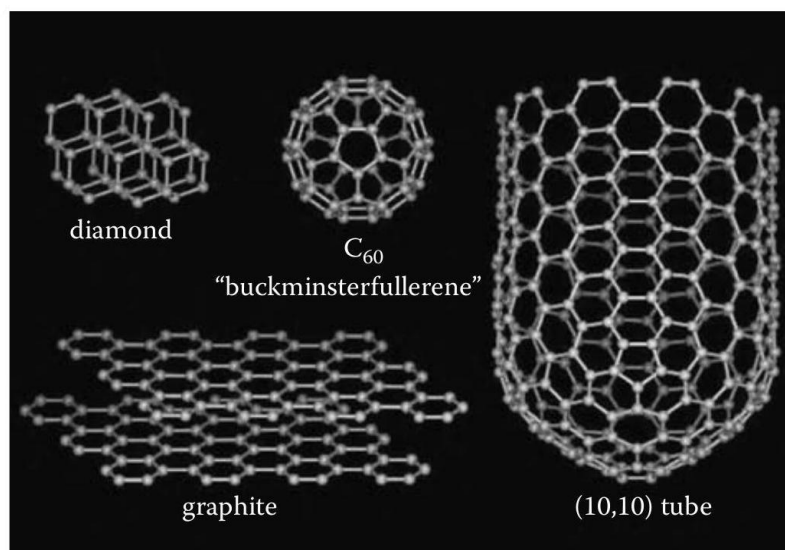


Figura 1 I tre allotropi del carbonio.

I buckminsterfullereni, o fullereni, sono il terzo allotropo del carbonio e sono costituiti da una famiglia di molecole sferoidali o cilindriche con tutti gli atomi di carbonio ibridati sp^2 . La forma tubolare dei fullereni, i nanotubi, sarà l'argomento di questo capitolo, e nelle prossime sezioni verrà fornita una descrizione dettagliata della loro storia e proprietà.

4.2 Storia

I fullereni sono stati scoperti nel 1985 da Rick Smalley, insieme ai suoi colleghi [1]. Il C₆₀ è stato il primo fullerene ad essere scoperto. Il C₆₀, o "bucky ball", è una molecola a forma di pallone da calcio (icosaedrico) con 60 atomi di carbonio legati insieme in pentagoni ed esagoni. Gli atomi di carbonio sono ibridati sp^2 , ma contrariamente alla grafene, non sono disposti su un piano. La geometria del C₆₀ tende i legami degli atomi di carbonio ibridati sp^2 , creando nuove proprietà per il C₆₀. La grafene è un semimetallo, mentre C₆₀ è un semiconduttore.

La scoperta del C₆₀ è stata, come molte altre scoperte scientifiche, un incidente. Tutto ebbe inizio perché Kroto era interessato alla polvere interstellare, ovvero poliiini a catena lunga creati dalle stelle giganti rosse. Smalley e Curl avevano sviluppato una

tecnica per analizzare i cluster di atomi prodotti dalla vaporizzazione laser con la spettrometria di massa a tempo di volo (TOFMS, dall'inglese time-of-flight mass spectrometry), ciò attirò l'attenzione di Kroto. Quando utilizzarono un bersaglio di grafene, furono in grado di produrre e analizzare i poliini a catena lunga. Nel settembre del 1985 i collaboratori sperimentando con il plasma di carbonio, confermarono la formazione di poliini. Essi osservarono inoltre due misteriosi picchi di massa 720 e, in misura minore, 840, corrispondenti rispettivamente a 60 e 70 atomi di carbonio (figura 2). Ulteriori esperimenti determinarono una struttura sferica, portando alla conclusione che il C_{60} è composto da 12 pentagoni e 20 esagoni disposti a formare un icosaedro troncato.

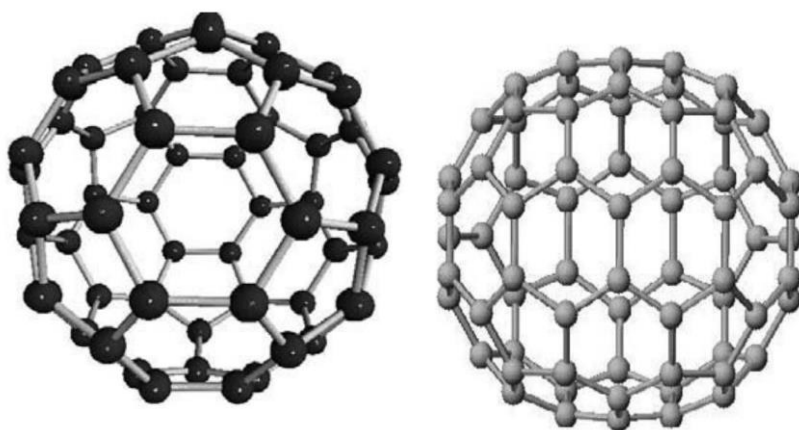


Figura 2 Modelli dei primi fullereni scoperti, il C_{60} e il C_{70} .

La ricerca ebbe un nuovo slancio quando nel 1990 venne dimostrato che il C_{60} poteva essere prodotto con un semplice apparecchio di evaporazione ad arco, facilmente reperibile in molti laboratori. Fu mentre veniva utilizzato un tale evaporatore che lo scienziato giapponese Sumio Iijima scoprì i nanotubi di carbonio nel 1991 [3]. I tubi contenevano almeno due strati (MWCNT), spesso molti di più, e avevano un diametro esterno compreso tra 3 nm e 30 nm circa. Erano chiusi ad entrambe le estremità.

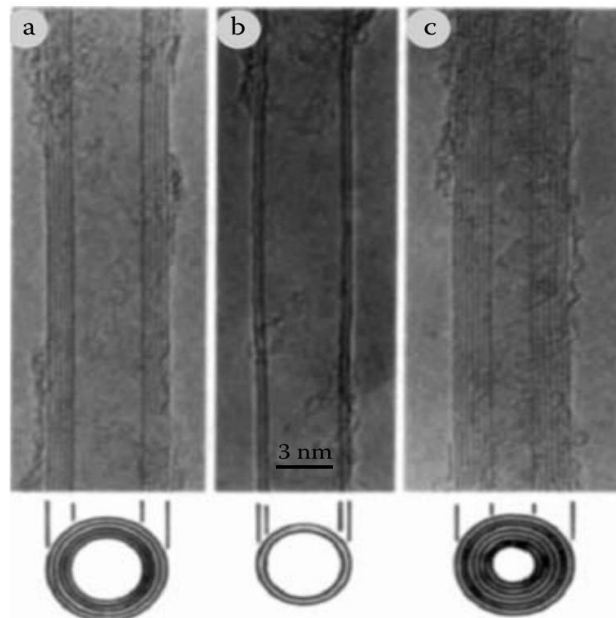


Figura 3 Micrografie elettroniche a trasmissione (TEMs, dall'inglese transmission electron micrographs) dei primi nanotubi di carbonio a parete multipla (MWNT, dall'inglese multi wall carbon nanotubes) [2].

Nel 1993 venne scoperta una nuova classe di CNT, con un solo strato. Questi nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT, dall'inglese single wall carbon nanotubes) sono generalmente più stretti dei tubi a parete multipla, con diametri tipicamente nell'intervallo 1-2 nm.

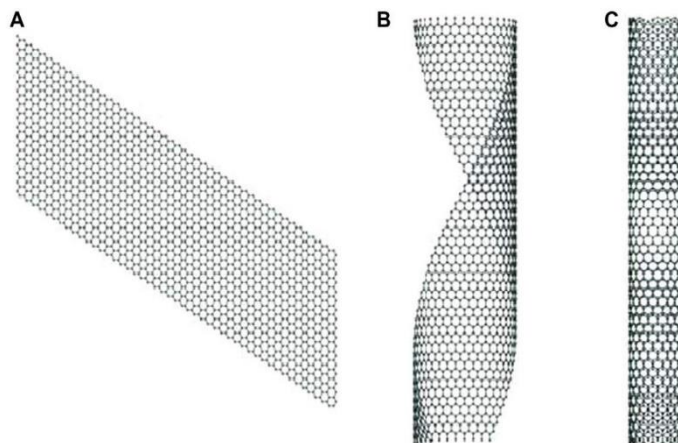


Figura 4 Diagrammi schematici che mostrano diversi tipi di CNT e altre strutture di carbonio: (a) strato piano di grafene (b) strato di grafene parzialmente arrotolato (c) SWCNT.

Fu presto stabilito che queste nuove fibre avevano una serie di proprietà eccezionali e questo portò ad un aumento della ricerca sui CNT. È importante notare, tuttavia, che i tubi di carbonio su scala nanometrica, prodotti cataliticamente, erano ben noti da molti anni prima della scoperta di Iijima. Il motivo principale per cui questi primi tubi non suscitarono grande interesse è che erano strutturalmente piuttosto imperfetti, quindi non avevano proprietà particolarmente interessanti.

I nanotubi di carbonio sono stati prodotti e osservati in una varietà di condizioni prima del 1991. Ma molti credono che il rapporto di Iijima del 1991 sia di particolare importanza e portò i CNT alla consapevolezza della comunità scientifica nel suo insieme.

4.3 Proprietà elettroniche

4.3.1 Struttura dei CNT

I nanotubi di carbonio sono fogli di grafene che sono stati arrotolati a forma di tubo. Un foglio di grafene può essere arrotolato in più di un modo, producendo diversi tipi di CNT (il grafene è un singolo strato di grafene (figura 5)).

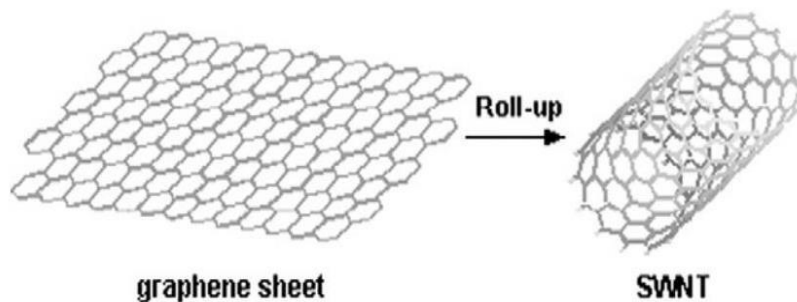


Figura 5 Arrotolamento di un singolo strato di grafene in SWCNT.

I CNT sono considerati strutture quasi unidimensionali (forma buckytube 1D) in base al loro elevato rapporto lunghezza/diametro. Le strutture più importanti sono SWCNT e MWCNT. Un SWCNT è considerato come un cilindro con un solo strato di grafene avvolto mentre i MWCNT sono simili a una raccolta di SWCNT concentrici. La lunghezza e il diametro di queste strutture differiscono molto da quella degli SWCNT e, naturalmente, anche le loro proprietà sono molto diverse. I legami nei CNT sono sp^2 e sono costituiti da reticoli a nido d'ape e sono una struttura senza soluzione di continuità, con ogni atomo unito a tre atomi vicini, come nella grafene. I tubi possono quindi essere considerati a tutti gli effetti come fogli di grafene arrotolati.

Il tipo di CNT dipende da come il foglio di grafene è orientato al rotolamento. Questa proprietà è specificata da un vettore, chiamato vettore chirale, che definisce come viene arrotolato il foglio di grafene. La figura 6 mostra come un foglio esagonale di grafene venga arrotolato per formare vari tipi di CNT.

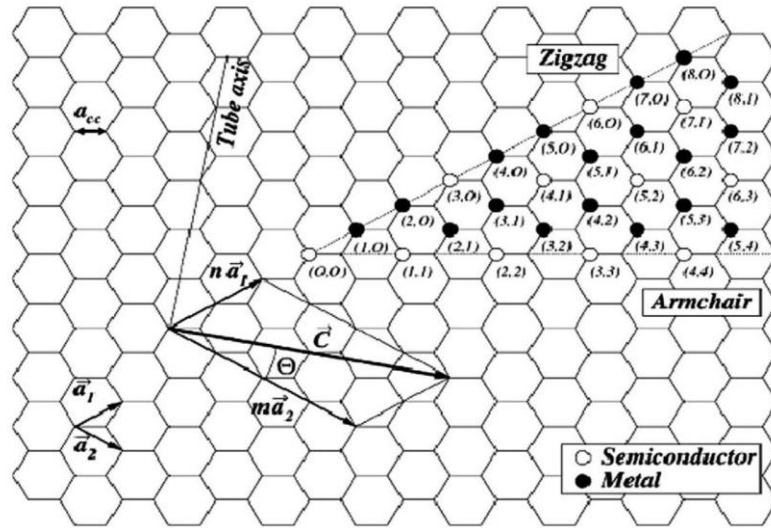


Figura 6 Diagramma di un foglio 2D di grafene che mostra la classificazione della struttura vettoriale utilizzata per definire la struttura dei CNT.

Il vettore è determinato da due numeri interi (n, m) . Scelti due atomi in uno strato planare di grafene, uno viene utilizzato come origine. Il vettore chirale C parte dal primo atomo verso il secondo ed è definito dalla relazione:

$$C = na_1 + ma_2$$

dove n e m sono numeri interi e a_1 e a_2 sono i vettori di cella unitari del reticolo bidimensionale formato dagli strati di grafene. La direzione dell'asse dei CNT è perpendicolare al vettore chirale. Per esempio; per produrre un CNT con gli indici $(6,3)$, diremo che lo strato viene arrotolato in modo che l'atomo etichettato $(0,0)$ si sovrapponga a quello etichettato $(6,3)$.

La lunghezza del vettore chirale C è la circonferenza del CNT ed è data dalla relazione:

$$c = |C| = a\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}$$

Dove il valore a è la lunghezza del vettore della cella unitaria a_1 o a_2 . Questa lunghezza a è correlata alla lunghezza del legame carbonio-carbonio a_{cc} dalla relazione:

$$a = |a_1| = |a_2| = a_{cc}\sqrt{3}$$

Per la grafene, la lunghezza del legame carbonio-carbonio è $a_{cc} = 0.1421$ nm [4]. Lo stesso valore è spesso utilizzato per i CNT, ma a causa della curvatura del tubo un valore leggermente più grande $a_{cc} = 0.144$ nm dovrebbe essere una migliore approssimazione [5].

Usando la lunghezza circonferenziale c , il diametro del CNT è quindi dato dalla relazione:

$$d = c/\pi$$

L'angolo tra il vettore chirale e l'asse del nanotubo a zig-zag è l'angolo chirale θ . Con i numeri interi n e m già introdotti prima, questo angolo può essere definito da:

$$\theta = \tan^{-1}(m\sqrt{3})/(m + 2n)$$

I nanotubi di carbonio sono descritti solo dalla coppia di numeri interi (n, m) che è legata al vettore chirale. Si può vedere dalla figura 7 tre tipi di CNT con questi valori:

- $m = 0$ per tutti i tubi a zig-zag ($\theta = 30^\circ$);
- $n = m$ per tutti i tubi a poltrona ($\theta = 0^\circ$);
- Altrimenti, per $n \neq m$ sono chiamati a tubo chirale ($0^\circ < \theta < 30^\circ$).

Il valore di (n, m) determina la chiralità dei CNT e influenza le proprietà ottiche, meccaniche ed elettroniche degli stessi. I CNT con $|n - m| = 3i$ sono metallici come nei tubi (10,10) e quelli con $|n - m| = 3i \pm 1$ sono semiconduttori come nei tubi (10,0) (con i un numero intero).

Le strutture a poltrona e a zig-zag dei CNT hanno un alto grado di simmetria. Questi nomi si riferiscono alla disposizione degli esagoni attorno alla circonferenza. Mentre la struttura chirale si riferisce al fatto che possono esistere in due forme speculari.

I tre modi in cui uno strato di grafene può essere arrotolato in un tubo sono mostrati in figura 7.

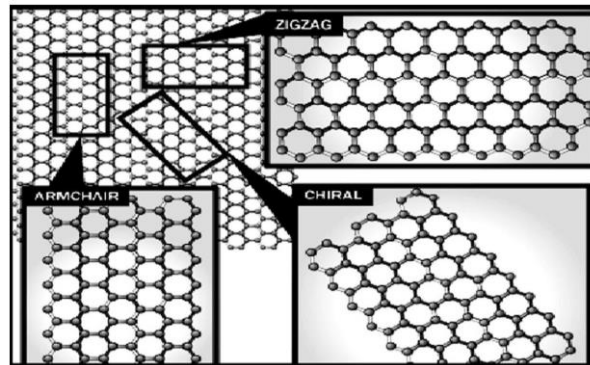


Figura 7 Diagramma schematico che mostra il modo in cui si formano le diverse strutture di chiralità dei CNT.

Il cappuccio terminale dei CNT è formato da pentagoni ed esagoni. Il tappo più piccolo in grado di adattarsi al cilindro dei CNT sembra essere il noto emisfero C_{60} . Il più piccolo valore sperimentale di diametro di un CNT è 0.7 nm [6]. Tuttavia, alcuni autori hanno recentemente scoperto CNT con un diametro di 0.4 nm [7-13]. Questi CNT sono talvolta ricoperti da un dodecaedro C_{20} .

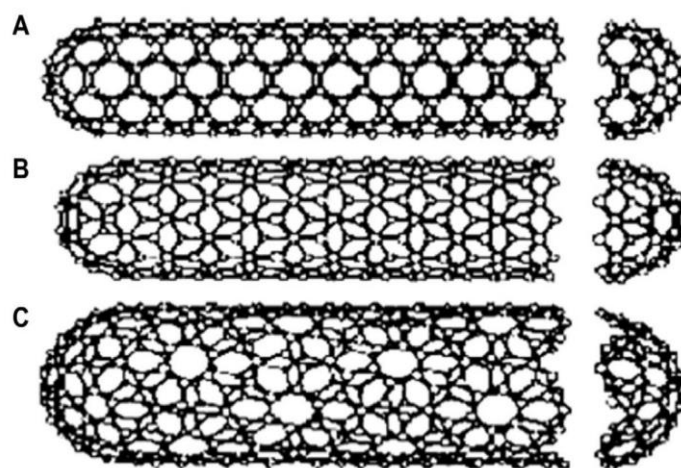


Figura 8 Struttura di CNT con diverse chiralità. La differenza nella struttura è facilmente visibile all'estremità aperta dei tubi (a) struttura a poltrona (b) struttura a zig-zag, (c) struttura chirale.

Gli atomi di carbonio sono fortemente (covalentemente) legati l'uno all'altro (distanza carbonio-carbonio ~ 0.14 nm). Gli strati stessi sono legati piuttosto debolmente l'uno all'altro (interazione debole di tipo Van der Waals a lungo raggio, distanza interstrato di ~ 0.34 nm). L'accoppiamento debole tra gli strati conferisce alla grafene la sua morbidezza, proprietà che consente di utilizzare la grafene in una matita per scrivere.

La natura del legame di un CNT è descritta dalla chimica quantistica applicata, in particolare dall'ibridazione orbitale. Il legame chimico dei CNT è composto interamente da legami sp^2 , simili a quelli della grafene. Questa struttura di legame, che è più forte dei legami sp^3 presenti nel diamante, fornisce alle molecole la loro grande forza. I CNT si allineano naturalmente in corde tenute insieme dalle forze di Van der Waals. Sotto elevata pressione, i CNT possono fondersi insieme, scambiando alcuni legami sp^2 con dei legami sp^3 , offrendo grandi possibilità di produrre cavi resistenti e di lunghezza illimitata attraverso collegamenti ad alta pressione [9].

4.3.2 Dispersione elettronica

Le proprietà elettroniche del grafene sono state ampiamente studiate quindi qui verranno descritte solo le proprietà utili per dedurre la struttura a bande dei nanotubi.

I nanotubi di carbonio a parete singola possono essere metalli o semiconduttori a seconda della loro chiralità. La loro metallicità può essere dedotta da considerazioni puramente geometriche legate al loro angolo chirale.

Si consideri il reticolo esagonale del grafene, i punti K e K' agli angoli della prima zona di Brillouin (detti punti di Dirac) sono di particolare importanza per le loro proprietà elettroniche. La banda di valenza e la banda di conduzione si incontrano solo nei punti di Dirac [14], rendendo il grafene un semiconduttore a bandgap zero. La sua dispersione elettronica vicino ai punti di Dirac è ben descritta da

$$E(\delta k) = \pm \hbar v_F \delta k$$

dove $v_F = \frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{2\hbar} \approx 9.5 \times 10^5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ è la velocità di Fermi dell'elettrone, $\gamma_0 = 2.9 \text{ eV}$ è l'energia di salto più vicina, $a = |a_1| = |a_2| = 2.49 \text{ \AA}$ e δk è il vettore d'onda con origine nel punto K o K'.

La relazione di dispersione elettronica può essere dedotta direttamente dal grafene utilizzando il metodo di ripiegamento della zona, che impone la condizione al contorno periodica $\psi(x + nC_h) = \psi(x)$ sul grafene. Il vettore d'onda continuo del grafene è sostituito da un nuovo vettore. Come si può vedere dalla figura 9 uno specifico nanotubo (n, m) sarà metallico se una sottobanda attraversa il punto K o altrimenti sarà semiconduttore. Delle considerazioni geometriche relative al vettore chirale C_h permettono di dedurre che la condizione affinché un nanotubo sia metallico è $n - m = 3\ell$ ($\ell \in \mathbb{N}$) [15-17]. Definendo $\nu \equiv n - m \pmod{3}$, possiamo vedere che se $\nu = 0$ il nanotubo è metallico e $\nu = \pm 1$ se è un semiconduttore.

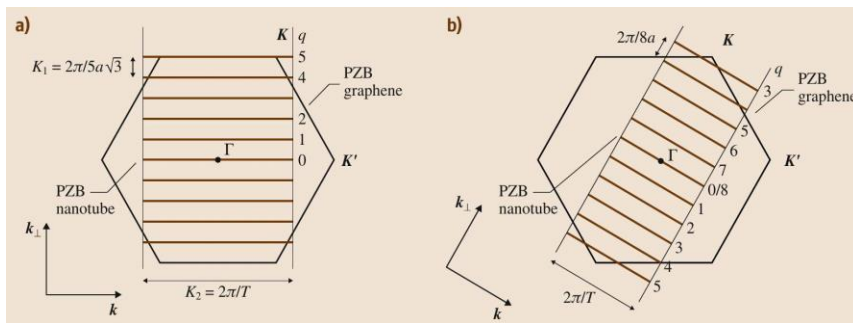


Figura 9 Prima zona di Brillouin e vettori di (a) un nanotubo a poltrona (5,5) e (b) un nanotubo a zigzag (8,0).

Delle considerazioni importanti sono che:

- I nanotubi metallici hanno una dispersione lineare e portatori di carica senza massa, proprio come il grafene, il loro materiale genitore.
- I nanotubi semiconduttori hanno una banda proibita $E_g = \frac{2\gamma_0 a_{C-C}}{d_t} \approx 0.839 \frac{\text{eV} \cdot \text{nm}}{d_t}$.

- I nanotubi a poltrona (n, n) sono gli unici nanotubi veramente metallici.
- I nanotubi semiconduttori sviluppano un gap di banda dipendente dalla chiralità (con un termine proporzionale a $\cos(3\theta)$).

4.4 Proprietà termiche

Sin dalla loro scoperta ci si è aspettato che i SWCNT possedessero delle proprietà termiche particolari. Questo per la disposizione esagonale dei legami di carbonio e per la natura stessa dei legami di carbonio sp^2 .

4.4.1 Calore specifico

Il calore specifico C_v della grafene deriva dal contributo dei fononi e degli elettroni:

$$C_v = C_{\text{ph}} + C_{\text{el}}$$

Il contributo dei fononi al calore specifico può essere calcolato da:

$$C_{\text{ph}} = \int_0^{\omega_{\text{max}}} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \rho(\omega)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} d\omega \quad (1)$$

dove $\rho(\omega)$ è la densità fononica degli stati e ω_{max} è la più alta energia fononica del materiale.

Il contributo elettronico, invece, può essere valutato da:

$$C_{\text{el}} = \Omega \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{df}{dT} N(E) dE \quad (2)$$

dove f è la funzione di Fermi-Dirac e Ω è il volume d-dimensionale.

Secondo le equazioni (1) e (2), il rapporto tra C_{ph} e C_{el} è

$$\frac{C_{ph}}{C_{el}} \approx \frac{v_{ph}}{v_F} \approx 10^2$$

Di conseguenza, il contributo elettronico al calore specifico può essere ignorato. Per un SWCNT semiconduttore non drogato, C_{el} è ancora più piccolo e dovrebbe decadere più rapidamente al diminuire della temperatura.

La figura 10 mostra che il calore specifico dei SWCNT, che è più basso di quello del grafene ma è più alto di quello della grafene.

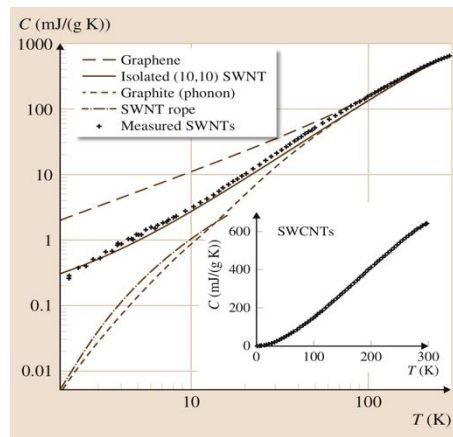


Figura 10 Calore specifico misurato di SWCNT, confrontato con le previsioni di calore specifico di nanotubi isolati (10,10), corde di SWCNT, uno strato di grafene e grafene.

4.4.2 Conducibilità termica

In questa sezione verranno considerati solo gli elementi diagonali della matrice di conducibilità termica

$$\kappa_{zz} = \sum c v_z^2 \tau$$

dove c è il calore specifico, v_z è la velocità di gruppo, τ il tempo di rilassamento di un dato stato fononico e la somma è su tutti gli stati fononici. Per $T \ll \Theta_D$, il tempo di rilassamento è determinato dalla diffusione di impurità e difetti e si può assumere in prima approssimazione costante. Ma a causa del fattore $v_z^2 \tau$, i modi fononici con

maggiore v_z e τ dovrebbero contribuire di più. Per ogni modo fononico, il quanto di conduttanza termica è

$$G_{\text{th}} = \frac{\pi^2 k_B T}{3 h}$$

e quindi la conducibilità termica effettiva è

$$\kappa_{\text{eff}} = G_{\text{th}} \frac{L}{\pi d_t \delta d}$$

dove L è la lunghezza del nanotubo di carbonio, d_t è il suo diametro e δd è lo spessore effettivo su cui si propaga il fonone, che di solito si assume essere la distanza tra due strati di grafene. A temperature molto basse, solo quattro modi contribuiscono a κ . All'aumentare della temperatura, vengono popolate più sottobande e quindi κ aumenterà più rapidamente fino a quando non inizierà a diminuire τ a causa della diffusione dei fononi. Quando $T \gg \Theta_D$, τ diminuirà significativamente e di conseguenza diminuirà anche κ . Quindi dovrebbe esserci un punto di ginocchio in $\kappa(T)$, dove raggiunge il suo massimo.

Nei SWCNT metallici o drogati, anche i sistemi di elettroni contribuiscono alla conducibilità termica. Principalmente, la conducibilità termica elettronica κ_{el} può essere determinata dalla conducibilità elettronica mediante la legge Wiedemann-Franz

$$\frac{\kappa_{\text{el}}}{\sigma} \approx L_0$$

dove $L_0 = 2.45 \cdot 10^8 (\text{V/K})^2$ è il numero di Lorenz e σ è la conducibilità elettronica. La stima di κ_{el} è solitamente inferiore di uno o due ordini di grandezza a κ_{ph} e quindi può essere ignorata nella maggior parte dei casi.

Come mostrato in figura 11a, la conducibilità termica dei SWCNT è stata prevista $40000 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$ al suo massimo e $3600 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$ a temperatura ambiente [18]. D'altra parte però, i picchi di κ misurati sono inferiori di circa un ordine di grandezza come mostrato in

figura 11b, probabilmente a causa di imperfezioni o per la lunghezza ridotta dei nanotubi.

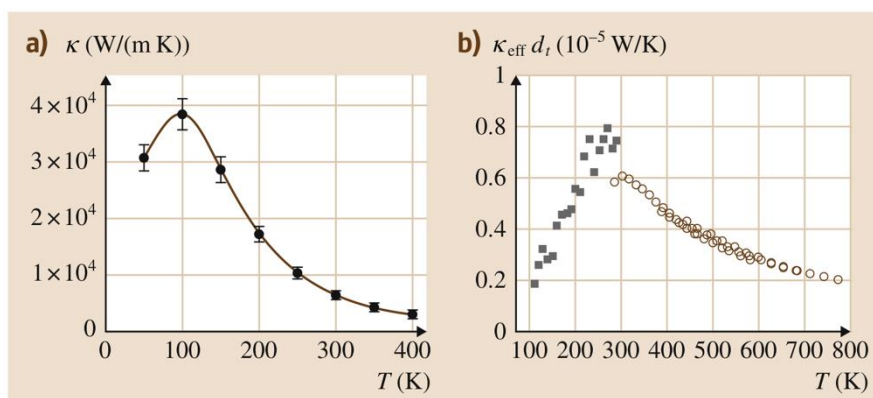


Figura 11 (a) Conducibilità termica calcolata di un SWCNT isolato (10,10), in funzione della temperatura. (b) Conducibilità termica misurata adattata al diametro di un SWNT isolato, in funzione della temperatura.

Quando i SWCNT sono raggruppati, κ diminuirà fortemente a seconda della morfologia del campione. La riduzione può essere attribuita a un'estinzione dei modi fononici da parte delle interazioni intertubo. Questo effetto dovrebbe essere più significativo per strutture di CNT ben allineati. Un altro motivo è il trasporto debole alle giunzioni tubo-tubo. È stato previsto che in una rete di CNT, κ obbedirebbe a [12]

$$\kappa \sim \rho^2 L^2$$

dove ρ è la densità dei tubi nella rete. Questo apre la possibilità di regolare la conduttività termica di un dispositivo SWCNT, da un buon conduttore termico a un buon isolante termico.

4.5 Proprietà meccaniche

Negli ultimi due decenni, gli SWCNT hanno suscitato un notevole interesse grazie alle loro straordinarie proprietà meccaniche, come la loro capacità di sostenere grandi deformazioni, la loro eccellente rigidità e l'elevata resistenza. Inoltre, la maggior parte

delle tecniche di sintesi convenzionali si traduce in SWCNT disposti in corde con un impilamento fitto, formando così fibre ad alte prestazioni.

4.5.1 Proprietà elastiche

Overney et al. sono stati i primi a riferire sulla rigidità strutturale dei nanotubi di carbonio [19], modellizzando SWCNT costituiti da 100, 200 e 400 atomi.

Successivamente venne sottolineato da Treacy et al. che risultati implicavano un modulo di Young compreso tra 1,5 e 5 TPa [20]. Lu seguì con uno studio approfondito delle proprietà elastiche degli SWCNT (tabella 1) e delle funi di SWCNT tramite esperimenti empirici [21].

(n_1, n_2)	$R(\text{nm})$	C_{11}	C_{33}	$B(\text{TPa})$	$E(\text{TPa})$	$M(\text{TPa})$	ν
(5,5)	0.34	0.397	1.054	0.191	0.971	0.436	0.280
(6,4)	0.34	0.397	1.054	0.191	0.972	0.437	0.280
(7,3)	0.35	0.397	1.055	0.190	0.973	0.454	0.280
(8,2)	0.36	0.397	1.057	0.190	0.974	0.452	0.280
(9,1)	0.37	0.396	1.058	0.191	0.974	0.465	0.280
(10,0)	0.39	0.396	1.058	0.190	0.975	0.451	0.280
(10,10)	0.68	0.398	1.054	0.191	0.972	0.457	0.278
(50,50)	3.39	0.399	1.054	0.192	0.972	0.458	0.278
(100,100)	6.78	0.399	1.054	0.192	0.972	0.462	0.277
(200,200)	13.5	0.399	1.054	0.192	0.972	0.478	0.277
Grafene lungo il piano basale	1.6	—	0.008	1.02	0.44	0.16	0.16
Grafene lungo l'asse	—	0.036	0.008	0.0365	0.004	0.012	0.012
Diamante lungo l'asse del cubo	1.07	1.07	0.442	1.063	0.5758	0.104	0.104

Tabella 1 Coefficienti elastici e moduli di nanotubi a parete singola. (n, m) sono gli indici chirali, R è il raggio in nm , C_{11} e C_{33} sono le costanti elastiche rispettivamente lungo il piano basale e la direzione assiale. B, E, M sono i moduli di compressibilità,

Young e taglio in unità di TPa ed ν è il rapporto di Poisson. I valori sperimentali per la grafene e il diamante sono elencati per il confronto.

Il modulo di Young E è stato estratto dalla derivata seconda dell'energia di deformazione ab initio rispetto alla deformazione assiale $\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2}$. Il modulo di Young a trazione (≈ 1 TPa, un valore che è in buon accordo con la costante elastica della grafene C_{11}) e il modulo di taglio a torsione dei singoli SWCNT sono risultati paragonabili a quelli del diamante e a quelli di un foglio di grafene. I loro moduli elastici si sono dimostrati insensibili a caratteristiche strutturali come la chiralità e il raggio. Bisogna tenere presente che per dedurre proprietà come il modulo di Young dei SWCNT, è necessario adottare una convenzione per lo spessore effettivo del nanotubo. Lu ha scelto 0.34 nm (ora una convenzione ampiamente accettata) come spessore della parete SWCNT nei suoi calcoli. Lo studio di Lu sulle corde di SWCNT, ciascuna composta da 100-500 SWNT a poltrona di dimensioni uniformi disposte in ordine esagonale, le trovò morbide lungo il piano basale ma molto rigide lungo la direzione assiale. I loro moduli di Young (media ≈ 0.6 TPa) risultarono essere circa la metà di quelli del diamante, valori che diminuiscono con il raggio del nanotubo.

È interessante notare che, mentre gli SWCNT possono essere molto rigidi nella direzione assiale (come è evidente dagli alti valori del modulo di Young a trazione) e possono sperimentare una notevole instabilità strutturale sotto compressione, torsione o flessione nella direzione radiale. Yakobson et al. hanno modellizzato l'instabilità dei SWCNT esposti a compressione assiale. Essi hanno trovato che i nanotubi soggetti a grandi deformazioni si trasformano in modo reversibile in quattro diversi modelli morfologici, ognuno dei quali corrisponde a un brusco rilascio di energia e a una singolarità nell'energia di deformazione rispetto alla curva di deformazione (figura 12). Le simulazioni di flessione e torsione hanno portato a crolli della sezione trasversale dei SWCNT. Crolli e appiattimenti della sezione trasversale possono verificarsi anche nelle funi di SWCNT a causa delle forze attrattive di van der Waal tra i tubi. Tersoff e Ruoff hanno studiato il modello di deformazione degli SWCNT nelle funi e hanno

concluso che i tubi rigidi con diametri < 1 nm deformano in modo insignificante mentre quelli con diametri > 2.5 nm si appiattiscono l'uno contro l'altro formando così una struttura a nido d'ape [22].

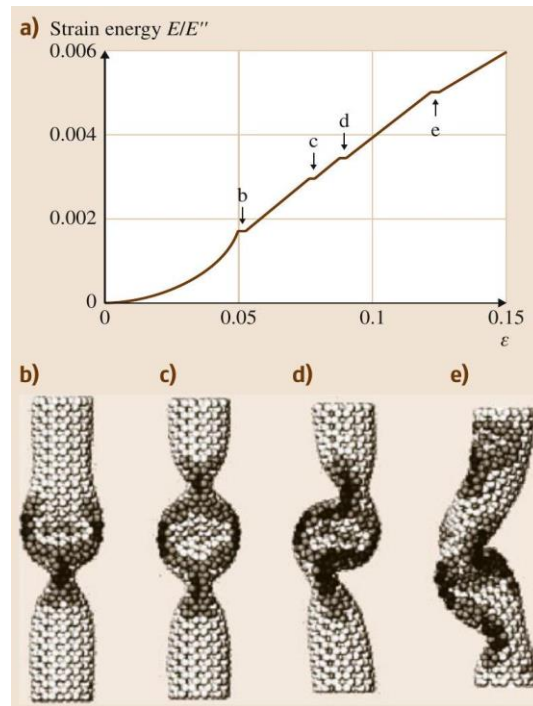


Figura 12 (a) Simulazione MD di un SWCNT di lunghezza 6 nm, diametro 1 nm a poltrona (7,7) sotto compressione assiale. L'energia di deformazione mostra quattro singolarità b, c, d, e come mostrato nell'energia di deformazione (normalizzata alla sua derivata seconda) rispetto alla curva di deformazione ϵ corrispondente ai cambiamenti di forma (b) in corrispondenza di $\epsilon = 0.05$ il tubo si deforma tramite due appiattimenti identici (alette) (c) quando $\epsilon = 0.076$ il tubo passa a un modello a tre alette (d) a $\epsilon = 0.09$ gli appiattimenti fungono da cardini e si conserva solo un piano di simmetria (e) a $\epsilon = 0.13$ un nanotubo asimmetrico completamente schiacciato.

4.5.2 Forza

I calcoli meccanici prevedono che i nanotubi di carbonio a parete singola privi di difetti possiedano resistenze alla trazione maggiori di 100 GPa [23]. Yakobson et al. hanno utilizzato simulazioni di dinamica molecolare (MD, dall'inglese molecular

dynamics) per eseguire test di trazione ad alta velocità di deformazione (nell'intervallo di 100MHz) su SWCNT e hanno scoperto che lo stiramento allungava semplicemente gli esagoni nelle pareti del tubo, fino al punto critico in cui avveniva un disordine atomico improvviso, ovvero la rottura di uno o più legami C – C, in altre parole la creazione di fori precursori di fratture. Sebbene le fratture si propagano molto rapidamente lungo la circonferenza dei tubi, i nanotubi stessi non si rompono completamente a metà ma si separano in due parti collegate da una catena di carbonio monoatomica [24].

Va sottolineato il ruolo importante svolto dai difetti, dal tasso di carico e dalla temperatura di un SWCNT. I difetti spesso vengono incorporati nella struttura dei SWCNT durante la sintesi e purificazione. La presenza di difetti sulla parete del nanotubo può degradare notevolmente la forza di un SWCNT. Belytschko et al. hanno osservato un calo dello stress di rottura da 93 GPa a 74 GPa dopo l'incorporazione di un difetto in un singolo atomo su una parete di un SWCNT a zigzag. Sammakorpi et al. hanno utilizzato simulazioni MD per studiare come la presenza vacanze influenzino il modulo di Young e la resistenza alla trazione degli SWCNT [27]. Hanno scoperto che mentre il modulo di Young dipende debolmente dalla concentrazione di posti vacanti (una densità di difetto relativamente alta di un posto vacante ogni 50Å ha comportato una diminuzione del 3% del modulo di Young), la resistenza alla trazione SWCNT potrebbe degradare del $\approx 40\%$ se i posti vacanti fossero presenti sulle pareti.

4.5.3 Trazione

Wang et al. hanno testato direttamente la risposta meccanica dei SWCNT sottoponendoli a carichi di trazione [19]. È stato riscontrato che i tubi presentano resistenze alla frattura comprese tra 25 e 100 GPa. I SWCNT con forza relativamente più elevata possedevano strutture del guscio visibilmente perfette, mentre la significativa riduzione della resistenza nei campioni a bassa resistenza è stata attribuita a difetti strutturali del guscio chiaramente identificabili.

Huan et al. hanno osservato della superplasticità in un campione di SWCNT [28]. Il nanotubo è stato sottoposto a carico di trazione e alla rottura è risultato un allungamento del 280% con il suo diametro ridotto di 15 volte, da 12 a 0.8 nm. Poiché la deformazione si è verificata con una tensione di circa 2.3 V, la temperatura nel mezzo del SWCNT è stata stimata essere superiore a 2000°C. Al contrario, gli esperimenti di trazione condotti a temperatura ambiente senza distorsioni hanno mostrato che i SWCNT si rompono con un allungamento per trazione inferiore al 15%.

4.6 Proprietà ottiche

Ci si aspetta che i nanotubi di carbonio mostrino spettri ottici fortemente strutturati. Le singolarità derivante dalla densità degli stati da origine a forti picchi di assorbimento e luminescenza. Lo studio dell'emissione ottica e dell'assorbimento è un campo molto giovane nella ricerca sui nanotubi di carbonio.

4.6.1 Assorbimento ed emissione

L'interazione della luce con la materia implica una varietà di processi diversi come riflessione, assorbimento, emissione o diffusione elastica e anelastica della luce. Questi processi possono essere descritti dalla polarizzazione P indotta dal campo elettrico applicato esternamente E . Nei materiali non magnetici l'effetto della parte magnetica dell'onda elettromagnetica può essere tranquillamente trascurato.

La quantità più utile per descrivere la risposta dielettrica di un sistema allo stato solido è la funzione dielettrica $\varepsilon(\omega)$ (in realtà è un tensore), che mette in relazione lo spostamento dielettrico D con il campo elettrico entrante

$$D(\omega) = \varepsilon(\omega)E(\omega) = [\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)]E(\omega),$$

dove ε_1 è la parte reale e ε_2 quella immaginaria della funzione dielettrica. Le parti reale e immaginaria della funzione dielettrica possono essere ottenute sperimentalmente con l'ellissometria, come vedremo nella parte seguente.

Spesso si misurano il coefficiente di assorbimento α e la riflettività di un campione. Il coefficiente di assorbimento, in particolare, è legato alla funzione dielettrica via

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{\varepsilon_2\omega}{nc}$$

dove c è la velocità della luce e n e κ sono chiamati rispettivamente indice di rifrazione e coefficiente di estinzione; definiti come

$$\tilde{n} = n + i\kappa = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}$$

e

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \varepsilon_2 = 2n\kappa$$

L'indice di rifrazione n è una funzione ω e spesso varia piuttosto lentamente, perciò può essere approssimata come una costante. Quindi $\alpha(\omega)$ è dato dalla parte immaginaria della funzione dielettrica $\varepsilon_2(\omega)$.

4.6.2 Funzione dielettrica

In questa sezione, ci si concentrerà specificamente sulle proprietà ottiche anisotrope di SWCNT allineati. Fondamentalmente, queste proprietà emergono dalle proprietà ottiche dei singoli nanotubi e dal grado in cui le cariche possono essere trasportate attraverso i nanotubi.

È stata utilizzata l'ellissometria spettroscopica della matrice di Mueller per caratterizzare il tensore della funzione dielettrica dei film SWCNT. Nell'ipotesi di anisotropia uniassiale con allineamento dell'asse ottico lungo la lunghezza dei nanotubi, è stato applicato un modello di oscillatore parametrizzato per estrarre i componenti del tensore della funzione dielettrica iperbolica [30,31].

Si considerino film con due diversi livelli di drogaggio: un film "a basso livello di drogaggio" con una resistività di $4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, misurata in condizioni ambientali

senza drogaggio intenzionale, e una film a "livello di drogaggio moderato", con resistività di $1.6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ misurata un giorno dopo l'esposizione al vapore di acido nitrico HNO_3 [29].

Queste misurazioni dell'ellissometria rivelano che i film di SWCNT sono HMM di tipo I, con una permittività negativa lungo l'asse di allineamento dei nanotubi e permittività positiva lungo gli altri assi, su un'ampia gamma di lunghezze d'onda dell'infrarosso (figura 13. Nel film a basso livello di drogaggio, gli intervalli spettrali del tensore dielettrico iperbolico sono $0.09 - 0.3 \text{ eV}$ ($4 - 14 \mu\text{m}$) e $0.7 - 0.8 \text{ eV}$ ($1.6 - 1.8 \mu\text{m}$). La permittività negativa nell'intervallo di bassa energia ($< 0.3 \text{ eV}$) può essere intesa come la risposta dei portatori di carica libera dei SWCNT metallici e dei SWCNT semiconduttori a basso drogaggio. Nel mezzo, c'è una regione $0.7 - 0.8 \text{ eV}$ di permittività negativa relativamente stretta originata dalla prima risonanza plasmonica dei SWCNT. Qui, la banda spettrale iperbolica è $0.2 - 0.8 \text{ eV}$ ($1.7 - 6.7 \mu\text{m}$), un cambiamento drammatico rispetto a quello del film poco drogato.

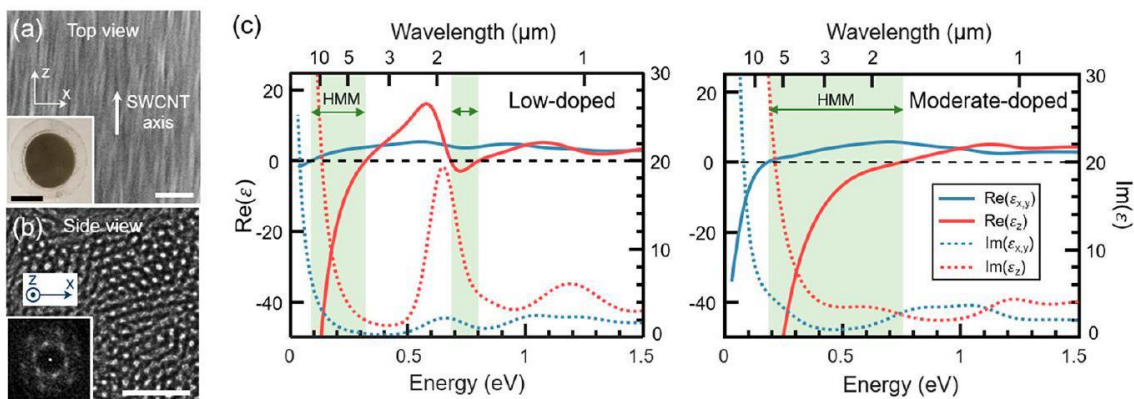


Figura 13. Misurazioni ellissometriche di film SWCNT allineati. (a) Immagine SEM vista dall'alto del film di SWCNT allineato. Riquadro: foto del film SWCNT allineato sulla membrana filtrante. (b) Immagine TEM in sezione trasversale del film SWCNT. Riquadro: trasformata di Fourier dell'immagine TEM. (c) Funzioni dielettriche di film di SWCNT spessi 50 nm , a basso livello di drogaggio (a sinistra) e a livello di drogaggio moderato (a destra). Il substrato è di silicio. Le funzioni dielettriche sono estratte dall'ellissometria spettrale attraverso il metodo della matrice di Mueller.

ε_z è la funzione dielettrica complessa lungo l'asse dei SWCNT ed $\varepsilon_{x,y}$ è la funzione dielettrica complessa lungo il piano perpendicolare all'asse dei SWCNT. Le caselle verde chiaro evidenziano la banda spettrale del metamateriale iperbolico (HMM).

Gli spettri teorici ottenuti utilizzando le simulazioni dal metodo nel dominio del tempo alle differenze finite (FDTD) e del metodo degli elementi finiti (FEM) mostrano un eccellente accordo con i risultati sperimentali (figura 14). In questa analisi, i SWCNT sono trattati come un mezzo anisotropico con un tensore dielettrico uniassiale estratto dall'ellissometria (Figura 13c). L'accordo tra gli spettri simulati e sperimentali indica che il film SWCNT allineati si comportano come un metamateriale iperbolico. I profili di campo simulati mostrano che, sebbene la polarizzazione incidente sia lungo l'asse dei nanotubi, i modi eccitati hanno componenti di campo elettrico sia perpendicolari che paralleli ai nanotubi. Questa caratteristica indica la natura iperbolica del modo.

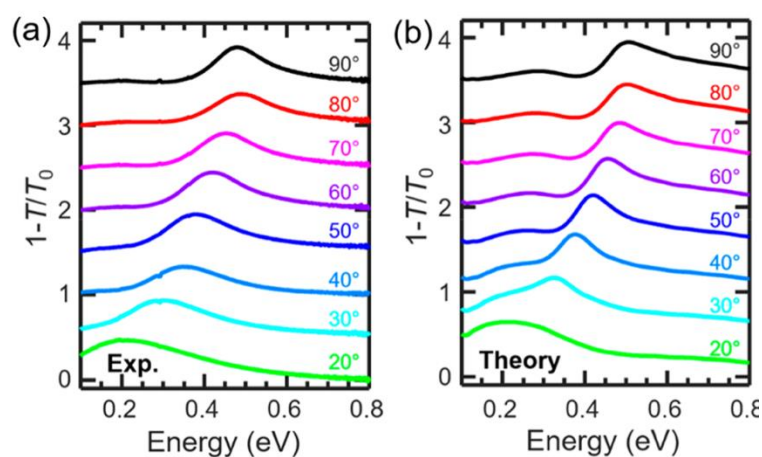


Figura 14 (a) Spettri di trasmissione IR sperimentali e (b) teorici dagli esperimenti sui film di SWCNT modellizzati moderatamente drogati con $L = 230$ nm e valori diversi di θ . Gli spettri teorici sono ottenuti da simulazioni FDTD. Gli spettri vengono impilati aggiungendo offset verticali di 0.5 tra gli spettri vicini.

Bibliografia

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C-60-Buckminsterfullerene, *Nature*, 318, 162–163, 1985.
- [2] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56–58, 1991.
- [3] Iijima, S., 1991. *Nature (London)* 354, 56.
- [4] Wildoer, J., Venema, L., Rinzler, A., Smalley, R., Dekker, C., 1998. *Nature* 391, 59.
- [5] Murakami, Y., Miyauchi, Y., Chiashi, S., Maruyama, S., 2003. *Chem. Phys. Lett.* 377, 49.
- [6] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., 1995. *Carbon* 33, 883.
- [7] Tang, Z.K., Wang, N., Zhang, X.X., Wang, J.N., Chan, C.T., Sheng, P., 2003. *New J. Phys.* 5, 146.1.
- [8] Liang, W.Z., Chen, G.H., Li, Z., Tang, Z.K., 2002. *Appl. Phys. Lett.* 80,3415.
- [9] Sano, N., Chhowalla, M., Roy, D., Amaratunga, G.A.J., 2002. *Phys.*
- [10] Zhao, X., Liu, Y., Inoue, S., Suzuki, T., Jones, R.O., Ando, Y., 2004. *Phys. Rev. Lett.* 92, 125502.
- [11] Tang, Z.K., Zhang, L.Y., Wang, N., Zhang, X.X., Wang, J.N., Li,
- [12] Agrawal, B.K., Agrawal, S., Srivastava, R., 2004. *J. Phys. Condens. Matter* 16, 1467.
- [13] Machon, M., Reich, S., Thomsen, C., Sanchez-Portal, D., Ordejon,
- [14] P.R. Wallace: The band theory of graphite, *Phys. Rev.* 71(9), 622–634 (1947)

- [15] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus: Electronic structure of chiral graphene tubules, *Appl. Phys. Lett.* 60, 2204–2206 (1992)
- [16] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama: New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules, *Phys. Rev. Lett.* 68, 1579–1581 (1992)
- [17] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White: Are fullerene tubules metallic?, *Phys. Rev. Lett.* 68, 631–634 (1992)
- [18] S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek: Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 84, 4613–4616 (2000)
- [19] G. Overney, W. Zhong, D. Tomanek: Structural rigidity and low-frequency vibrational-modes of long carbon tubules, *Z. Phys. D* 27, 93–96 (1993)
- [20] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson: Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature* 381, 678–680 (1996)
- [21] J.P. Lu: Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes, *Phys. Rev. Lett.* 79, 1297–1300 (1997)
- [22] J. Tersoff, R.S. Ruoff: Structural-properties of a carbon nanotube crystal, *Phys. Rev. Lett.* 73, 676–679 (1994)
- [23] T. Belytschko, S.P. Xiao, G.C. Schatz, R.S. Ruoff: Simulation of the fracture of nanotubes, *Phys. Rev. B* 65, 235430–1–235430–8 (2002)
- [24] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc: Structural mechanics of carbon nanotubes: From continuum elasticity to atomistic fracture, *J. Comput.-Aided Mater. Des.* 3, 173–182 (1996)
- [25] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M.M.J. Treacy: Young's modulus of single-walled nanotubes, *Phys. Rev. B* 58, 14013–14019 (1998)

- [26] M.-S. Wang, D. Golberg, Y. Bando: Tensile tests on individual single-walled carbon nanotubes: Linking nanotube strength with its defects, *Adv. Mater.* 22, 4071–4075 (2010)
- [27] M. Sammalkorpi, A. Krasheninnikov, A. Kuronen, K. Nordlund, K. Kaski: Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects, *Phys. Rev. B* 70, 245416–1–245416–8 (2004)
- [28] J.Y. Huang, S. Chen, Z.Q. Wang, K. Kempa, Y.M. Wang, S.H. Jo, G. Chen, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren: Superplastic carbon nanotubes, *Nature* 439, 281 (2006)
- [29] Chiu, K.-C.; Falk, A.L.; Ho, P.-H.; Farmer, D.B.; Tulevski, G.; Lee, Y.-H.; Avouris, P.; Han, S.-J. *Nano Lett.* 2017, 17 (9), 5641–5645.
- [30] Schubert, M. *Theory and Application of Generalized Ellipsometry*. In *Handbook of Ellipsometry*; William Andrew: Highland Mills, 2005; pp 637–717.
- [31] Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*; John Wiley & Sons, 2007.

Capitolo 5 Simulazioni numeriche

5.1 Introduzione

La modellazione numerica svolge un ruolo fondamentale nello studio dei dispositivi optoelettronici. Il vantaggio più ovvio delle simulazioni numeriche è che assistono la previsione e l'ottimizzazione di un progetto senza inutili interazioni di fabbricazione, risparmiando al ricercatore tempo e fatica. Fornisce inoltre informazioni chiave come la distribuzione dei campi, la densità di corrente e la proiezione del campo lontano che non possono essere facilmente misurate sperimentalmente. In questa sezione ci si concentrerà principalmente sulle due tecniche più popolari per la risoluzione di problemi elettromagnetici: il metodo degli elementi finiti (FEM) e il metodo delle differenze finite nel dominio del tempo (FDTD). In primo luogo presenteremo brevemente entrambi gli algoritmi, poi li confronteremo per capire meglio le loro differenze ed infine verrà presentato l'applicativo per simulazioni COMSOL, il software utilizzato per svolgere le simulazione per questa tesi.

5.1.1 Risoluzione delle equazioni di Maxwell

Le equazioni di Maxwell [1] sono un insieme di equazioni che descrivono le proprietà e le interrelazioni dei campi elettrici e magnetici. La propagazione di tutte le radiazioni elettromagnetiche, dai raggi-X alle onde radio a bassissima frequenza, in ogni circostanza è governata dalle quattro equazioni la cui forma differenziale può essere espressa come segue:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \nabla \cdot \vec{B} &= 0 \\ \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \vec{B} &= \mu_0 \left(\vec{J} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right)\end{aligned}$$

dove E e \vec{B} sono i campi elettrico e magnetico, che intendiamo risolvere, ϵ_0 e μ_0 sono rispettivamente la permittività e la permeabilità nel vuoto e ρ e J sono la densità di carica e di corrente. Come indicato sopra, le equazioni di Maxwell sono un insieme di equazioni alle derivate parziali (PDE, dall'inglese partial differential equations) accoppiate che non possono essere risolte con metodi analitici per la stragrande maggioranza delle geometrie e dei problemi. Per prevedere l'interazione tra la struttura e il campo elettromagnetico, le equazioni di Maxwell devono essere calcolate con metodi numerici. Nel prossimo paragrafo verranno discussi i due approcci principali per risolvere le equazioni differenziali, il metodo agli elementi finiti (FEM) [2] e il metodo delle differenze finite nel dominio del tempo FDTD [3]. Oltre a questi due metodi numerici incentrati sulla risoluzione delle equazioni di Maxwell in forma differenziale, esistono altri mezzi come il metodo dei momenti (MoM) [4], la tecnica di integrazione finita (FIT) [5], il metodo delle differenze finite nel dominio di frequenza (FDFD) [6]. Tuttavia, queste tecniche presentano degli svantaggi [7] che le rendono meno comuni del metodo FEM e FDTD.

5.1.2 Metodo degli elementi finiti

Lo sviluppo del FEM può essere fatto risalire all'inizio degli anni '40, quando Richard Courant propose per la prima volta questo metodo per risolvere problemi di torsione per domini più piccoli [8]. Sebbene egli riconobbe che tale metodo poteva essere applicato per risolvere una serie di problemi, ci sono voluti diversi decenni prima che l'approccio diventasse ampiamente utilizzato nella risoluzione di problemi dipendenti dallo spazio che di solito venivano espressi in termini di PDE. Nel FEM le PDE sul dominio della soluzione desiderata vengono discretizzate in piccole regioni, note come elementi finiti. Ad esempio, come illustrato nella figura 1, nelle applicazioni 2D il dominio è normalmente discretizzato in triangoli, mentre la forma più comune dell'elemento finito per i modelli 3D è il tetraedro.

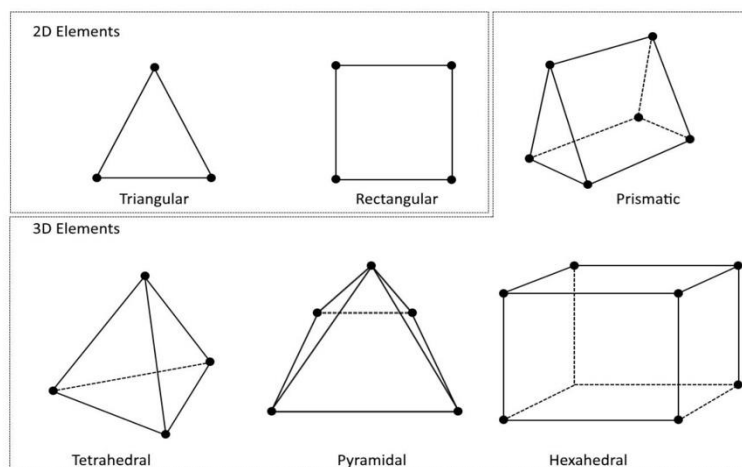


Figura 1 Geometrie (elementi) per maglie 2D e 3D in COMSOL.

Tali forme di elementi FEM forniscono vantaggi sulla modellazione di strutture con geometrie irregolari e sull'acquisizione di effetti locali. I vertici numerati di ciascun

elemento creato sono punti specifici (nodi) in cui viene calcolato esplicitamente il valore delle variabili dipendenti. I valori calcolati in questi nodi vengono quindi utilizzati per approssimare i valori delle variabili dipendenti in punti non-nodi all'interno dell'elemento finito. I nodi di un elemento si dicono esterni perché giacciono sul bordo dell'elemento. Vengono quindi utilizzati più elementi, collegati ai nodi esterni, per approssimare l'intera geometria del dominio. Successivamente vengono selezionate le funzioni di interpolazione per gli elementi. Di solito le funzioni di interpolazione sono polinomi di primo, secondo o ordine superiore. Quindi viene formulato un sistema di equazioni utilizzando il metodo variazionale di Ritz o il metodo di Galerkin. Con le relative condizioni al contorno del dominio selezionato, le PDE possono quindi essere approssimate dal sistema di equazioni risolto utilizzando tecniche di algebra lineare. L'approssimazione numerica stabile garantirà anche che l'iterazione porti a un risultato convergente.

5.1.3 Metodo delle differenze finite nel dominio del tempo

Il metodo FDTD, noto anche come metodo di Yee, dal nome di K. S. Yee che per primo propose questo metodo nel 1966 [9], è una tecnica numerica che utilizza specificatamente l'approssimazione alle differenze finite per risolvere le equazioni di Maxwell in forma differenziale parziale. Come osservato nell'equazione (1), le equazioni di Maxwell sono equazioni alle derivate parziali del primo ordine relative ai campi elettrico e magnetico. Tutte queste derivate di primo ordine possono essere approssimate mediante formule di differenza centrata. Ad esempio la derivata del primo ordine rispetto alla x funzione per $f(x)$ può essere approssimata da:

$$\frac{df(x)}{dx} \approx \frac{f\left(x + \frac{\Delta x}{2}\right) - f\left(x - \frac{\Delta x}{2}\right)}{\Delta x} \quad \Delta x \rightarrow 0 \quad (1)$$

come illustrato nella figura 2a, il valore della derivata del primo ordine di una funzione continua $f(x)$ in un certo punto $x = x_0$ può essere valutato dalla pendenza dei due punti adiacenti a $f(x_0)$. Allo stesso modo, per applicare questa approssimazione del metodo della differenza centrata ai campi elettrici e magnetici 3D, i campi elettrici e magnetici

da studiare sono definiti e suddivisi in griglie spaziali e temporali discrete, note come griglie Yee, illustrate nella figura 2b. Il campo elettrico viene prima risolto in un dato istante di tempo, quindi il campo magnetico viene risolto nell'istante di tempo successivo. Questo calcola ogni componente del campo in una posizione leggermente diversa all'interno della cella della griglia. Poiché il metodo FDTD utilizza l'approssimazione della differenza centrata, le componenti vettoriali dei campi elettrici e dei campi magnetici delle celle di Yee sono spazialmente centrate nel dominio computazionale cartesiano, il che significa che ogni vettore di campo elettrico si trova a metà strada tra una coppia di vettori di campo magnetico e viceversa. Inoltre, poiché i campi H vengono campionati a metà dell'intervallo di campionamento rispetto a quello del campionamento dei campi E, i campi E e i campi H vengono aggiornati in uno schema di salto per avanzare nel tempo. Il processo viene ripetuto più e più volte fino a quando il comportamento del campo elettromagnetico transitorio o stazionario desiderato non è completamente evoluto.

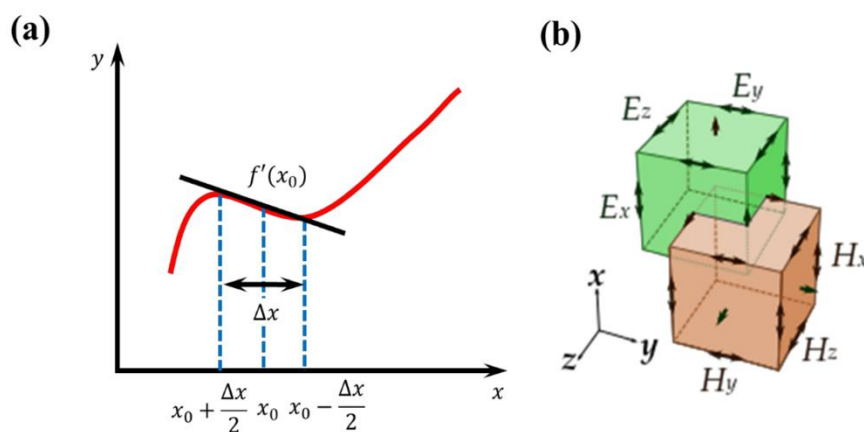


Figura 2 (a) Una rappresentazione grafica di un'approssimazione della differenza centrale al gradiente in un punto x_0 . (b) Illustrazione di una cella cartesiana standard di Yee utilizzata per FDTD composta da una cella elettrica e una cella magnetica che vacillano nello spazio.

Questo algoritmo è in grado di trovare i campi elettrici e magnetici corrispondenti $E(t)$ e $H(t)$ in qualsiasi punto dello spazio per qualsiasi tempo t con qualsiasi sorgente di

eccitazione data. Dato che risolve il problema nel dominio del tempo, tramite la trasformata di Fourier è possibile ottenere un'ampia gamma di frequenze e una risoluzione fine delle frequenze. Ciò è estremamente utile nelle applicazioni in cui le frequenze di risonanza non sono esattamente note o ogni volta si desidera un risultato a banda larga.

5.1.4 Confronto tra metodo FEM e metodo FDTD

In sintesi sia il metodo FEM che FDTD forniscono comprovati approcci elettromagnetici computazionali nella risoluzione delle equazioni di Maxwell per diversi design in geometrie 3D. Sebbene entrambi siano metodi numerici generalizzati, ognuno ha i propri vantaggi in alcune circostanze e ciò può rendere uno più favorevole dell'altro.

Utilizzando il metodo FDTD, poiché si basa sulla trasformata di Fourier del risultato della simulazione nel dominio del tempo, lo spettro finale è solitamente in risoluzione di frequenza molto elevata, il che lo rende preferibile per simulare una risposta a banda larga dal progetto. Anche le sue impostazioni di meshing sono abbastanza semplici e la simulazione non utilizzerà così tanta memoria rispetto al FEM. Tuttavia le mesh semplici sono anche meno adatte per la discretizzazione di spigoli curvi o spigoli vivi. L'errore di approssimazione della scala nel meshing può portare a un errore nei risultati della simulazione. L'incidenza obliqua causerà maggiori difficoltà nell'implementazione del metodo FDTD perché la differenza di fase tra punti corrispondenti in diverse celle unitarie porta a un anticipo o ritardo temporale che non può essere risolto direttamente utilizzando il metodo del dominio del tempo. Questo ritardo richiede la conoscenza dei valori futuri dei campi in qualsiasi fase del piano trasversale, il che rende il metodo FDTD difficile da implementare con una sorgente obliqua.

Il FEM può anch'esso realizzare simulazioni che coprono una gamma di frequenze a banda larga. Normalmente divide l'intervallo di frequenza in diversi step, esegue la simulazione a ciascuna frequenza discreta e combina i diversi risultati discreti in un

risultato spettrale. Ciò rende il FEM molto meno efficiente rispetto al metodo FDTD. Inoltre il meshing in COMSOL Multiphysics a volte può essere problematico e occupare una grande quantità di memoria. Tuttavia le mesh complicate presentano anche alcuni vantaggi: sono in grado di rappresentare la struttura originale molto meglio delle mesh FDTD, come mostrato nella figura 3, e portare a un risultato più preciso.

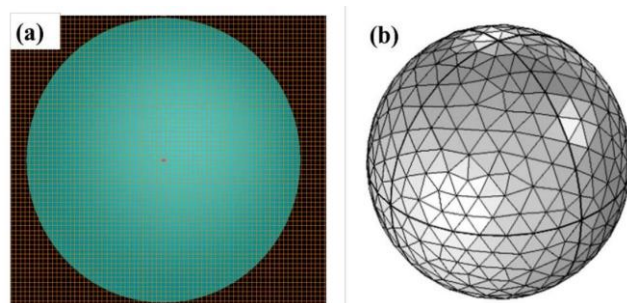


Figura 3 La mesh generata automaticamente per una sfera con raggio $5\mu\text{m}$ in (a) con metodo FDTD e (b) metodo FEM.

I risultati delle simulazioni sono stati ottenuti tramite l'utilizzo del metodo FEM.

5.1.5 Software di simulazione

Sebbene sia il metodo FEM che il metodo FDTD offrano approcci collaudati per calcolare numericamente l'interazione tra qualsiasi progetto reale e il campo elettromagnetico, c'è ancora bisogno di una vasta dose di manodopera e tempo per costruire un risolutore elettromagnetico 3D generalizzato che contenga l'intera matrice di equazioni di Maxwell. Grazie ai progressi della tecnologia informatica vari software commerciali con caratteristiche automatiche di interfaccia utente adattiva e grafica (GUI) oggi giorno possono fornire un simulatore EM veloce, stabile, accurato e multifunzionale. Il pacchetto software scelto per le simulazioni è COMSOL Multiphysics.

COMSOL Multiphysics è un software di simulazione generico basato su analisi FEM per la modellazione di design, dispositivi e processi in tutti i campi dell'ingegneria, della produzione e della ricerca scientifica. Il modulo principalmente utilizzato nelle simulazioni descritte in questa tesi è il modulo RF. Fornisce un ambiente di simulazione per risolvere le PDE non solo per l'elettromagnetismo ma anche per il trasferimento di calore, la deformazione della struttura, il flusso di fluido e così via.

5.2 Simulazioni

In questa sezione della tesi verranno dimostrate le potenzialità dei nanotubi di carbonio a parete singola come piattaforma iperbolica super Planckiana di aumentare l'efficienza dei dispositivi fotovoltaici.

È importante effettuare le giuste configurazioni sul modello per ottenere risultati affidabili. I paragrafi seguenti si concentreranno sulle scelte fatte per ottenere simulazioni valide.

La parte di simulazione di questo lavoro è implementata utilizzando il metodo degli elementi finiti (FEM). Visto che lo studio tratta problemi di elettrodinamica e di ottica è stato scelto il modulo Radio Frequency (RF).

5.2.1 Geometria

È stato considerato un reticolo indefinito di cavità di SWCNT su un substrato di tungsteno con un distanziatore a base di Al_2O_3 spesso 400 nm, come mostrato nello schema della figura 4. Il distanziatore Al_2O_3 di spessore 400 nm riduce qualsiasi interazione plasmonica tra le cavità e il substrato di tungsteno. È stato inoltre incluso uno strato di SiO_2 spesso 50 nm sopra i SWCNT, che funge da maschera di incisione durante la fabbricazione. Il periodo dell'array e lo spessore dello strato di SWCNT sono stati fissati rispettivamente a 2.5 μm e 500 nm. Le lunghezze della cavità in direzioni parallele e perpendicolari all'asse del tubo sono indicate rispettivamente con L_{\parallel} e L_{\perp} .

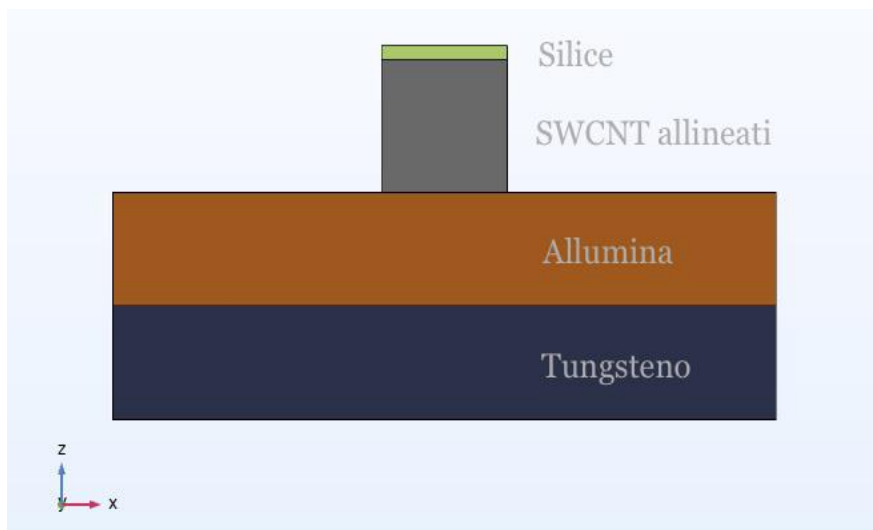


Figura 4 Rappresentazioni della geometria della cella unitaria per le simulazioni COMSOL. Si noti che questa immagine non mostra le regioni d'aria sopra la cella che sono incluse nel modello.

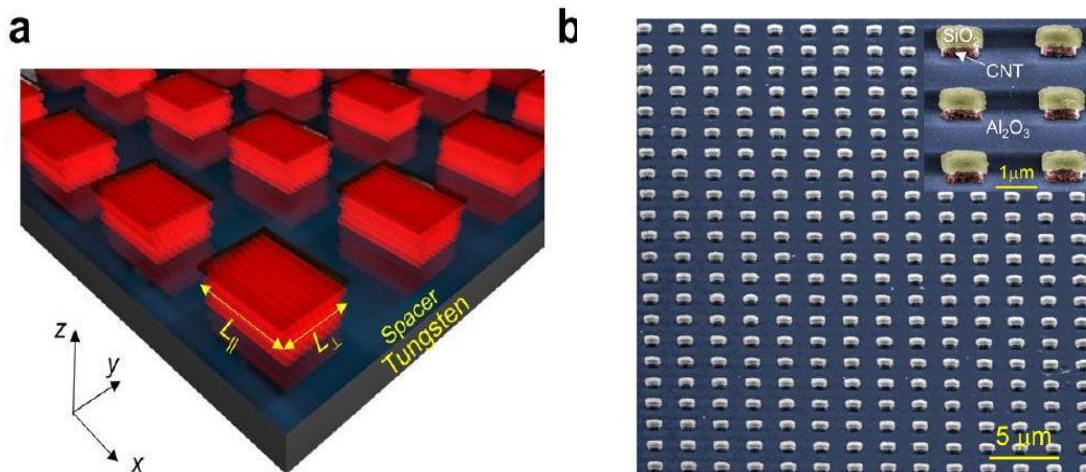


Figura 5 Reticolo di cavità (a) Diagramma schematico di un reticolo indefinito di cavità ottimizzato per l'emissione termica selettiva. È incluso un distanziatore per sopprimere l'interazione plasmonica con i substrati metallici. La dimensione lungo (perpendicolare a) l'asse del tubo è L_{\parallel} (L_{\perp}) e lo spessore del film è d . (b) Micrografia elettronica delle cavità di SWCNT fabbricate.

5.2.2 Materiali

Al dominio del substrato di tungsteno è stato associato il tungsteno (W) scelto dalla libreria integrata di COMSOL, così come per il distanziatore Al_2O_3 è stato selezionato il materiale allumina presente a sua volta nella libreria integrata di COMSOL e per la maschera di incisione SiO_2 è stato scelto appunto il diossido di silicio, materiale anch'esso presente nella libreria di COMSOL.

Le proprietà del film sottile di SWCNT non sono presenti nella libreria di COMSOL perciò sono state estratte dei dati sperimentali di Gao et. al [10]. Un insieme compatto di SWCNT metallici o semiconduttori drogati allineati può essere descritto come un mezzo anisotropo uniassiale con permittività effettive ϵ_{\parallel} e ϵ_{\perp} rispettivamente lungo l'asse del tubo e nel piano perpendicolare. La conduttività dovuta ai portatori liberi lungo i nanotubi provoca una risposta ottica metallica, portando $\text{Re}(\epsilon_{\parallel}) < 0$. Al contrario i nanotubi sono isolanti nel piano perpendicolare, pertanto $\text{Re}(\epsilon_{\perp}) > 0$. Questa estrema anisotropia porta a una dispersione iperbolica a banda larga, che copre la maggior parte della banda del medio infrarosso.

La figura 6 mostra le parti reale e immaginaria delle costanti dielettriche in entrambe le direzioni. La permittività perpendicolare all'asse del tubo mostra un comportamento dielettrico a bassa perdita su tutto il campo spettrale ($\text{Re}(\epsilon_{\perp}) > 0$, $\text{Im}(\epsilon_{\perp}) \approx 0$), mentre la permittività parallela all'asse del tubo è metallica ($\text{Re}(\epsilon_{\parallel})$) nel medio infrarosso con una frequenza ENZ, dall'inglese Epsilon near zero, di circa 2335 cm^{-1} ($4.3 \mu\text{m}$). Mentre le permittività reali hanno segni diversi per frequenze inferiori alla frequenza ENZ, sono entrambe positive per le frequenze più alte. L'estrema anisotropia per frequenze inferiori alla frequenza ENZ si traduce in una dispersione iperbolica o superficie di isofrequenza iperboloide, una superficie aperta con superficie illimitata.

Nella regione iperbolica, il tensore della costante dielettrica degli SWCNT può essere espresso come $\text{diag}(\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}, \epsilon_{\perp})$, dove $\epsilon_{\parallel} < 0$ e $\epsilon_{\perp} > 0$. Il contorno di isofrequenza è descritto come

$$\frac{k_x^2}{\epsilon_{\perp}} + \frac{k_y^2 + k_z^2}{\epsilon_{\parallel}} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2,$$

dove k_x, k_y, k_z sono i vettori d'onda lungo gli assi x, y, z .

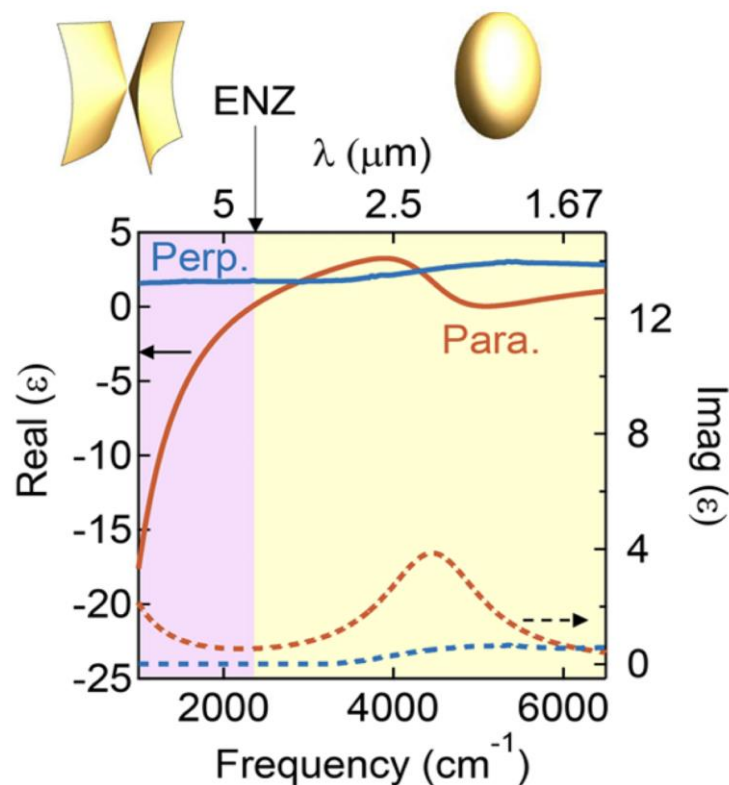


Figura 6 Le costanti dielettriche parallele e perpendicolari all'allineamento dei SWCNT.

5.2.3 Condizioni al contorno

Le condizioni al contorno sono fondamentali per risolvere le equazioni di Maxwell, quindi i limiti impostati nel modello di simulazione influenzeranno notevolmente il risultato finale. Inoltre, in alcuni casi, il progetto di interesse può essere semplificato nel modello di simulazione applicando condizioni al contorno corrette per risparmiare importanti tempi di simulazione. È questo il caso: infatti, a causa della sua natura

periodica nativa del reticolo indefinito di cavità di SWCNT, questo consente di calcolare la risposta dell'intera metasuperficie utilizzando una sola cella unitaria nella simulazione. Ciò è stato fatto applicando le condizioni al contorno di Floquet/Bloch su tutti e quattro i confini perpendicolari alla cella unitaria della metasuperficie nelle soluzioni COMSOL. La condizione al contorno di Floquet/Bloch è un tipo generalizzato di condizione al contorno periodica. Con un'onda incidente normale la condizione al contorno funzionerà proprio come la condizione al contorno periodica, semplicemente copiando i campi EM che si verificano su un lato della simulazione e iniettandoli sull'altro lato. Per il caso in cui l'onda iniettata sul dispositivo abbia un certo angolo, la condizione al contorno di Floquet/Bloch correggerà la discontinuità di fase dovuta all'incidenza obliqua nei campi EM tra ogni due celle unitarie adiacenti. Per i restanti due confini paralleli alla metasuperficie vengono utilizzati strati perfettamente abbinati (PML) per troncatura la regione di simulazione al fine di assorbire le onde in uscita dall'interno della regione di simulazione senza rifletterle all'interno.

Il tipo di sorgente impostato per tutte le simulazioni è un'onda piana. Sebbene in effetti la sorgente si comporti più come un raggio gaussiano nell'esperimento, il raggio gaussiano è equivalente all'onda piana nel caso di simulazione di una singola cella unitaria, poiché il diametro del raggio centrale è migliaia di volte più grande della cella unitaria.

Come mostrato in figura 7, l'onda si propaga lungo l'asse z . Pertanto tutti i contorni $x - z$ e $y - z$ sono impostati per le condizioni al contorno Floquet/Bloch, per rendere il design periodico nelle direzioni degli assi x e y . Al contempo tutti i contorni $x - y$ sono impostati per i limiti PML, per eliminare il riflesso dalla parte superiore e inferiore della regione di simulazione. Le condizioni al contorno periodiche (PBC) e le porte Floquet vengono utilizzate per simulare una cella periodica infinita.

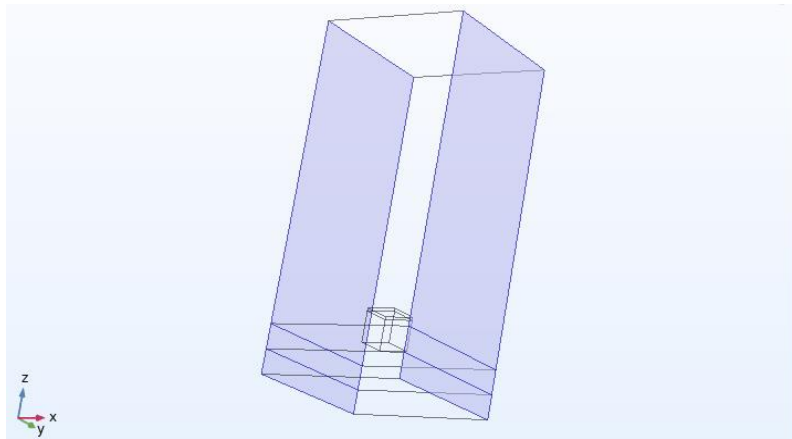


Figura 7 Visualizzazione delle condizioni al contorno per la cella unitaria. L'onda a frequenza THz si propaga in un'ipotetica guida d'onda piena d'aria che è impostata con conduttori elettrici perfetti (PEC) sui lati normali alla direzione di polarizzazione mentre gli altri lati sono impostati come conduttori magnetici perfetti (PMC). Questa particolare configurazione permette di eccitare un'onda piana infinita nelle direzioni x e y che si propaga nella direzione z e modellare un array periodico infinito. Si noti che non c'è trasmissione attraverso porta 2, a causa dello spessore del substrato di tungsteno.

5.2.4 Discretizzazione

Il metodo FEM come già visto si basa sulla discretizzazione del modello in unità più piccole, dette elementi. La discretizzazione infatti genera un insieme di nodi geometrici per ciascuna regione geometrica della cella unitaria.

Nella simulazione di problemi di onde elettromagnetiche l'impostazione delle mesh gioca un ruolo fondamentale.

La densità della mesh può essere generata automaticamente ma questo metodo sebbene funzioni bene per strutture semplici non è consigliabile per strutture più complesse. Sebbene una mesh più fine possa fornire un risultato più accurato, allo stesso modo aumenterà in modo significativo anche il tempo di simulazione e l'utilizzo della

memoria. L'utilizzo della memoria per un modello 3D il cui volume è V con una dimensione del passo della mesh dx a una determinata lunghezza d'onda λ è approssimativamente $V\lambda/dx^3$ e il tempo di simulazione è di circa $V\lambda/dx^4$ [6]. Pertanto, trovare una dimensione della mesh appropriata per bilanciare l'accuratezza del risultato e il tempo di simulazione è sempre un lavoro impegnativo in ogni simulazione.

In questo studio viene utilizzata la mesh tetraedrica per la silice, i nanotubi di carbonio allineati e l'allumina.

La funzione di sweep è stata utilizzata invece nel substrato di tungsteno volendo prestare particolare attenzione al confine con il distanziatore in modo che le interazioni di confine fossero modellizzate in modo appropriato. Le facce opposte nella stessa direzione sono state copiate, in modo tale da assicurare la completa periodicità.

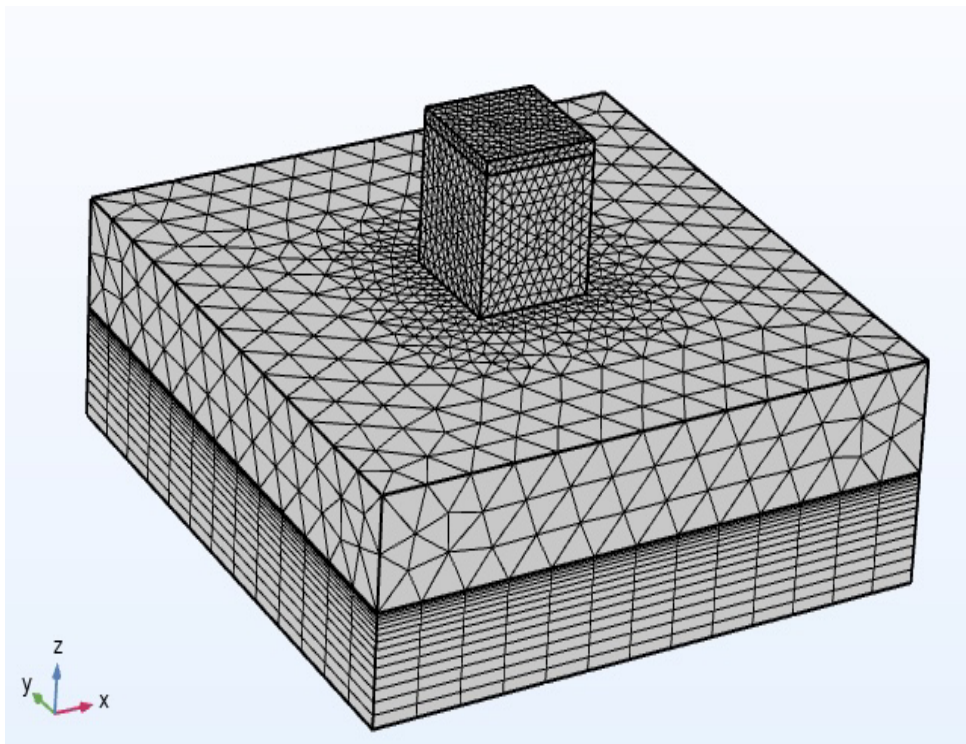


Figura 8: Rappresentazione schematica delle varie maglie della cella unitaria.

5.2.5 Parametri fisici

5.2.5.1 Potenza di ingresso

È stata scelta una potenza di 1 Watt (W) per l'onda in ingresso.. L'utilizzo di 1 W di potenza di ingresso consente il calcolo dell'assorbimento normalizzato calcolando la potenza dissipata sulla cella unitaria [11]. Un modo conveniente per calcolare l'assorbimento è calcolare la quantità di potenza riflessa nella porta 1. Poiché non c'è trasmissione, l'assorbimento è dato da

$$A = 1 - \text{abs}(S11)^2$$

dove $\text{abs}(S11)^2$ rappresenta la potenza riflessa sulla porta 1.

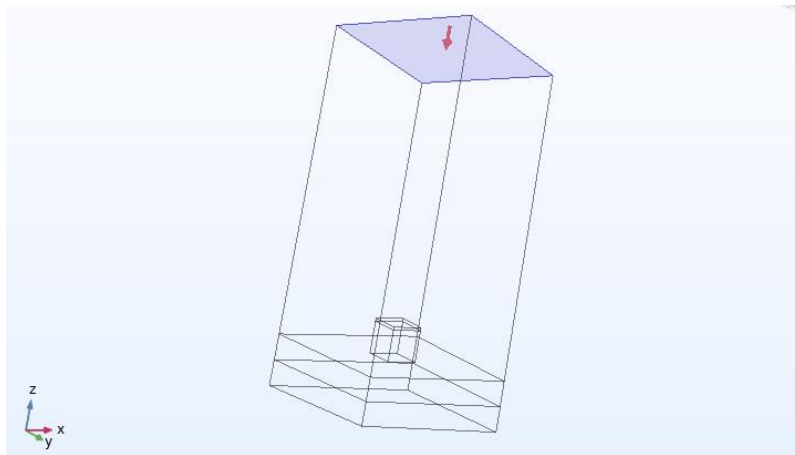


Figura 9 Rappresentazione grafica della porta 1.

5.2.5.2 Equazione delle onde elettromagnetiche

Come discusso in precedenza, la cella unitaria è costituita da SWCNT allineati, W, Al_2O_3 , SiO_2 e aria. A ciascun materiale sono state assegnate le proprietà elettromagnetiche appropriate affinché COMSOL risolvesse l'equazione delle onde per i campi su ciascun nodo della mesh. Per un mezzo privo di cariche o correnti iniziali e dove la conducibilità non è trascurabile, l'equazione dell'onda EM è data da

$$\nabla \times \mu_r^{-1}(\nabla \times \vec{E}) - k_0^2 \left(\epsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) \vec{E} = 0$$

dove σ è la conducibilità, ϵ_r è la permittività ed μ_r è la permeabilità relativa [17].

Per SiO_x e aria, la conducibilità è trascurabile e la perdita è rappresentata dalla parte immaginaria di ϵ_r , quindi COMSOL risolve l'equazione

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) - k_0^2 \epsilon_r \vec{E} = 0$$

Questa condizione è stata impostata nel modello, il che riduce gli sforzi computazionali necessari per eseguire i calcoli.

5.2.6 Risultati

Come è già stato detto la forte anisotropia dei SWCNT comporta una dispersione iperbolica su banda larga, inoltre, a causa dei diametri estremamente piccoli dei SWCNT (~ 1 nm), film di SWCNT altamente allineati e densamente imballati possono supportare modi k molto elevati, consentendo un miglioramento di $100\times$ in PDOS [11].

La frequenza alla quale la dispersione passa da ellissoidale a iperbolica è la frequenza di ENZ (ω_{ENZ}), dove ci si aspetterebbe la massima emissione termica da film sottili continui.

Tutti gli spettri di emissione sono normalizzati rispetto allo spettro di emissione di riferimento del substrato di tungsteno con lo spettro di emissività mostrato nella figura 10.

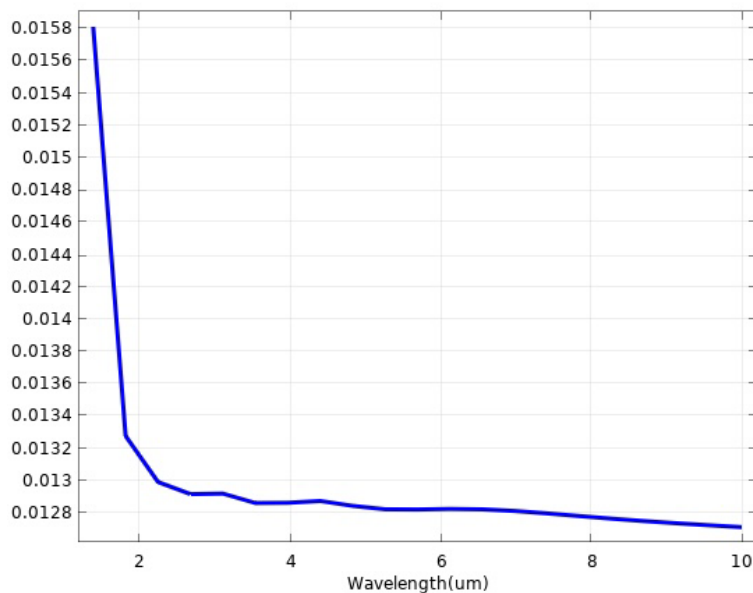
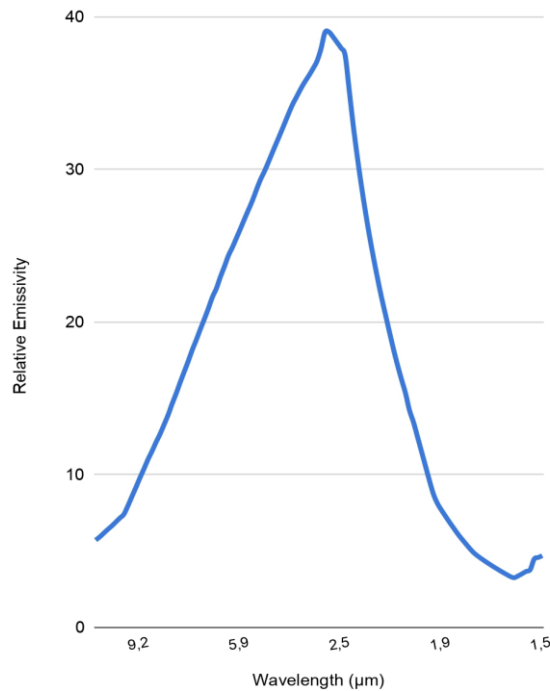


Figura 10 Spettro di emissione del substrato di tungsteno usato per il calcolo dell'emissività relativa.



Nella figura 11 si osserva chiaramente un prominente picco di emissione a ω_{ENZ} .

Figura 11 Simulazioni FEM su un array indefinito di cavità di SWCNT. Calcoli FEM dell'emissività relativa per tre cavità con L_{\parallel} variabile e $L_{\perp} = 1.05 \mu\text{m}$ fisso.

PDOS estremamente grandi per materiali iperbolici implica che il mezzo può supportare un numero significativamente maggiore di fotoni per unità di volume rispetto a un corpo nero. In altre parole, un mezzo iperbolico può supportare lo stesso numero di fotoni di un corpo nero in un volume molto più piccolo. Tuttavia, non tutti questi fotoni termici si irradiano verso il campo lontano a causa del disallineamento del momento. Strutturare materiali iperbolici potrebbe accoppiare in modo risonante alcuni di questi fotoni e fornire informazioni sulla loro quantità di moto.

Sono stati calcolati gli spettri di emissività per varie combinazioni di L_{\parallel} e L_{\perp} . La figura 12 mostra l'emissività relativa al substrato di tungsteno calcolata in funzione della frequenza per cavità con L_{\parallel} variabile e $L_{\perp}=1.05 \mu\text{m}$ costante. La risonanza si sposta verso il rosso con l'aumentare di L_{\parallel} , come previsto in qualsiasi struttura plasmonica o fotonica.

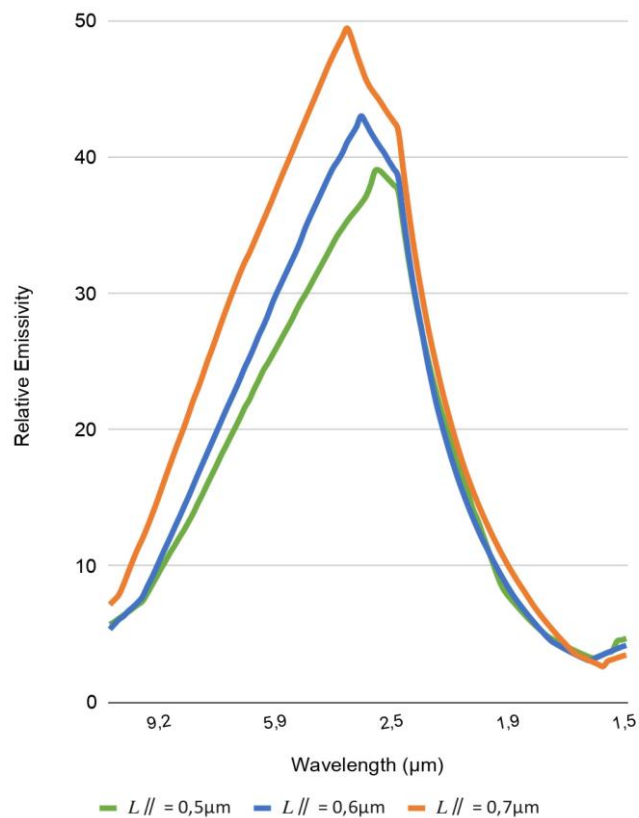


Figura 12 Simulazioni FEM su un array indefinito di cavità di SWCNT. Calcoli FEM dell'emissività relativa per tre cavità con L_{\parallel} variabile e $L_{\perp} = 1.05 \mu\text{m}$ fisso.

La figura 13 mostra la distribuzione del campo elettrico risonante (E_x) per le cavità più piccole. A differenza dei risonatori plasmonici, il campo all'interno di una cavità è potenziato, simile a una risonanza fotonica. Poiché le perdite ottiche che portano alla radiazione termica sono presenti principalmente all'interno della cavità, l'aumento del campo porta effettivamente a una maggiore radiazione termica. La divergenza del vettore di Poynting presentata in figura 55a – mostra la posizione in cui ha origine l'emissione termica.

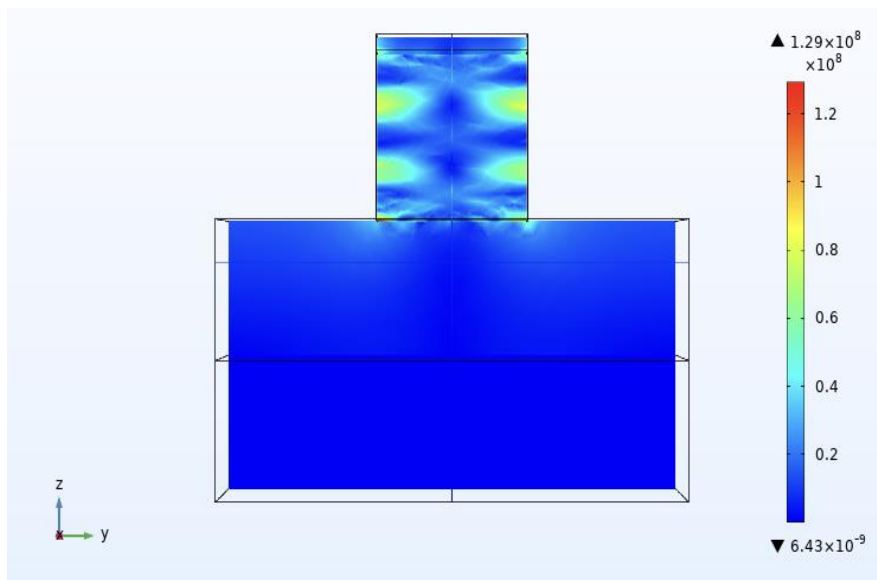


Figura 13 La distribuzione del profilo campo elettrico (E_x) della cavità più piccola.

L'osservazione delle risonanze in cavità di dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda dimostra che le onde ad alto k supportate nel mezzo iperbolico di SWCNT portano a PDOS o densità di fotoni significativamente elevata.

È stato dimostrato che i SWCNT allineati costituiscono un'eccellente piattaforma materiale per la nanofotonica nel medio infrarosso. I SWCNT allineati hanno mostrato di essere emettitori iperbolici spettralmente selettivi con un'emissione termica potenziata vicino alla loro frequenza ENZ e sintonizzabili modificando la geometria.

Bibliografía

- [1] Monk, P. Finite element methods for Maxwell's equations. Oxford University Press (2003). [2] Solín, P. Partial differential equations and the finite element method John Wiley & Sons (2005).
- [3] Causon, D. M., & Mingham, C. G. Introductory finite difference methods for PDEs. Bookboon (2010).
- [4] Harrington, R. F. Field Computation by Moment Methods. Wiley-IEEE Press (1993).
- [5] Weiland, T. A discretization model for the solution of Maxwell's equations for six-component fields. Archiv Elektronik und Uebertragungstechnik 31, 116-120 (1977).
- [6] Christ, A., & Hartnagel, H. L. (1987). Three-dimensional finite-difference method for the analysis of microwave-device embedding. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques 35, 688-696 (1987).
- https://en.wikipedia.org/wiki/Computational_electromagnetics
- [7] Courant, R. Variational methods for the solution of problems of equilibrium and vibrations. Bulletin of the American Mathematical Society 49, 1-23 (1943).
- [8] Yee, K. Numerical solution of initial boundary value problems involving
- [9] Maxwell's equations in isotropic media. IEEE Transactions on Antennas and Propagation 14, 302-307 (1966).
- [10] W. Gao, Macroscopically Aligned Carbon Nanotubes as a Refractory Platform for Hyperbolic Thermal Emitters ACS Photonics 2019, 6, 1602-1609
- [11] B.T. Kearney, "Enhancing microbolometer performance at terahertz frequencies with metamaterial absorbers," Ph.D. dissertation, Appl. Phys. Dept., Naval Postgraduate School, Monterey, CA, Sep. 2013.

Conclusioni

Le celle fotovoltaiche sono considerate le migliori tecnologie per catturare l'energia solare e ricoprono un ruolo fondamentale per rallentare il processo dei cambiamenti climatici, purtroppo però, come spiegato nel Capitolo 3, esse hanno un'efficienza di conversione limitata dovuta alla natura dei semiconduttori che le costituiscono. Il limite di Shockley-Queisser permette di capire il motivo di tale bassa efficienza, ossia che la banda di frequenze dello spettro solare è estremamente larga rispetto all'intervallo di banda del silicio, il semiconduttore più usato nelle celle fotovoltaiche.

Questo lavoro di tesi si è basato sulla simulazione, tramite applicativo COMSOL Multiphysics usando il Metodo degli Elementi Finiti FEM, di un metamateriale basato su nanotubi di carbonio allineati ASWCNT. Si è dimostrato un picco di emissione relativa 50 volte superiore rispetto ad un substrato di tungsteno W (preso come riferimento) con frequenza massima a lunghezza d'onda di $3 \mu\text{m}$, molto vicina all'intervallo di banda del silicio di $1,1 \mu\text{m}$. È stato inoltre riscontrato che il picco di emissione è variabile a seconda della geometria.

Si è proposto ASWCNT come metamateriale emettitore che promette di convertire la larga banda di frequenze solari in una banda molto più ristretta e affine a quella del silicio. Questa proprietà è definita emissione super Planckiana e viene descritta nel capitolo 3.

Questa proprietà deriva dall'estrema anisotropia dei nanotubi di carbonio, in altre parole grazie alla loro struttura atomica i nanotubi di carbonio allineati presentano una relazione di dispersione iperbolica, proprietà che è necessaria per ottenere lo spettro emissivo riscontrato nelle simulazioni.

La caratterizzazione e le proprietà dei nanotubi di carbonio sono state descritte nel capitolo 4.

L'obiettivo principale di questa tesi, ovvero di dimostrare tramite simulazioni numeriche la proprietà di emissione super Planckiana dei nanotubi di carbonio allineati con picco di emissione intorno al bandgap del silicio, è stato centrato.

Lavoro futuro è ancora necessario per migliorare l'intensità emissiva e la lunghezza d'onda del picco.