



Istituto dei Materiali per l'Elettronica ed il Magnetismo

*Consiglio Nazionale delle Ricerche*

Viale Usberti 37/A, 43010 Fontanini, Parma ITALY

Tel. 0039 0521 2691, Fax 0039 0521 269206

*Responsabile commessa DAPS*

*Dr. Claudio Ferrari*

Tel. +39 - 521 - 269222

E-mail [Ferrari@imem.cnr.it](mailto:Ferrari@imem.cnr.it)

**Parma, 10 marzo 2010**

Alla cortese attenzione di:

*Ufficio Programmazione Operativa  
Direzione Centrale Supporto alla Programmazione  
e alle Infrastrutture  
P.le Aldo Moro, 7  
00185 Roma*

Oggetto:

**Relazione sulle attività completate nel 4° semestre, periodo 20/09/2009-20/02/2010 del progetto 1:** *"Nuove tecnologie e strumenti per l'efficienza energetica e l'utilizzo delle fonti rinnovabili negli usi finali civili"* nell'ambito dell'accordo quadro tra regione Lombardia e Consiglio Nazionale delle Ricerche per l'attuazione di programmi di ricerca e sviluppo.

**area 2:** *"componenti evoluti di edificio e di impianto e criteri di integrazione nel sistema con funzionalizzazioni specifiche al costruito nuovo ed esistente"*

**wp5:** *Sviluppo e sperimentazione di soluzioni tecnologiche utilizzando fonti rinnovabili:*

- Componenti solarizzati termici e fotovoltaici prestazionalmente integrati nell'involucro
- Sviluppo e sperimentazione di componenti a doppio effetto termo-fotovoltaico
- Sperimentazione di componenti fotovoltaici innovativi sviluppati nell'ambito di programmi di ricerca già avviati o che saranno avviati dalla Regione Lombardia

**Unità operativa Istituto IMEM-CNR (WP5):**

Si trasmette la relazione del 4° semestre del progetto.

Cordiali saluti

il responsabile

Claudio Ferrari

**Attività completate nel 4° semestre, periodo 20/08/2009-20/02/2010 del progetto 1:**  
*"Nuove tecnologie e strumenti per l'efficienza energetica e l'utilizzo delle fonti rinnovabili negli usi finali civili"* nell'ambito dell'accordo quadro tra regione Lombardia e Consiglio Nazionale delle Ricerche per l'attuazione di programmi di ricerca e sviluppo

Secondo il piano temporale dettagliato del progetto gli obiettivi individuati nel semestre 20/08/2009-20/02/2010 sono:

**A.1.1: progetto preliminare di componenti termo-fotovoltaici**

**A.4.1: progetto preliminare di caldaia termofotovoltaica**

**A.1.1: progetto preliminare di componenti termo-fotovoltaici:**

- sviluppo di una cella fotovoltaica basata sul germanio, materiale semiconduttore dal costo contenuto e dall'energy gap dell'ordine di 0.67 eV

E' continuata la crescita di strati omoepitassiali di germanio su substrati di germanio mediante la tecnica della deposizione da vapore da precursore metallo-organico (MOCVD), usando l'IsoButilGermano per ottenere dispositivi fotovoltaici efficienti anche nell'infrarosso.

Uno dei problemi affrontati in questa fase è il drogaggio non intenzionale p che sembra essere ottenuto anche dopo la pulizia della camera dopo la rimozione di eventuali contaminanti.

Sono inoltre stati cresciuti campioni epitassiali spessi, finalizzati alla realizzazione di una giunzione p-n interamente epitassiale, quindi con miglior controllo dei profili di drogaggio.

La temperatura di crescita è stata portata a 700 °C per aumentare la velocità di crescita, rispetto ai precedenti campioni cresciuti a 500 °C.

Il primo campione cresciuto (fig 1) è uno strato epitassiale p spesso 2.3µm su un substrato drogato  $n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (drogaggio non ottimale per l'assorbitore). La caratterizzazione del campione conferma l'aumento della velocità di crescita ed il corretto drogaggio p. La caratterizzazione IV della giunzione p-n ottenuta (fig1) mostra:

- una buona uniformità dei dispositivi ottenuti sull'area di crescita di circa 1 cm<sup>2</sup>.
- un rapporto di rettificazione di circa 7 ordini di grandezza.
- l'aumento dello spessore conseguente all'aumento della velocità di crescita.

Seguendo la strategia di ottenere un dispositivo interamente epitassiale e per verificare il controllo del drogaggio sono stati cresciuti due dispositivi (172n e 172p) cresciuti su substrati n e p rispettivamente. La crescita è avvenuta simultaneamente, quindi nelle stesse condizioni di crescita, ad una temperatura di 700 °C.

La struttura dei dispositivi è mostrata nella fig.2. Se le strutture cresciute rispettassero lo schema della fig. 2 ci si aspetterebbe:

- una giunzione rettificante per il dispositivo 172p (n-p-p) ed una struttura non rettificante (n-p-n) per il dispositivo 172 n. L'analisi della fig. 2b, che mostra la mancanza della caratteristica di corrente diretta nel diodo, porta a concludere che non è realizzata la giunzione n-p di testa nei due campioni e quindi che non è stato ottenuto un drogaggio n sufficiente nello stato epitassiale di testa. La spiegazione di questo effetto sembra dovuta ad una minore incorporazione di arsenico drogante a 700 °C rispetto alle precedenti temperature di crescita (500 °C), tramite il flusso di arsina.

L'ultimo test effettuato riguarda il drogaggio non intenzionale.

Sono state cresciute due strutture epitassiali spesse  $2.3 \mu\text{m}$  su substrati n e p rispettivamente (173n e 173p, fig. 3). Le curve IV riportate nella figura 3b mostrano:

- una struttura rettificante nel campione 173n, indicando un drogaggio p non intenzionale dello strato epitassiale

- una struttura non rettificante nel campione 173p.

La caratteristica IV del campione 173n non ha comunque un buon rapporto di rettificazione. Questo conferma che in condizioni di pulizia del reattore ed in assenza di drogaggio intenzionale gli strati epitassiali risultano drogati p. La natura e la concentrazione dei droganti non è nota e sono in programma misure di spettrometria di massa da ioni secondari (SIMS).

Nella figura 4 sono invece riportate le caratteristiche I-V di campioni simili di germanio omoepitassiale da un lavoro pubblicato recentemente alla 24° European PV Conference. Il rapporto di rettificazione di  $10^7$  è simile ai valori misurati nei dispositivi realizzati in IMEM. Si osserva inoltre un migliore comportamento della giunzione interamente epitassiale rispetto a quella in cui è cresciuto epitassialmente solo l'emettitore della cella e l'assorbitore è nel substrato.

- sviluppo di filtri infrarossi con massimo della trasmissività per fotoni con energia di circa 0.8 eV, basati su strati alternati di dielettrici con diverso indice di rifrazione

Per ottenere efficienze di conversione elettrica/termica fino al 10% si è visto che è necessario recuperare il calore dei gas combusti nella caldaia attraverso un recuperatore di calore che preriscaldi i gas prima della combustione. A tal fine sono stati individuati bruciatori radianti già disponibili sul mercato ([www.attas.it](http://www.attas.it)) basati su emettitori di SiC, già dotati di sistema di recupero del calore per poter portare l'efficienza radiante a circa l'80% della potenza termica.

Questi bruciatori sono stati sviluppati per trattamenti termici, ad esempio per i metalli, o nell'industria alimentare, in cui non ci deve essere contatto tra i gas prodotti dalla combustione e gli elementi da trattare. I bruciatori della ATTAS (fig.5), prodotti dalla ditta WS tedesca, hanno inoltre i seguenti vantaggi:

- combustione "flameless", ovvero combustione quasi in assenza di fiamma, senza punti critici a temperature elevate nella zona della combustione. Questo permette di arrivare a temperature del bruciatore radiante fino a  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  riducendo la produzione di ossidi di azoto  $\text{NO}_x$ .

- sono provvisti di un recuperatore di calore attraverso uno scambiatore di calore tra gas combusti e gas prima della combustione, con efficienza fino all'80%.

E' necessario d'altronde ottimizzare lo spettro di emissione del bruciatore, che a  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  è composto da una quota rilevante (fino al 73% in termini energetici) di radiazione infrarossa non convertibile in energia elettrica da parte della cella fotovoltaica al germanio.

Per ottimizzare lo spettro di emissione del bruciatore radiante le strategie che si possono adottare sono:

- l'utilizzo di emettitori selettivi

- l'utilizzo di filtri selettivi.

Entambe le strategie possono essere applicate. E' stata individuata una ditta ([www.odlcoatings.com](http://www.odlcoatings.com)) in grado di realizzare specchi basati su film sottili o filtri ottici con caratteristiche predeterminate. Gli specchi dovrebbero riflettere tutte le lunghezze d'onda con  $\lambda > 1.8 \mu\text{m}$  che non possono essere convertite in corrente (Eg del germanio = 0.66 corrispondente a  $\lambda = 1.85 \mu\text{m}$ )

#### A.4.1: progetto preliminare di caldaia termofotovoltaica

In collaborazione con i colleghi Prof. Spina e prof. Pinelli del Dipartimento di Ingegneria dell'Università di Ferrara e nell'ambito di un progetto PRIN 2007 riguardante la microcogenerazione e finanziato dal Ministero dell'Università e della Ricerca (MIUR) si stanno calcolando i parametri ottimali di una caldaia domestica pensata come un piccolo microgeneratore di potenza termica ed elettrica.

Considerando un bruciatore avente una potenza nominale di 14kW termici, adatto per un'utenza domestica, si sono calcolati i tempi di ritorno dell'investimento, considerando, ad esempio i costi aggiuntivi per una caldaia termofotovoltaica rispetto ad una caldaia tradizionale.

Considerando come maggiore costo di un microgeneratore termico-elettrico rispetto ad una caldaia tradizionale una cifra variabile tra 1350 e 2000€ (i maggiori costi riguardano comunque la realizzazione delle celle fotovoltaiche, circa 1000 cm<sup>2</sup> di wafer di germanio cristallino al costo di 100 \$/100 cm<sup>2</sup> costano circa 800 €) ed assumendo un'efficienza di conversione elettrica/termica del 10%, per un uso di circa 1880 ore-anno (nord Italia) si ottiene

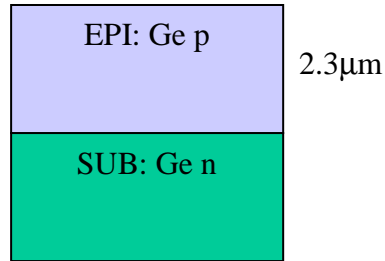
Potenza nominale bruciatore	14.0 KW
Efficienza elettrica/termica	10%
Potenza termica utile (95% efficienza termica)	12 KW
Ore di funzionamento annue	1880
Energia elettrica prodotta	2632 KWh
Profitto da risparmio energia elettrica (0,18 € /KWh)	473,7 €
Costo metano /m <sup>3</sup>	0,57 €/m <sup>3</sup>
Metano aggiuntivo per 2632 KWh	243.6 m <sup>3</sup>
Costo metano aggiuntivo	138.9 €
Differenza Profitto-Maggior costo	335 €
Tempo di ritorno per costo TPV 1,35K€*	4,0 anni
Tempo di ritorno per costo TPV 2K€*	6,0 anni

Pcal metano = 38,890 MJ/m<sup>3</sup>

\* Senza incentivi

(Si veda anche l'articolo "Cost efficient thermophotovoltaic cella based on germanium substrates", J. Van der Heide, N. E. Posthuma, G. Flamand, W. Geens, J. Poortmans, in Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 1810-1816)

Come si vede anche in assenza di incentivi, a condizione di ottenere un'efficienza elettrica/termica dell'ordine del 10% ed a condizione di contenere entro valori ragionevoli i costi aggiuntivi per realizzare il convertitore termofotovoltaico, le prospettive economiche sono interessanti.



#171n

Fig. 1a: struttura nominale del campione 171n.

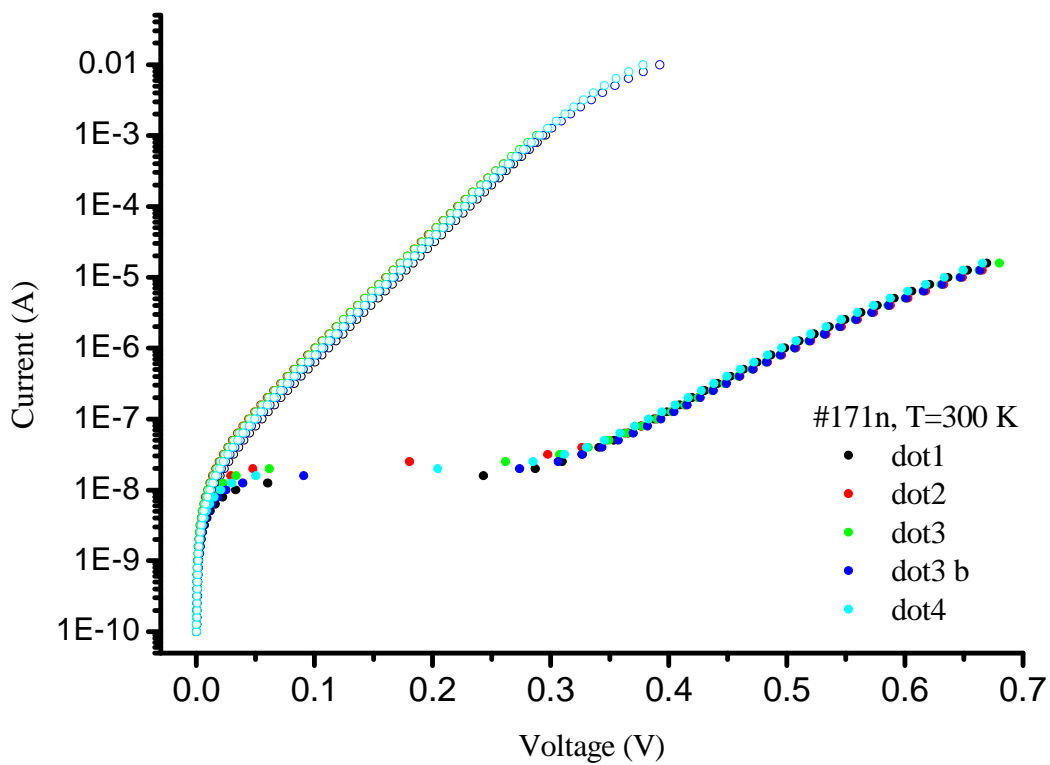


Fig 1b: caratteristiche IV di giunzioni p-n ottenute sul campione 171n che mostrano l'uniformità del campione e il rapporto di rettificazione dei dispositivi di  $10^7$ .

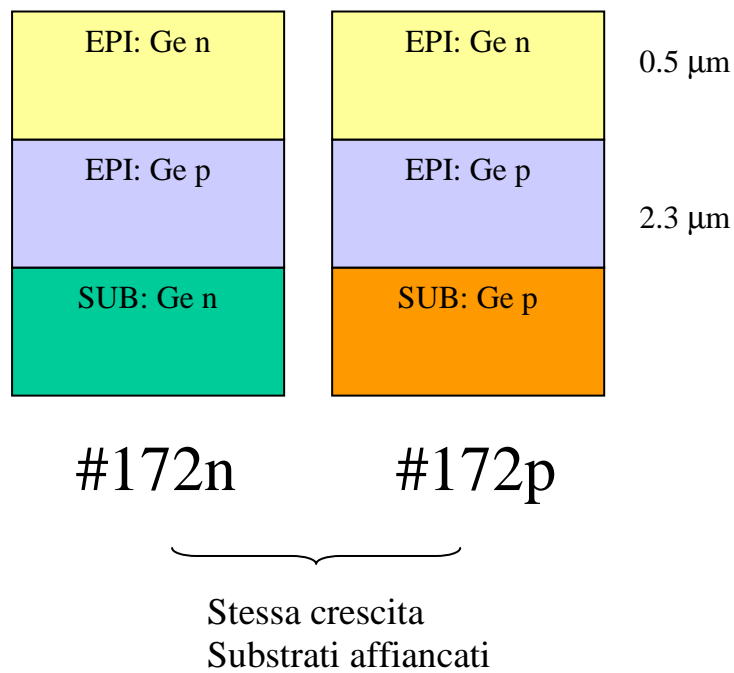


Fig 2a: strutture nominali per verificare la possibilità di crescere diodi interamente epitassiali e per verificare il controllo dei drogaggi.

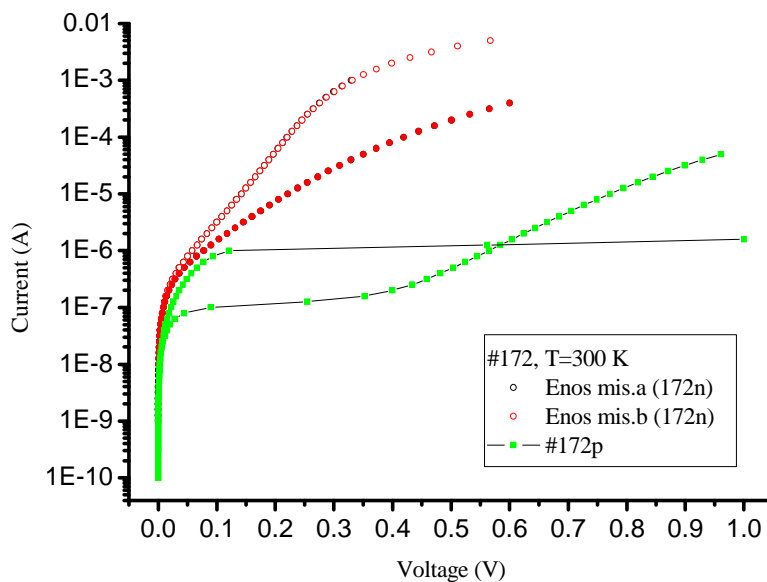


Fig 2b: caratteristiche IV dei dispositivi di fig. 2a. La mancanza di una significativa corrente diretta ed il basso rapporto di rettificazione indicano che la giunzione epitassiale n-p non è stata realizzata a causa di un drogaggio n insufficiente nello strato finale.

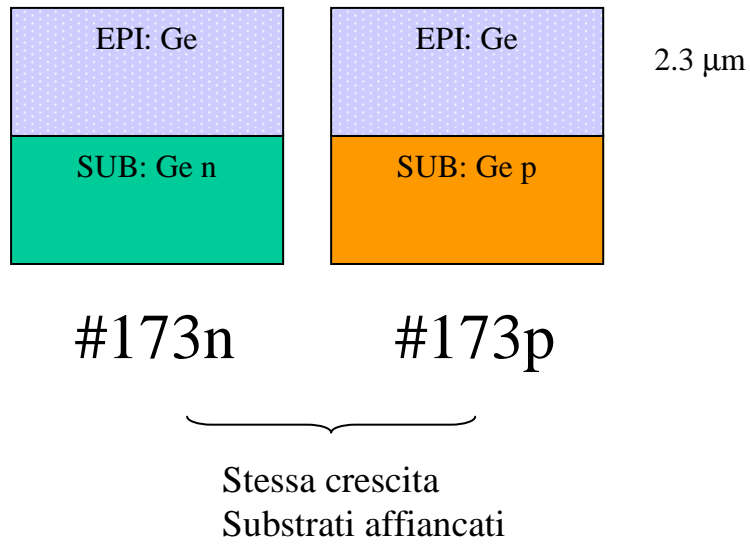


Fig. 3a: Schema dei campioni epitassiali cresciuti senza drogaggio intenzionale.

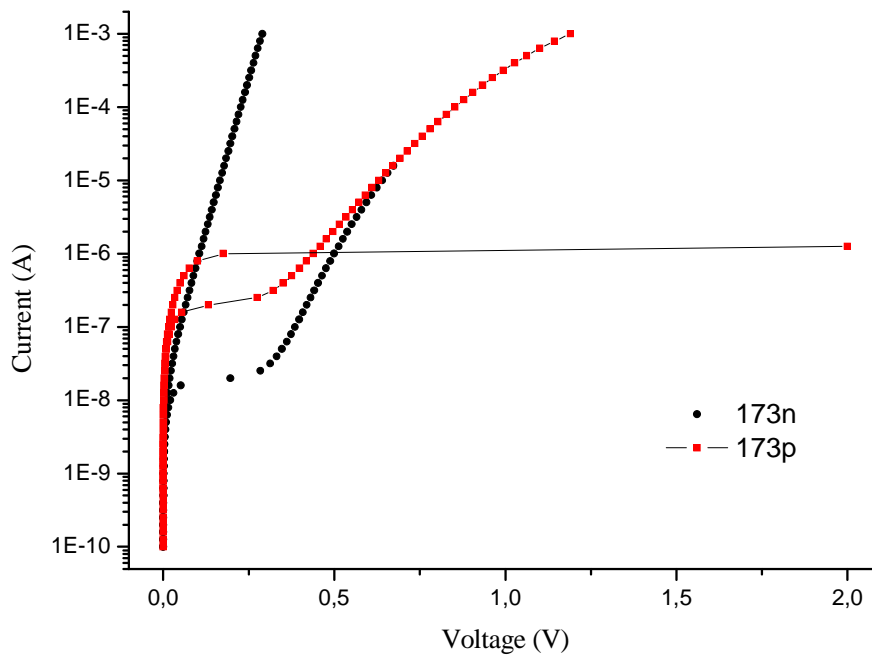


Fig. 3b: caratteristiche IV dei campioni di fig. 3a. La curva IV del campione 173n con un buon rapporto di rettificazione indica un drogaggio p non intenzionale dello strato epitassiale.

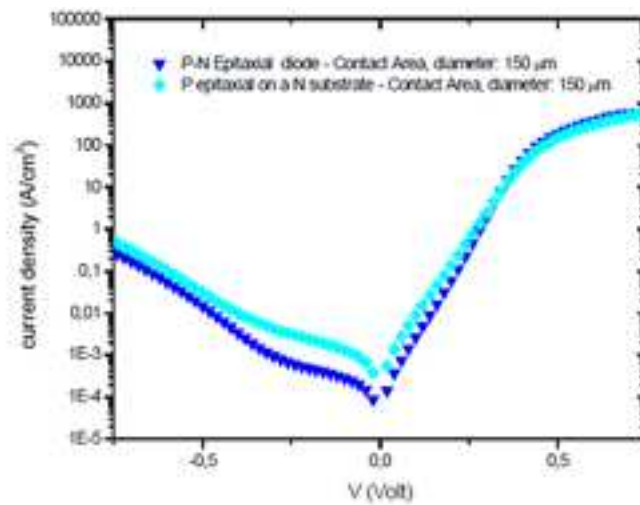


Fig 4: caratteristiche I-V di dispositivi omoepitassiali di germanio. Blu scuro: interamente epitassiale. un lavoro presentato recentemente alla 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition 21 – 25 September 2009, Hamburg, Germany

"n and p-doped Germanium grown by MOVPE for solar cell applications" by R. Jakomin, G. Beaudoin, N. Gogneau, B. Lamare, I. Sagnes

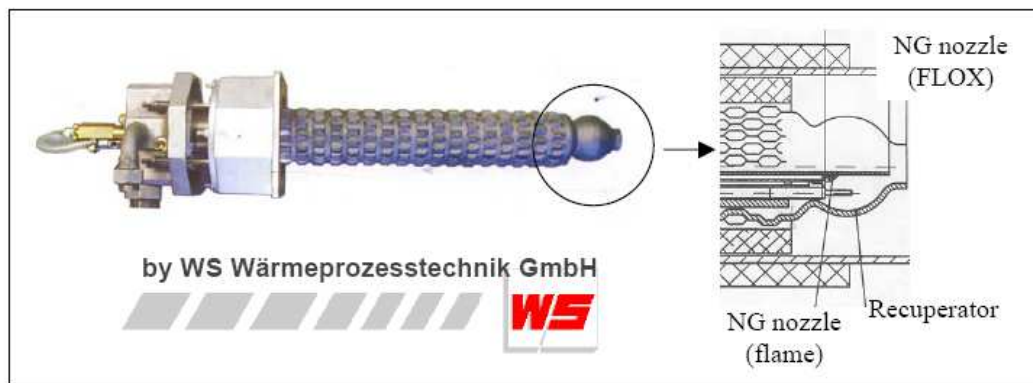


Fig. 5 schema di un bruciatore radiante prodotto dalla WS tedesca che mostra il bruciatore con la parte relativa al recuperatore di calore.

Parma, 10 Marzo 2010

Claudio Ferrari  
 Giovanni Attolini  
 Nicola Armani  
 Matteo Bosi  
 Francesca Rossi  
 Cesare Frigeri  
 Enos Gombia