UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA Dipartimento di Fisica e Astronomia Dipartimento di Ingegneria Industriale

ISTITUTO NAZIONALE DI FISICA NUCLEARE

Laboratori Nazionali di Legnaro

Under the Auspice of the TESLA TECHNOLOGY COLLABORATION

TESI DI MASTER

in

"Surface Treatments for Industrial Applications"

REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI SPECCHI PER FOTOVOLTAICO A CONCENTRAZIONE

Supervisor: Prof. V. Palmieri Co-Supervisor: Dott. C. Pira

> Student: Stelvio Golfetto N. Matr.: 1087637

Academic Year 2013-2014

Indice

In	trodu	izione	1		
1	Fotovoltaico a concentrazione				
	1.1	Aspetti generali	3		
	1.2	Perché concentrare la luce tramite specchi	5		
	1.3	Aspetti critici nelle superfici riflettenti	9		
2	erfici riflettenti	13			
	2.1	Riflessione della luce: breve introduzione teorica	13		
	2.2	Materiali impiegati	16		
	2.3	Tecniche di realizzazione	19		
3	Pro	duzione di superfici riflettenti	25		
	3.1	Specchi prodotti da ottici artigiani	25		
	3.2	Specchi prodotti da metallizzatori industriali	28		
	3.3	Specchi prodotti da laboratori di ricerca	28		
4	Cara	atterizzazione delle superfici	31		
	4.1	Misure di riflettività	31		
	4.2	Misura dello spessore dello strato metallico	36		
	4.3	Misura dello spessore del coating protettivo	38		

bliografia						
4.8	Conclusioni	47				
4.7	Tabelle riassuntiva dei risultati	46				
4.6	Ulteriori indagini	44				
4.5	Resistenza meccanica	43				
4.4	Resistenza ad agenti chimici	41				

Bibliografia

Introduzione

Nato durante la crisi petrolifera del 1970, il fotovoltaico a concentrazione (CPV), congiuntamente a quello flat-plates e a quello thin-film, è una delle risposte ai problemi di carenza energetica che sfruttano la conversione della radiazione solare in potenza elettrica. Negli ultimi anni sono stati raggiunti importanti risultati in molti degli ambiti tecnologici che intervengono nella realizzazione di un sistema cpv. Tra questi uno dei più promettenti per lo sviluppo delle prossime generazioni di sistemi cpv è certamente la disponibilità di celle solari multi-giunzione ad alta efficienza, ma anche la possibilità di realizzare ottiche free-form a basso costo riveste un ruolo fondamentale nel successo che il solare a concentrazione può avere in futuro. Questo lavoro si riferisce ad un sistema cpv progettato e realizzato da una azienda spin-off dell'Università di Padova, sistema detto twin focus, e riguarda in particolare l'attività di ricerca e sviluppo finalizzata ad ottimizzare le superfici ottiche. Dopo un breve percorso che, partendo dalla descrizione generale del fotovoltaico a concentrazione, arriverà allo sviluppo del twin focus, verranno illustrati i metodi di realizzazione e caratterizzazione delle superfici ottiche con particolare riferimento alla deposizione degli strati sottili che costituiscono le parti riflettenti. Infine verranno discusse le scelte che ne sono scaturite.

1 Fotovoltaico a concentrazione

1.1 Aspetti generali

Un sistema fotovoltaico a concentrazione comprende un collettore primario, una possibile ottica secondaria, un ricevitore (cella solare), un sistema di raffreddamento ed un inseguitore. Nel corso del tempo sono stati proposti molti schemi ottici e sono state studiate molte procedure di progettazione. La maggior parte di questi studi si collocano nell'ambito dell'ottica non-imaging. Le grandezze e concetti generali comuni a qualsiasi concentratore sono:

 Fattore di concentrazione C, cioè il rapporto tra l'apertura di ingresso e di uscita della parte ottica;

-Angolo di accettazione Φ , definito come l'angolo massimo di inclinazione in cui il numero di raggi raccolti è il 90% del concentratore perfettamente allineato;

 Efficienza ottica, definita come il rapporto tra il numero di raggi che colpiscono l'apertura di uscita e il numero di raggi che colpisce il diaframma di ingresso.
Questi concetti sono legati dalla seguente equazione:

$$C \le \frac{n^2}{\sin\left(2\Phi\right)}$$

dove n è l'indice di rifrazione del mezzo in cui la cella solare è immersa. L'equazione dice che ad un elevato valore di concentrazione corrisponde una bassa accettanza angolare[Win70].

Fin dalle prime ricerche sul cpv sono stati presi in considerazione diversi approcci, tra cui ottiche per rifrazione, riflessione e sporadicamente sistemi a luminescenza oppure olografia [A.R76, R.W88]. Concentratori basati sulla rifrazione prevedono principalmente l'utilizzo di lenti di Fresnel, ma ci sono valide realizzazioni anche con lenti tradizionali. I vantaggi delle lenti di Fresnel sono il peso ridotto, il basso costo e la semplicità dello schema ottico. Tra gli aspetti svantaggiosi hanno un ruolo determinante le aberrazioni cromatiche e la difficile gestione delle dilatazioni termiche dovute alle differenti condizioni climatiche in cui si viene a trovare un sistema cpv in esercizio [Kur11, R.M00]. I sistemi riflettenti utilizzano invece substrati di vario genere (vetro, metallo, plastica) ricoperti da un film metallico dalla riflettività elevata. I materiali usati sono principalmente alluminio e argento. I concentratori di questo tipo non sono soggetti ad aberrazione cromatica, ma costringono ad una progettazione ottica più sofisticata per ridurre al minimo gli inevitabili ombreggiamenti. Nella quasi totalità dei casi un progetto cpv prevede un'ottica secondaria, al fine di correggere errori come le tolleranze di fabbricazione o i disallineamenti del collettore primario. La sensibilità a questi errori divente maggiormente importante ad elevati fattori di concentrazione[P.B04]. La dissipazione del calore ha un ruolo fondamentale nel garantire elevata efficienza e soprattutto affidabilità di un sistema cpv. L'elevata irradianza a cui e sottoposta la cella fotovoltaica comporta flussi di potenza che potrebbero danneggiarla. Per scongiurare questa eventualità solitamente è previsto un dissipatore passivo.



Figura 1.1 - Diversi schemi ottici tra quelli tipici nel fotovoltaico a concentrazione.



Figura 1.2 - Diverse realizzazioni. Da sinistra: modulo a lenti di Fresnel, sistema a "fuoco lineare", a "fuoco parabolico".

1.2 Perché concentrare la luce tramite specchi

Le motivazioni che da quattro decenni guidano le ricerche sul fotovoltaico a concentrazione e giustificano investimenti pubblici e privati in questo settore sono legate al suo potenziale di crescita in termini di efficienza e sostenibilità, maggiore rispetto al fotovoltaico flat-plates[R.M00]. L'introduzione di un fattore di concentrazione, in generale, presenta i seguenti vantaggi: - L'efficienza delle celle fotovoltaiche cresce con il logaritmo della radiazione incidente; - Si riduce il rapporto tra superficie di semiconduttore e area di captazione del flusso luminoso; - La necessità di un sistema di raffreddamento rende il sistema meno sensibile alle variazioni termiche ambientali. D'altra parte ci sono anche degli svantaggi: - Occorre un sistema di traking che segue in modo accurato la posizione del Sole; - Il costo delle celle solari multigiunzione, quelle che maggiormente si prestano all'uso concentrato, hanno un costo elevato. La soluzione che più efficacemente esalta i vantaggi e minimizza gli svantaggi è quella di progettare sistemi con elevato fattore di concentrazione. Le realizzazioni più recenti riguardano concentrazioni di 500-1000X, o Soli, usando la locuzione più diffusa nel gergo del cpv[Luq07, Swa10, A.R76]. Nella ricerca del sistema che abbina un basso costo ad una alta efficienza, è necessario operare una scelta iniziale che condiziona tutto il progetto: concentrare tramite lenti o tramite specchi? Chi sceglie le lenti nella quasi totalità dei casi prevede lenti di Fresnel, un tempo in PMMA ora in Silicon on Glass, una focale piuttosto lunga per ridurre le aberrazioni cromatiche, un'ottica secondaria rifrattiva per aumentare l'accettanza angolare del sistema, una cella py solitamente a tripla giunzione e, dietro di essa, un dissipatore di calore passivo. I moduli che ne risultano sono tipicamente dei parallelepipedi a base rettangolare, estesi qualche metro quadro, spessi 50-70 cm, quasi privi di cosiddette aree morte, cioè aree in cui la luce incidente non viene catturata dall'ottica e inviata sulla cella solare. I progetti che prevedono la concentrazione di luce tramite specchi possono invece avere schemi ottici più articolati. Si possono trovare specchi parabolici off-axis costituiti da composizioni più o meno complesse di settori di paraboloidi di rotazione, oppure si trovano schemi Cassegrain a doppia riflessione variamente interpretati. In quasi tutti i casi è presente un'ottica secondaria, spesso rifrattiva, che migliora l'accettanza angolare degli specchi. L'uso di specchi mette al riparo da aberrazioni cromatiche, per cui si possono produrre concentratori a focale corta, molto compatti, avendo come limite principale l'accettanza angolare della cella multigiunzione. Uno schema ottico a riflessione deve necessariamente prevedere delle aree morte o ombreggiate. Stabilita la forma delle superfici ottiche, queste vengono inserite in un oggetto modulare che costituisce il concentratore. Quindi si stabilisce come deve essere sostenuta la cella nella posizione richiesta dall'ottica e gli ingombri del dissipatore di calore. Un concentratore può essere realizzato in diversi materiali, come vetro, metallo, plastica. Le superfici riflettenti si ottengono metallizzando con Alluminio o Argento il substrato. I concentratori in vetro, presenti in alcuni dei primi sistemi cpv, sono stati abbandonati in favore di quelli in plastica, soprattutto PC, mentre quelli in metallo, poiché si tratta spesso di lamierati imbutiti, vengono usati nelle basse concentrazioni. Un concentratore in policarbonato con fattore di concentrazione di 600-800 Soli ha dimensioni di circa 30x20x15 cm³, simile ad un fanale per auto, ed una massa di 0.5 kg, escluso il dissipatore di calore. Un array di qualche decina di concentratori tenuti insieme da un telaio costituisce un modulo.

Nel 2010 un gruppo di aziende della provincia di Treviso specializzate nella realizzazione di stampi per fanaleria auto, congiuntamente ad un gruppo di ricercatori dell'Università di Padova, decise di fondare uno spin off universitario per la realizzazione di un sistema fotovoltaico a concentrazione. Il nome scelto per lo spin off fu Atem Energia. Le scelte di base per dare forma al progetto furono naturalmente dettate dalle competenze già consolidate nel grupo di lavoro. Si sviluppò allora un sistema di concentrazione tramite specchi, in plastica, molto simile nell'aspetto ad un fanale anteriore per auto, ma funzionante al contrario: anziché rendere direzionale ed estesa la luce proviniente da una piccola sorgente, cattura la luce del Sole e la concentra su di una superficie molto ridotta. Il sistema progettato, per ragioni legate allo schema ottico, è stato denominato Twin Focus. L'attività sperimentale affrontata in questa tesi è parte integrante del progetto Twin Focus di Atem Energia.



Figura 1.3 - Schema ottico e concentratore del sistema Twin Focus. La particolarità dello schema ottico consiste nell'incrocio dei fuochi della parte sinistra e destra del concentratore .



Figura 1.4 - Due installazioni di tracker con moduli Twin Focus di Atem Energia.

1.3 Aspetti critici nelle superfici riflettenti

La scelta di adottare uno schema a riflessione, superata la difficoltà di progettare un'ottica più complessa rispetto alle lenti, presenta quindi dei vantaggi, specialmente se si riescono a realizzare dei concentratori in materiali economici come quelli plastici. Ci sono però delle criticità che vanno affrontate. Essendo la richiesta principale quella di una alta efficienza del sistema, tutti gli elementi ottici che concorrono alla formazione del fascio incidente sulla cella devono avere le minori perdite possibili. Le ottiche primarie, gli specchi, per funzionare correttamente devono soddisfare tre requisiti fondamentali: avere elevata riflettività, avere forma il più possibile fedele al progetto e conservare queste caratteristiche nel tempo. Per quanto riguarda le ottiche secondarie, trattandosi di oggetti dalle dimensioni contenute (qualche cm³) e realizzati in quarzo (ottiche secondarie rifrattive) o metallo (ottiche riflettive), richiedono estrema accuratezza in fase di progettazione e precisione nel posizionamento durante l'assemblaggio[Luq07]. In questo lavoro verrà affrontato lo studio sui metodi e materiali scelti per ottimizzare la riflettività e la protezione degli specchi del Twin Focus di Atem Energia. La riflettività non dipende esclusivamente dalle caratteristiche dello strato metallico e dal suo coating, ma anche dal grado di rugosità delle superfici ottiche. La qualità delle finiture dello stampo, nel caso di concentratori in plastica come nel Twin Focus, è determinante. Questo aspetto non verrà considerato nelle pagine che seguono ed ha costituito una fase precedente nella progettazione del Twin Focus, conclusasi positivamente.

Verranno invece trattate le prove di metallizzazione, sia industriali che di laboratorio, e le misure di caratterizzazione che sono state condotte. Nello sviluppo di un prodotto con finalità commerciali, come sono i moduli Twin Focus, è necessario tenere in considerazione la industriabilità delle soluzioni provate. Le diverse tecniche di metallizzazione e protezione degli specchi, quando non siano già di natura industriale, verranno discusse anche da questo punto di vista.

La scelta di adottare uno schema a riflessione, superata la difficoltà di progettare un'ottica più complessa rispetto alle lenti, presenta quindi dei vantaggi, specialmente se si riescono a realizzare dei concentratori in materiali economici come quelli plastici[Luq07, Kur11].

Ci sono però delle criticità che vanno affrontate. Essendo la richiesta principale quella di una alta efficienza del sistema, tutti gli elementi ottici che concorrono alla formazione del fascio incidente sulla cella devono avere le minori perdite possibili. Le ottiche primarie, gli specchi, per funzionare correttamente devono soddisfare tre requisiti fondamentali: avere elevata riflettività, avere forma il più possibile fedele al progetto e conservare queste caratteristiche nel tempo[CK07]. Per quanto riguarda le ottiche secondarie, trattandosi di oggetti dalle dimensioni contenute (qualche cm³) e realizzati in quarzo (ottiche secondarie rifrattive) o metallo (ottiche riflettive), richiedono estrema accuratezza in fase di progettazione e precisione nel posizionamento durante l'assemblaggio[P.B04].

In questo lavoro verrà affrontato lo studio sui metodi e materiali scelti per ottimizzare la riflettività e la protezione degli specchi del Twin Focus di Atem Energia. La riflettività non dipende esclusivamente dalle caratteristiche dello strato metallico e dal suo coating, ma anche dal grado di rugosità delle superfici ottiche. La qualità delle finiture dello stampo, nel caso di concentratori in plastica come nel Twin Focus, è determinante. Questo aspetto non verrà considerato nelle pagine che seguono ed ha costituito una fase precedente nella progettazione del Twin Focus, conclusasi positivamente.

Verranno invece trattate le prove di metallizzazione, sia industriali che di laboratorio, e le misure di caratterizzazione che sono state condotte. Nello sviluppo di un prodotto con finalità commerciali, come sono i moduli Twin Focus, è necessario tenere in considerazione la industriabilità delle soluzioni provate. Le diverse tecniche di metallizzazione protezione degli specchi, quando non siano già di natura industriale, verranno discusse anche da questo punto di vista.

2 Superfici riflettenti

2.1 Riflessione della luce: breve introduzione teorica

Quando un raggio luminoso incide sulla superficie di separazione tra due mezzi a diverso indice di rifrazione si forma un raggio rifratto e un raggio riflesso. Quest'ultimo si propaga all'indietro nello stesso mezzo del raggio incidente, si trova nel piano di incidenza e forma con la normale un angolo uguale all'angolo di incidenza (legge di Cartesio). Esiste una relazione tra gli angoli di incidenza (riflessione) e rifrazione, nota come legge di Snell:

 $n_1 \sin\left(\theta_1\right) = n_2 \sin\left(\theta_2\right)$



Figura 2.1 - Schema di riflessione e rifrazione di un raggio luminoso.

L'intensità del raggio incidente si ripartisce tra il raggio rifratto e quello riflesso secondo proporzioni che dipendono dall'angolo di incidenza. Una trattazione analitica della rifrazione e riflessione della luce parte dalle equazioni di Fresnel, che distinguono anche tra i due stati polarizzazione, parallela (p) e trasversale (t), in cui si può scomporre qualunque onda luminosa:

$$R_{t} = \left[\frac{\sin\left(\theta_{t} - \theta_{i}\right)}{\sin\left(\theta_{t} + \theta_{i}\right)}\right]^{2}$$

$$R_p = 1 - R_t$$

con R coefficiente di riflessione. Da queste si derivano le leggi di Snell e di Cartesio e le relazioni sulla intensità dell'onda riflessa e rifratta in funzione dell'angolo di incidenza. La natura ondulatoria della luce giustifica la necessità della coesistenza di un raggio rifratto e di uno riflesso. In particolare due aspetti, cioè diversa velocità di fase dell'onda nei due mezzi e condizione di continuità del campo dell'onda sulla superficie di separazione, hanno come conseguenza le leggi di riflessione e rifrazione e determinano le ampiezze dei due tipi di raggio in funzione dell'angolo di incidenza. Una classificazione delle superfici riflettenti è possibile tramite una grandezza, la riflettanza o riflettività, definita come il rapporto tra l'intensità dell'onda riflessa e quella dell'onda incidente:

$$R = \frac{I_R}{I_i}$$

Si può definire la riflettanza per ogni lunghezza d'onda di uno spettro luminoso incidente. Si parla in questo caso di curva di riflettività, o riflettività spettrale. Uno specchio efficiente è ovviamente quello che presenta una curva di riflettività elevata nella banda di frequenze che interessano nell'applicazione cui è destinato[CK07, JDW00]. Le celle 3J usate nel CPV assorbono lungezze d'onda che vanno dai 300nm ai 1800nm (visibile e vicino infrarosso).



Figura 2.2 - Schema dell'assorbimento della luce solare da parte di una cella a tripla giunzione (3J).

2.2 Materiali impiegati

Gli specchi che hanno maggior diffusione sono quelli metallici, cioè quelli realizzati tramite la deposizione di un sottile strato metallico su di un substrato. Ciò è dovuto ad alcuni grandi vantaggi che derivano dall'uso di coating metallico: alta riflettanza, ampio range di angoli di incidenza, estesa banda di lunghezze d'onda (UV, visibile, IR). I metalli principalmente usati sono Alluminio, Argento, Oro.

L'Alluminio presenta buona riflettività nell'UV e aderisce a molti substrati. A poche ore dalla deposizione la superficie di Al esposta all'aria mostra la formazione di un sottile strato di ossido di Alluminio, Al2O3 detto allumina. L'allumina, molto dura e compatta, trasparente per piccoli spessori, ha cristallo con volume uguale a quello dell'Alluminio metallico per cui forma un film sottile, continuo e ben adeso che impedisce il progredire dell'ossidazione. Lo spessore è però troppo piccolo per costituire una vera protezione. In aria umida, condensazioni leggermente acide o saline limitano la durata di uno specchio in Alluminio non protetto. Per questa ragione è usuale ricoprire gli specchi alluminati con un coating protettivo, generalmente SiO2, subito dopo la deposizione del metallo, prima del contatto con l'aria.

L'Argento ha riflettività maggiore dell'Al nel visibile, ma non riflette bene i raggi UV. Opacizza rapidamente in aria, quando non protetto, principalmente a causa della reazione con lo zolfo. Anche in questo caso è consuetudine proteggere con SiO2.

L'oro ha riflettività elevata per lunghezze d'onda maggiori di 700nm, cioè nell'infrarosso. Nel visibile invece è lontano dai valori di Al e Ag. Non necessita di rivestimenti protettivi[CK07, JDW00].



Figura 2.3 - Curve di riflettività di Al, Ag e Au a confronto.

La scelta del materiale da usare per gli specchi nel cpv deve essere guidata dal funzionamento delle celle 3J. Queste sono costituite da tre sub-giunzioni pn in serie, sovrapposte. La prima giunzione, quella superiore, è sensibile al range 300nm-640nm, la seconda al range 640nm-900nm, la terza all'infrarosso, da 900nm a 1800 nm. Ogni subcella è trasparente alle lunghezze d'onda di quelle sottostanti. Poiché le tre giunzioni possono essere schematizzate come tre generatori di corrente in serie, il funzionamento della cella è comandato dalla sub-cella con la corrente più bassa. I produttori di celle calibrano gli spessori degli strati in modo che le tre giunzioni producano la stessa corrente quando la cella è illuminata dallo spettro solare standard (AM 1.5 G-173)[ea08].



Figura 2.4 - Curva di efficienza quantica esterna (EQE) di una cella 3J [Emc06].

Le superfici riflettenti che concentrano la luce del Sole inevitabilmente ne alterano lo spettro, modificando così il peso delle tre bande che vengono raccolte dalla cella. Nella valutazione del materiale da usare non è quindi importante il valore globale di riflettività sull'intero range 300nm-1800nm (riflettività integrale globale), ma il valore minimo di riflettività calcolato separatamente sulle tre bande, denominato riflettività integrale minima. Sarà questo valore a decidere quale delle tre subgiunzioni limiterà la corrente dell'intera cella. Uno specchio adatto all'uso nel solare a concentrazione deve avere una elevata riflettività integrale minima. La scelta del metallo per il coating, viste le curve di riflettività, si gioca allora tra Alluminio e Argento. Per la decisione definitiva si valutano le condizioni spettrali della radiazione solare più frequenti nel sito in cui viene installato il sistema cpv. Nel caso del Twin Focus le prime installazioni sono state installate in provincia di Padova e Treviso, cioè in siti nei quali lo spettro della luce solare è povero di UV. Per non penalizzare in modo pesante la sub-cella superiore, quella sensibile alle lunghezze d'onda minori fino agli UV, si è dovuto necessariamente realizzare gli specchi in Alluminio [CK07, JDW00, JW04].

2.3 Tecniche di realizzazione

Come già descritto nei paragrafi precedenti, la realizzazione di una superficie riflettente su un substrato isolante (policarbonato nel Twin Focus) consiste nella deposizione di un film sottile (thin film) metallico avente spessore inferiore a 100nm. Le tecniche impiegate si basano su processi che avvengono "sotto vuoto", ovvero a pressioni di 10⁻³ - 10⁻⁵ mbar. Le più importanti tra queste sono: evaporazione termica, evaporazione a fascio elettronico, sputtering. In tutti i casi il metallo da depositare passa attraverso la fase di vapore, prima di condensare sul substrato. Nelle prime due tecniche l'atomizzazione del materiale si ottiene con mezzi termici (riscaldamento), nell'ultima meccanicamente tramite bombardamento di ioni gassosi energetici. Tutti questi processi vengono raggruppati sotto il nome di deposizione fisica da vapore (PVD) e sono distinti dalla deposizione chimica da vapore (CVD), nella quale giocano un ruolo fondamentale le reazioni chimiche sia nella fase gassosa che sulla superficie del substrato. Nel capitolo 3 vedremo come, nello sviluppo del Twin Focus, questi metodi di deposizione siano stati sperimentati, sia a livello di laboratorio che industriale.

Evaporazione termica

Con «evaporazione termica» si intende un processo d deposizione di un film sottile in cui la sostanza da evaporare (carica di evaporazione) è posta in un contenitore (crogiolo), costituito generalmente da un nastro di un metallo avente alta temperatura di fusione (tungsteno, molibdeno o tantalio), opportunamente sagomato, che viene riscaldato fino a una temperatura sufficiente. Le estremità del crogiolo vengono collegate attraverso passanti elettrici da vuoto ad alta corrente alla uscita di un trasformatore regolabile con secondario a bassa tensione (alcuni Volt), per cui il crogiolo viene percorsa da un'elevata corrente (centinaia di Ampère) che lo risca1da per effetto Joule. Il calore si trasmette quindi alla carica di evaporazione. Conosciute fin dal XIX secolo, le tecniche di evaporazione si sono sviluppate con il perfezionamento dei sistemi da vuoto e la fabbricazione di adeguate sorgenti a riscaldamento Joule. L'apparato sperimentale è generalmente costituito da una «camera di deposizione» in cui viene fatto un vuoto medioalto (10⁻⁴⁻¹⁰-6 mbar), utilizzando pompe scelte opportunamente in base alle sue dimensioni. Tanto migliore è il vuoto, tanto minore sarà la temperatura necessaria per l'evaporazione e, in definitiva, più agevole sarà li processo. Gli atomi evaporati si muovono in linea retta, con velocità che sono dell'ordine dei 105 cm/sec in assenza di urti. Il crogiolo può essere realizzato in un'ampia varietà di geometrie in funzione della forma (polvere, grani, filo, bastoncino) e della quantità della carica da evaporare. Lo spessore e le dimensioni del conduttore elettrico costituito dal crogiolo dipendono dalla potenza elettrica che deve essere dissipata per ottenere la temperatura desiderata. La scelta del materiale per il crogiolo dipende soprattutto dalla sua reattività con il materiale da evaporare. Molto usato è il filo di tungsteno, sia avvolto a spirale conica che a molla, che si presta bene all'evaporazione di metalli come l'Alluminio. Il materiale evaporato condensa in forma di strato sottile sulla superficie del substrato (che funge semplicemente da supporto per il film, nel caso degli specchi) fissato ad un sistema portasubstrati, disposto frontalmente alla sorgente nella camera da vuoto. Nei casi più semplici il porta substrati è una piastra con opportuni sistemi di sostegno. Più spesso, specialmente nei sistemi industriali, gli apparati di evaporazione vengono equipaggiati con porta substrati che possono essere messi in rotazione attorno ad un asse verticale, allo scopo di migliorare la qualità e l'uniformità dello spessore del film. La quantità di materiale che si deposita in ogni punto del substrato varia in modo proporzionale all'angolo solido sotto cui viene visto dalla sorgente ogni elemento di superficie e in modo inverso al quadrato della loro distanza. In generale si può ritenere che lo spessore del film non sia uniforme su tutto il substrato, ma variabile. In molte applicazioni in cui lo spessore deve essere molto uniforme o le geometrie del substrato sono complesse, si ricorre a sistemi di rotazione dei porta-substrati e si dispongono diverse sorgenti. La purezza del film depositato dipende principalmente da tre fattori: la purezza della carica di evaporazione, le contaminazioni indotte dal crogiolo, la presenza di gas residui nella camera di deposizione. I materiali destinati all'evaporazione sono disponibili commercialmente con purezze fino al 99,999%. Il materiale che costituisce il crogiolo può reagire chimicamente o legarsi con il materiale da evaporare (come ad esempio l'Alluminio con il Tungsteno), o rilasciare gas come ossigeno, azoto o idrogeno; una scelta opportuna del tipo di crogiolo e un accurato degassaggio prima di iniziare la deposizione riducono il rischio di questa forma di contaminazione. Infine i gas residui danno luogo a reazioni chimiche sulla superficie del substrato il cui prodotto sono impurezze inglobate nel film con una concentrazione direttamente proporzionale alla pressione e inversamente proporzionale alla velocità di deposizione (spessore depositato nell'unità di tempo). In alcuni processi la contaminazione da gas residui è ottenuta volutamente per controllare la stechiometria del film. A tale scopo l'evaporazione avviene solo dopo aver immesso nella camera il gas desiderato (ossigeno o azoto, a volte anche in forma atomica) fino a pressioni parziali dell'ordine di10-4 10-3 mbar. Un esempio in questo senso è la cosìddetta quarzatura degli specchi per telescopi: si evapora SiO, con indice di rifrazione n=1,9, in atmosfera di Ossigeno, così che il film depositato sia SiO2 avente n=1,5 decisamente più favorevole ad uno strumento ottico[TDotBG96].

Cannone elettronico

Rispetto all'evaporazione termica l'uso di un cannone elettronico consente una maggiore versatilità, con la possibilità di depositare facilmente un maggiore numero di materiali. E' possibile evaporare elementi puri, composti, leghe, materiali a bassa tensione di vapore e reattivi. Si hanno inoltre maggiori velocità di evaporazione, meno contaminazione, migliore controllo e ripetitività della qualità del film, maggior economia. Questa tecnica consiste in un fascio di elettroni che viene emesso da un filamento incandescente di tungsteno ed è accelerato da un'opportuna differenza di potenziale (da 4 a 20 kV) che lo guida verso la carica di evaporazione. Nell'impatto contro la carica l'energia termica è trasformata in calore che innalza la temperatura del materiale da evaporare al di sopra del suo punto di fusione. Sono possibili potenze fino a qualche centinaio di kW, ma potenze di qualche kW si realizzano anche con piccolissimi cannoni elettronici. Il filamento emettitore di elettroni (catodo), il crogiolo (anodo), un magnete di deflessione che controlla la traiettoria e il porta-substrati devono essere inseriti in una camera di alto vuoto (circa 10⁻⁴ mbar), per le stesse ragioni egli apparati ad evaporazione termica.

Per evitare che il materiale evaporato si depositi sul cannone elettronico, il filamento è di solito disposto al di sotto del crogiolo, e gli elettroni percorrono una traiettoria curva (tipicamente di 180° o di 270°) grazie a un campo magnetico generato da un magnete permanente. In molte sorgenti, inoltre, apposite bobine elettromagnetiche producono un campo magnetico supplementare il cui controllo permette di spostare a piacere il punto di impatto del fascio di elettroni sulla carica, consentendo un consumo ottimale del materiale. E' possibile anche controllare la focalizzazione del fascio sulla carica.

Il sistema può essere reso in alcuni casi molto versatile per la possibilità di montare sorgenti a più crogioli, anche di diversa capacità, spostabili mediante passanti di moto rotativo o lineare, oppure con motorini elettrici sottovuoto. A seconda che si metta solo uno dei crogioli sotto il fascio di elettroni, oppure si faccia deflettere il fascio su uno o l'altro crogiolo, è possibile depositare sequenzialmente o contemporaneamente più materiali[TDotBG96, Ohr92].

Sputtering

La tecnica dello sputtering, sviluppatasi negli ultimi decenni, consente la deposizione di di leghe e composti controllando con precisione sia lo spessore che i rapporti stechiometrici. Nello sputtering la sorgente di materiale da depositare viene bombardata con particelle energetiche (ioni). Queste causano il distacco di atomi o molecole che poi vanno a depositarsi sui substrati. Le particelle «sputterate» arrivano sul substrato con energie molto maggiori di quelle evaporate con i metodi descritti precedentemente, influendo favorevolmente sulla qualità dello strato depositato. I vantaggi di questa tecnica rispetto all' evaporazione sono principalmente: migliore aderenza dello strato depositato al substrato, miglior controllo dello spessore, migliore sfruttamento del materiale dì partenza, grande versatilità nella scelta dei materiali e dei substrati. Le diverse varianti del sistema differiscono per il modo con cui si fornisce energia alle particelle proiettile: accelerando ioni con un campo elettrico in continua si ha la versione più semplice detta, sputtering DC; impiegando un campo variabile nel tempo si ha lo sputtering a radiofrequenza (RF); modificando infine la traiettoria delle particelle cariche con un magnete si ha il magnetron (DC o RF). In tutte e tre le varianti il sistema è costituito da una camera da vuoto con un sistema di pompaggio che possa arrivare a 10-6 10-7 mbar, due piastre a forma di disco poste orizzontalmente e affacciate a qualche cm di distanza tra loro, delle quali una è costituita del materiale che si vuole depositare (target), l'altra è il porta substrati. Nella camera viene immesso, attraverso una valvola a spillo, un gas (tipicamente Argon o Xenon) di elevata purezza (migliore di 99.99%) fino ad una pressione nell'intervallo 10-4 10-2 mbar, che, opportunamente ionizzato, costituisce il plasma che fornisce i proiettili del processo. Il target è raffreddato per smaltire l'energia ceduta dagli ioni e non utilizzata per la vaporizzazione, evitando in tal modo un eventuale danneggiamento o il distacco dal suo supporto. Anche il porta substrati può essere raffreddato, per riuscire a dissipare l'energia derivante dalla condensazione degli atomi, quella trasferita dagli atomi stessi e quella derivante dagli elettroni in arrivo dal plasma. Una interessante variante consiste nell'immettere nella camera di processo gas reattivi (ossigeno, azoto, metano, H2S) puri o miscelati opportunamente con il gas nobile. In questo modo è possibile compensare eventuali perdite di stechiometria nello sputtering di composti (rispettivamente ossidi, nitruri, carburi e solfuri), o addirittura depositare film stechiometrici di questi composti partendo da target puri metallici[Ohr92].



Figura 2.5 - Schematizzazione di un sistema di sputtering.

E' possibile acquistare commercialmente target di quasi tutti i materiali tecnologicamente importanti, con purezze anche molto elevate (99.99%). I target metallici sono realizzati per fusione e formatura del materiale; i non metalli per compressione a caldo di polveri. Sono in genere di forma circolare o rettangolare. Il target deve essere saldamente incollato, ad esempio con adesivi epossidici termicamente ed elettricamente conduttivi, su un supporto detto back plate, che permette il montaggio sul catodo, e un adeguato raffreddamento.

3 Produzione di superfici riflettenti

La ricerca dello specchio più adatto all'impiego nei moduli fotovoltaici Twin Focus, sia dal punto di vista delle prestazioni che da quello economico e industriale, ha coinvolto un certo numero di produttori a cui è sato chiesto di realizzare su substrato in policarbonato dei campioni da testare. Questi produttori, in virtù del loro tipo di attività principale, sono stati classificati in tre gruppi: ottici artigiani, metallizzatori industriali, laboratori di ricerca. Nel corso di questo capitolo verranno mostrati i metodi utilizzati da ciascun produttore, mentre in quello successivo ci saranno i risultati dei test di caratterizzazione.

3.1 Specchi prodotti da ottici artigiani

Sono state contattate tre aziende, tutte di natura artigianale, che si occupano della realizzazione di ottiche per telescopi: Marcon Telescopes, Zen costruzioni Ottiche e Zaot. La loro esperienza nella costruzione di specchi è principalmente rivolta a superfici in vetro modellate per levigatura e poi metallizzate. Nel caso di Marcon Telescopes l'impianto per PVD è un evaporatore termico costituito da una camera da vuoto cilindrica orizzontale di diametro 60cm e lunga 50cm, dotata di oblò per osservare il processo dall'esterno, due crogioli in Tungsteno alimentati da un Variac, un porta-substrati fisso e due pompe (una volumetrica, l'altra a diffusione) per raggiungere pressioni di 10⁻⁵ mbar. La camera è dotata di un sistema di glow discharge, ma non consente l'immissione o il controllo dei gas dell'atmosfera interna. Il tempo e la velocità di evaporazione sono regolati a mano. L'apparato si presta, e in effetti così viene utilizzato, esclusivamente per la deposizione di Alluminio. Per la protezione vengono fatti evaporare dal secondo crogiolo granuli di SiO. Il controllo dello spessore di quest'ultimo viene fatto osservando e contando attraverso l'oblò le variazioni cicliche di colore di una lamella metallica posta vicino al porta-substati, secondo una tecnica descritta in letteratura fin dagli anni '50[GH53, HEB63]. Gli specchi campione realizzati da Marcon si presentano come ben realizzati, ma il sistema permette di realizare un concentratore per volta ed è poco adatto all'impiego industriale.

Zen Costruzioni Ottiche è un laboratorio artigiano analogo a Marcon Telescopi ed analoghe sono le attrezzature che impiega e le lavorazioni che esegue. Le differenze nell'apparato da PVD sono nelle pompe da vuoto, dove Zen impiega una turbomolecolare a levitazione magnetica in grado di arrivare alla pressione di 10⁻⁶, e nella possibilità di arricchire di ossigeno l'atmosfera in camera. Anche Zen evapora SiO come coating protettivo e ne controlla lo spessore con i metodi di Marcon. Gli specchi di Zen, come quelli di Marcon Telescopes, sono uniformi e privi di difettosità evidenti, ma anche in questo caso è da escludere l'impiego industriale.



Figura 3.1 - Impianto per PVD di Zen Optics.

Il terzo laboratorio di ottica coinvolto nella campionatura, Zaot, rappresenta una realtà aziendale un pò più grande delle precedenti, ma rimane in ambito artigianale. Le macchine per PVD impiegate non sono customizzate o autocostruite, ma sono macchine commerciali della Kolzer, con camere leggermente più voluminose di quelle di Marcon e di Zen, che evaporano tramite cannone elettronico. Il controllo del processo è decisamente maggiore e vi è la possibilità di depositare agevolmente sia Alluminio che Argento. Il coating è SiO2 evaporata sempre mediante il cannone elettronico. La qualità dei campioni, alcuni Alluminati altri Argentati, è analoga a quelli precedenti e anche in questo caso il processo non è industriale. Zaot ha metalizzato anche alcuni concentratori Twin Focus.

3.2 Specchi prodotti da metallizzatori industriali

Per approfondire gli aspetti industriali sono state contattate due aziende di metallizzazione, Cabomet s.r.l. e Technoplast S.p.A., che hanno realizzato sia dei campioni di specchi piani per i test, sia una pre-produzione di concentratori Twin Focus per prove sul campo. In entrambi i casi le aziende utilizzano camere della Kolzer dal volume di 1.5-2 m³ ed evaporano per effetto Joule sbarrette di Alluminio inserite su spirali in Tungsteno. I porta campioni sono dei telai costruiti "ad hoc" per ogni cliente, fissati a dei "pali" dotati di doppio movimento di rotazione, ovvero attorno all'asse principale della camera e attorno a quello proprio principale. Nel caso di Cabomet il coating protettivo consiste in uno strato di Plasil, nome commerciale del metil-disilossano in forma liquida, ottenuto per nebulizzazione nella camera da vuoto subito dopo l'Alluminatura. Technoplast non ha voluto rendere noto il tipo di coating utilizzato, ma non dovrebbe trattarsi di un processo molto diverso da quello precedente. Per entrambe leaziende la capacità produttiva è una delle principali esigenze, per cui i numeri sono rilevanti: se Cabomet può metallizzare circa 500 concentratori al giorno, Technoplast può teoricamente arrivare a più di mille concentratori. I campioni di specchi piani realizzati sono all'apparenza simili a quelli degli ottici, mentre i concentratori presentano una certa varietà di produzione, con qualche caso di metallizzazione decisamente trasparente.

3.3 Specchi prodotti da laboratori di ricerca

Presso i Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL) dell'INFN vi sono alcuni gruppi che, nel contesto della scienza e dell'ingegneria dei materiali, hanno la possibilità di realizzare film sottili di metalli. Tre di questi hanno realizzato degli specchi su policarbonato, sperimentando varie combinazioni di tecniche, spessori e materiali, per consentire di ampliare la varietà di campioni al di fuori delle consuetudini produttive dell'ambito artigianale e industriale. I vari specchi realizzati verranno descritti e analizzati nel capitolo successivo.

Uno di questi gruppi, che chiameremo gruppo 1, ha usato la tecnica dell'evaporazione termica, mentre gli altri, gruppo 2 e gruppo 3, hanno usato lo sputtering. Il gruppo 1 utilizza come camera una piccola campana di circa 15 litri di volume, costruita internamente al laboratorio, dotata di una pompa volumetrica e una turbomolecolare, un crogiolo in tungsteno e un supporto a molla che sostiene i campioni da ricoprire. Con questo apparato, nato con scopi esclusivamente di ricerca, le superfici trattabili hanno area di qualche centimetro quadro.

I sistemi di sputtering di Gruppi2 e Gruppo 3 sono simili, con camere aventi volume tra i10 e i 20 litri, collegate a pompe turbomolecolari che riescono a produrre un vuoto di 10⁻⁶ - 10⁻⁷ mbar. Attraverso un sistema di valvole viene immesso Argon o Xenon fino ad un pressione di 10⁻³ mbar. Gli atomi ionizzati di gas nobile servono come proiettili per il processo e vanno a colpire, guidati da alcuni magneti permanenti, il target. Quest'ultimo è raffreddato da un flusso d'acqua che scorre all'interno del supporto che lo sostiene. Gli atomi staccati dal target vanno infine a colpire il substrato, raffreddato a sua volta. Il controllo della temperatura a cui viene a trovarsi il substrato in policarbonato è uno degli aspetti critici del processo, infatti qualche campione si è deformato durante la deposizione.



Figura 3.2 - Alcuni dei campioni realizzati. Da sinistra, prima riga in alto: Marcon Telescopes, Zen Optics, Zaot (Al), Zaot (Ag); seconda riga: alcuni campioni più piccoli del Gruppo1 LNL e tre campioni del Gruppo2 LNL; terza riga: tra campioni del Gruppo3.

4 Caratterizzazione delle superfici

Lo scopo del lavoro raccolto in questa tesi è quello di individuare la combinazione migliore di materiali, tecniche di deposizione e spessori per avere superfici altamente riflettenti, affidabili, resistenti e facili da realizzare. Per questo gli specchi realizzati sono stati classificati tramite un insieme di misure e test per determinarne prestazioni, ovvero la riflettività, e resistenza al deterioramento. Vedremo come il concetto di riflettività vada in parte modificato per essere adatto alle celle multigiunzione.

4.1 Misure di riflettività

Una alta riflettività in tutto lo spettro di sensibilità della cella fotovoltaica è il requisito fondamentale per uno specchio da impiegare in un sistema cpv. Per questo la prima misura riguarda la riflettività, in particolare quella nella banda dello spettro elettromagnetico compresa tra 300 e 1800nm. E' una regione di spettro piuttosto ampia e difficilmente è analizzabile con un solo strumento ma, per ragioni che verranno chiarite tra qualche riga, per il funzionamento delle celle a tripla giunzione è di particolare interesse avere misure precise nel range 300-900nm, quello assorbito dalla giunzione superiore e intermedia. Poiché la riflettività è dipendente, anche se in modo relativamente debole, dall'angolo di incidenza della radiazione, la misura è stata condotta ad un angolo pari al valore medio degli angoli di incidenza nei concentratori, circa 30°. Il resto del setup sperimentale prevede la misura degli spettri raccolti da un fascio di luce da arco Xe, prima e dopo una doppia riflessione sul campione da testare. Il rapporto tra l'intensità della luce riflessa e quella non riflessa, ad ogni lunghezza d'onda, fornisce il valore di riflettività.



Figura 4.1 - Schematizzazione del setup sperimentale per la misura della riflettività. A destra: acquisizioni dello spettroradiometro.

La struttura delle celle multigiunzione, tripla giunzione in questo caso, consiste nella sovrapposizione e connessione in serie delle giunzioni. L'anodo della cella è costituito da uno strato relativamente spesso (150um) di Germanio, che ha anche una funzione meccanica, sensibile alle lunghezze d'onda tra 900 e 1800nm. La corrente fotogenerata da questa parte della cella è almeno 1.5 volte quella generata dalle altre due giunzioni, per cui non risulta mai essere limitante. E' chiaro a questo punto che il bilancio della corrente fotogenerata dalla cella fotovoltaica dipende da come si bilanciano le due giunzioni superiore e intermedia. Quale delle due risulta limitante dipende dallo spettro della luce incidente e dalla curva di riflettività dell'ottica[RK07].



Figura 4.2 - Correnti delle sub-celle riferite allo porzione spettro solare assorbito.

Il valore di riflettività globale riportato nelle tabelle è dato dall'integrale nell'intervallo 300-950 nm, cioè la parte dello spettro solare che determina la potenza erogata dalle celle 3J. Come appena spiegato l'intervallo 950-1800nm non è in nessun caso critico. Tuttavia un valore che descrive meglio la qualità di uno specchio è quello della riflettività integrale minima. Ogni giunzione presenta una propria efficienza quantica esterna (EQE) che rappresenta la frazione di fotoni che viene assorbita per separare una coppia elettrone-lacuna. Le curve quantiche delle sub-giunzioni di una cella ben ingegnerizzata sono tali da fornire perfetto bilanciamento delle correnti quando lo spettro solare è quello standard nel CPV (AM 1.5 G174). La riflettività integrale minima è calcolata come il minor valore che si ottiene dal rapporto tra l'efficienza quantica pesata con lo spettro di riflettività e quella non pesata. La riflettività integrale minima esprime in forma normalizzata la quantità di radiazione che viene riflesso dai concentratori in modo utile alla conversione fotovoltaica.



Figura 4.3 - Schematizzazione del calcolo della riflettività integrale minima: si parte dalla EQE di una sub-giunzione e si applica il "peso" dato dalla riflettività nella stessa banda spettrale. Il rapporto tra la media integrale della EQE pesata e di quella non pesata è la riflettività integrale della sub-giunzione.

Nelle figure si possono vedere, raggruppati per tipo di metallo e lasciando in un grafico a parte gli specchi industriali, le curve di riflettività. Si può notare che i campioni ottenuti tramite sputtering sono decisamente meno riflettenti rispetto agli altri. La causa principale è legata al substrato in policarbonato che, come la maggior parte degli altri materiali plastici, poco si presta a questa tecnica di deposizione.



Figura 4.4 - Curve di riflettività dei campioni Alluminati realizzati dai Ottici Artigiani e da Gruppo1.



Figura 4.5 - Curve di riflettività dei metallizzatori industriali.



Figura 4.6 - Curve di riflettività dei campioni Argentati. Per Gruppo 2 e Gruppo 3 quelli rappresentati sono i migliori risultati.

4.2 Misura dello spessore dello strato metallico

Lo spessore dello strato metallico è stato determinato in modo indiretto tramite una misura di resistenza elettrica. La cosiddetta seconda legge di Ohm mette in relazione resistenza elettrica, lunghezza e sezione di un conduttore elettrico mediante una costante tipica per ogni materiale, la resistività.

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

con ρ resistività del metallo, L lunghezza della pista, S lo spessore e l la larghezza. Nei campioni in esame il metallo è sempre noto e così la sua resistività. Risulta agevole ricavare lo spessore dalla misura della resistenza di una "pista" isolata, avente lunghezza e larghezza note, tracciata sullo specchio. Il tracciamento della pista viene fatto con un utensile in acciaio inox a doppia punta appositamente realizzato.



Figura 4.7 - Tracciamento della pista e misura della resistenza elettrica. Ad uno strato più spesso corrisponde una minore resistenza elettrica.

Per il valore corretto della resistenza elettrica occorre tener conto delle resistenze di contatto che falsano la misura. E' sufficiente ripetere la misura su piste di diverse lunghezze e tracciare la retta che interpola i valori ottenuti per risolvere il problema: il valore dell'intercetta è la resistenza di contatto.



Figura 4.8 - La resistenza elettrica cresce linearmente con la lunghezza della pista. L'intercetta rappresenta la resistenza di contatto degli elettrodi di misura.

Lo spessore che si ottiene è quello medio sulla lunghezza della pista tracciata. Misure "a tratti" hanno dimostrato che nei campioni piani c'è buona uniformità dello strato depositato, mentre sui concentratori vi sono oscillazioni intorno al valore medio di oltre il 50%. I campioni ottenuti per sputtering mostrano in generale uno spessore ridotto rispetto a quelli ottenuti per PVD.

4.3 Misura dello spessore del coating protettivo

La protezione della superficie riflettente è affidata ad un coating in materiale isolante, SiO2 nella maggior parte dei casi. L'efficacia di questo rivestimento è legata principalmente a due aspetti: lo spessore e la porosità del film. Uno spessore adeguato è quello che ha il giusto compromesso tra basso assorbimento della luce, aspetto che si nota nelle curve di riflettività, e buona resistenza meccanica. La porosità va invece ridotta al minimo, ma lo vedremo nella sezione successiva.



Figura 4.9 - Stumento di misura a quattro punte per il test di Pauw. Si tratta di una misura Volt-Amperometrica per valutare la resistenza dello strato superficiale su cui poggiano le punte. La superficie di contatto deve essere più ridotta possibile perché la misura sia prescisa.

La misura dello spessore, se il materiale è noto si può fare in diversi modi. Il primo è il "test di Pauw", tramite uno strumento a quattro punte. Si tratta di una misura di corrente e tensione da quattro terminali che hanno un contatto il più possibile puntiforme con la superficie del film da misurare. Questo tipo di test non ha dato risultati particolarmente precisi.



Figura 4.10 - Interferenza costruttiva e distruttiva da riflessione su uno specchio rivestito con layer protettivo.

Il secondo metodo, sempre nel caso di materiali di cui siano note le caratteristiche, è di tipo ottico. So tratta di una misura di interferenza. La riflessione della luce a determinati angoli dà interferenza distruttiva su alcune frequenze sottomultiple dello spessore del coating. Dall'angolo di riflessione e dall'indice di rifrazione si può determinare lo spessore secondo la formula:

$$d = \frac{m \cdot \lambda}{2 \cdot n \cdot \cos\left(\phi\right)}$$

dove d è lo spessore, m un numero intero, λ lungheza d'onda, n indice di rifrazione del coating e Φ angolo di rifrazione.



Figura 4.11 - Effetto cromatico dell'interferenza generata dalla riflessione del metallo e del coating: il blu non viene riflesso.

In qualche caso il materiale non è stato rivelato dal produttore, come nel caso di Technoplast. La misura dello spessore è stata perciò diretta, tramite un tastatore. Si è richiesto un campione con una parte mascherata e si è determinata l'altezza del gradino nella zona di confine con la parte non mascherata. Essendo questo spessore dato dall'insieme degli strati metallico e coating protettivo, è sufficiente sottrarre quello del metallo, già determinato con i metodi della sezione precedente, e ottenere il valore del coating.



Figura 4.12 - Zona mascherata durante la deposizione per consentira la misura con il tastatore.



Figura 4.13 - Display del tastatore durante la misura.

4.4 Resistenza ad agenti chimici

Come anticipato qualche riga sopra, la qualità dello strato di coating protettivo è legata non solo al suo spessore ma anche alla porosità della deposizione. Il test più immediato da fare è quello di immersione in acqua. La silice non è solubile in acqua mentre Al e Ag accelerano il proprio processo di ossidazione, specialmente se non è acqua distillata ma leggermente alcalina.

Se la silice è porosa, dopo l'immersione l'acqua comincia a penetrare per capillarità tra il coating e il metallo, distaccando i due strati. E' difficile estrarre un valore numerico da una simile prova, ma certamente si estraggono informazioni qualitative, ad esempio controllando il tempo nel quale avviene il fenomeno.



Figura 4.14 - La goccia d'acqua penetra tra metallo e coating attraverso le porosità di quest'ultimo e lo sollevano.

Un ulteriore fonte di informazioni si ottiene immergendo i campioni in soluzioni con sostanze che reagiscono molto intensamente con i metalli in gioco. Per l'Alluminio si è usato l'HCl, in soluzione al 13%. L'Alluminio reagisce con l'HCl dando origine al AlCl₃, cloruro di Alluminio, e sviluppando H₂ gassoso. La reazione è ben visibile a causa delle bollicine di gas sviluppate e si innesca quando l'HCl penetra sotto la silice. La reazione avviene tanto più rapidamente quanto più la silice è porosa.



Figura 4.15 - Una goccia di HCl penetra sotto la silice a avviene una reazione con produzione di idrogeno gassoso. Le bollicine che ne scaturiscono sono visibili nell'immagine come alone bianco intorno alla goccia.

Un test analogo è stato fatto anche con i campioni in Argento, usando una sostanza che reagisce con questo metallo: una soluzione di K₂S, solfuro di potassio. Quando il solfuro e l'Ag vengono a contatto, il metallo si scioglie. Anche in questo caso il tempo nel quale avviene la reazione fornisce informazioni sulla qualità del rivestimento protettivo. I risultati ottenuti evidenziano come i campioni sputterati siano più porosi degli altri. In ambito industriale la differenza tra i due fornitori da questo punto di vista è considerevole, dimostrando che non vi è ancora uno standard produttivo uniforme e consolidato.

4.5 Resistenza meccanica

Pur non essendo di importanza fondamentale, la resistenza meccanica delle superfici riflettenti merita di essere valutata. I concentratori, analogamente ad un fanale d'auto, vengono scatolati e chiusi con un vetro e le superfici a specchio non vengono toccate durante la vita operativa del sistema. Tuttavia le movimentazioni in fase di assemblaggio e le variazioni di volume legate agli sbalzi termici ambientali, determinano degli stress meccanici. Una buona adesione del film è quindi preferibile ad una meno tenace.

Il test che è stato eseguito è noto come test a strappo, o scotch test, e consiste nell'applicazione sulla superficie dello specchio di un tratto di nastro adesivo che poi viene rimosso. La frazione di superficie metallizzata che si stacca consente una valutazione della adesione. Per agevolare la misura della superficie ed evitare effetti "pellicola" conviene suddividere la superficie da testare in quadretti.

Tra gli specchi campione, alcuni di Gruppo1 e di Gruppo2 s sono stati realizzati depositando uno strato di Cromo sotto l'Alluminio o l'Argento. Sulle proprietà del Cromo come miglioratore di adesione c'è ampia letteratura e anche nei test si è confermata questa proprietà. Il Cromo riesce a costituire un elemento di "transizione" tra il policarbonato e l'Alluminio o l'Argento. Anche in questo caso le deposizioni da PVD termica sono migliori di quelle da sputtering.



Figura 4.16 - Test a strappo su un campione metallizzato. Per la prova è stato utilizzato un nastro adesivo comune, perciò questa prova ha valore esclusivamente comparativo. In commercio esistono scotch standardizzati per questo tipo di test.

4.6 Ulteriori indagini

Su alcuni campioni, senza sistematicità, sono state effettuate osservazioni più approfondite. Ad esempio i campioni Cabomet e Technoplast sono stati sottoposti ad una osservazione AFM (Microscopio a Forza Atomica), mentre alcuni campioni di Gruppo 1 sono stati analizzati al SEM (microscopio elettronico).



Figura 4.17 - Immagine ottenuta all'AFM di specchi Cabomet. La ricostruzione 3D avviene via software. La geometria delle irregolarità suggerisce che esse derivino principalmente dalla lucidatura dello stampo per la termoformatura del supporto in plastica. Il campione analizzato è tratto da un concentratore, per cui si vede la curvatura della superficie.



Figura 4.18 - Immagine AFM di uno specchio Technoplast. Valgono le considerazioni fatte nell'immagine precedente. Il concentratore testato è di tipo diverso da quello Cabomet: proviene da uno stampo lucidato meglio.

4.7 Tabelle riassuntiva dei risultati

I dati raccolti nei diversi test sono stati raccolti in tabelle che dovrebbero agevolare i confronti. Le tabelle sono due perché sono stati separati campioni Argentati e campioni Alluminati. Nei casi in cui è stato depositato un underlayer di Cromo, questo è stato indicato nella casella dello spessore.

Produttore	MARCON TELESCOPES	ZEN OPTICS	ZAOT S.R.L.	CABOMET S.R.L.	TECHNOPLAST S.P.A.	GRUPPO 1
Spessore Alluminio	150 nm	100 nm	80 nm	35-48 nm	90 nm	Cr+Al 60 nm
Tecnica di deposizione	PVD termica (eff.Joule)	PVD termica (eff.Joule)	PVD termica (eff.Joule)	PVD termica (eff.Joule)	PVD termica (eff.Joule)	PVD termica (eff.Joule)
Coating e spessore	SiO/SiO ₂ 150nm	SiO/SiO ₂ 100nm	SiO ₂ 175nm	Plasil 50nm	n.n. 90nm	SiO ₂ 100nm
Tecnica deposizione coating	PVD termica (eff.Joule)	PVD termica (eff.Joule)	PVD Cann.elettr.	Nebulizz. In vuoto	n.n.	PVD Cann.elettr
Resistenza H₂O	Eccellente	Eccellente	Eccellente	Discreta: Al ossidato in 30 minuti	Eccellente	Eccellente
Resistenza HCI	Eccellente	Eccellente	Eccellente	Scarsa: Al disciolto in 4 minuti	Buona: inizio reaz. in 13 min.	Eccellente
Test a strappo (superficie distaccata)	60%	40%	25%	>90%	60%	25%
Riflettività integrale	89.2%	90.5%	91.2%	82.7%	85.3%	77.1%
Riflettività int. minima	83.8% Middle s-c	83.4% Middles-c	86.5% Middle s-c	79.1% Middle s-c	81.4% Top s-c	68% Middles-c

Tabella 1 - Tavola riassuntiva dei campioni Alluminati. Assieme al valore di riflettività integrale minima è indicata anche la sub-cella limitante.

Produttore	ZAOT S.R.L.	GRUPPO 2	GRUPPO 3
Spessore Argento	80 nm	Cr+Ag 120 nm	40 nm
Tecnica di deposizione	PVD termica (eff.Joule)	Sputtering	Sputtering
Coating e spessore	SiO ₂ 175nm	SiO ₂ 150nm	SiO ₂ 100nm
Tecnica deposizione coating	PVD Cann.elettr.	Sputtering	Sputtering
Resistenza H ₂ O	Eccellente	Eccellente	Eccellente
Resistenza K ₂ S	Eccellente	Discreta: iniz. reaz. < 30 min	Buona: iniz. reaz. >30 min.
Test a strappo (superficie distaccata)	25%	<20%	25%
Riflettività integrale	98.1%	95.7%	96.5%
Riflettività int. minima	95.6% Top s-c	93.5% Top s-c	94% Top s-c

Tabella 2 - Tavola riassuntiva dei campioni Argentati. Come in quella precedente, nella riflettività minima viene indicata anche la sub-cella limitante.

4.8 Conclusioni

Durante lo sviluppo del sistema fotovoltaico a concentrazione Twin Focus, nel momento in cui si è dovuto affrontare il problema della metallizzazione dei concentratori in policarbonato, è risultato chiaro che l'esigenza di avere delle superfici riflettenti e non semplicemente brillanti costituiva un aspetto critico. Oggetti in materiale plastico rivestito di Cromo, Alluminio, Rame o leghe hanno largo impiego nei più svariati settori, dagli alettrodomestici all'automotive. Gran parte dei processi di produzione sono di natura chimica o elettrochimica (galvanica) e sono rivolti alla durata del rivestimento e alla sua brillantezza. Questo significa che normalmente un oggetto ben metallizzato riflette molta luce, ma senza direzionalità. Inoltre vengono attenuate alcune componenti dello spettro. La realizzazione di uno specchio per CPV ha delle richieste più stringenti: la riflessione sulle superfici non deve avere componenti di scattering casuale e non ci devono essere parti di spettro pesantemente filtrate. Il solo tipo di lavorazione realmente disponibile su scala industriale è la PVD di Alluminio in alto vuoto. Le aziende che eseguono queste lavorazioni hanno ottimizzato il processo seguendo principalmente due esigenze: aspetto estetico delle metallizzazioni e resistenza al deterioramento. La necessità di produrre realmente degli specchi è relativamente nuova e sta avendo un forte impulso in seguito alla diffusione dell'illuminazione a LED. Considerazioni di natura spettrale sono ancora lontane dal mondo delle metallizzazioni industriali. Tutto ciò ha indotto il gruppo di lavoro di Atem Energia a cercare di capire se vi fossero altre vie percorribili. I campioni realizzati hanno messo in evidenza che anche a livello di laboratorio di ricerca la metallizzazione della plastica è un processo difficile. Lo sputtering probabilmente può dare dei buoni risultati, ma richiede di essere ulteriormente ottimizzato dando sistematicità alle campionature. La difficoltà maggiore sembra legata al controllo della temperatura del substrato che, essendo plastico, tende a scaldarsi facilmente. I risultati migliori si sono ottenuti dalla PVD degli ottici. Con ogni probabilità le loro apparecchiature non commerciali, ma customizzate, e non soggette a esigenze di elevata produttività consentono di ottimizzare la geometria delle posizioni di sorgente e substrato così da ottenere un buon risultato. Da questo punto di vista è interessante il risultato di Zaot s.r.l., decisamente il migliore tra i campioni testati, che deposita il metallo con PVD termica per effetto Joule e la silice tramite evaporazione con cannone elettronico. I tecnici di Zaot spiegano questa scelta soprattutto sulla base di tentativi ripetuti ed esperienze maturate nel corso di diversi anni. Una valutazione meno empirica probabilmente richiederebbe di associare le grandezze misurate nei test al rate di crescita dello strato depositato. Questo tipo di indagine è già stato programmato e dovrebbe costituire il proseguimento del lavoro mostrato in questa tesi.

Bibliografia

- [A.R76] A.Rabl. Comparison of Solar Concentrators. Solar Energy, 1976.
- [CK07] K. Terwillger C.E. Kennedy. Optical durability of candidate solar reflectors. Journal of Solar Energy Engineering, 2007.
- [ea08] S.P.Bremner et al. Analysis of Tandem Solar Cell Efficiencies Under AM1.5G. Prog Photovolt Res Appl, 2008.
- [Emc06] Emcore. Data sheet for CTJ Photovoltaic Cell. Emcore, 2006.
- [GH53] Calvin D. Salzberg Georg Hass. Optical Properties of Silicon Monoxide in the Wavelenght Region from 0.24 to 14 microns. Optical Society of America, 1953.
- [HEB63] E. J. Ashley H. E. Bennet, J. M. Bennet. The effect of protective Coatings of MgF2 and SiO on the Reflectance of Aluminized Mirrors. Applied Optics, 963.
- [JDW00] Norman L. Thomas Jesse D. Wolfe. Durable coating for mirrors. U.S. Patent #6,078,425, 2000.
- [JW04] D. Sanders J. Wolfe. Optical & Environmental Performance of durable Silver Mirror Coatings Fabricated at LLNL. Mirror Technology days 2004, 2004.

- [Kur11] S. Kurtz. Opportunities and challenges for development of a mature concentrating PV power Industry. NREL, Technical Report, 2011.
- [Luq07] A. Luque. Concentrator Photovoltaics. Springer, 2007.
- [Ohr92] Milton Ohring. The Materials Science of Thin Films. Academic Press, Inc., 1992.
- [P.B04] et al P.Benitez, J.C.Minano. Simultaneous multiple surface optical design method in three dimensions. Opt. Eng., 2004.
- [RK07] K.M. Edmondson C.M. Fetzer G.S. Kinsey H. Yoon R.A. Sherif N.H. Karam R.R. King, D.C. Law. 40cells. Appl. Phys. Lett., 2007.
- [R.M00] R.M.Swanson. The promise of concentrators. Prog. Photovolt: Res. Appl., 8, 2000.
- [R.W88] P.Benitez R.Winston, J.C.Minano. Nonimaging Optics. McGraw Hill, 1988.
- [Swa10] D. Swanson. The Promise and Non-Promise of CPV Technology. proceeding CPV-6, 2010.
- [TDotBG96] Inc. Temescal Division of the BOC Group. Physical Vapour Deposition. Russell J. Hill, 1996.
- [Win70] R. Winston. Light collection within the framework of geometrical optics. J. Opt. Soc. Am., 1970.