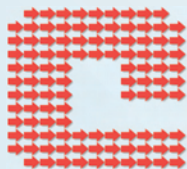


---

# UN MICROSCOPIO COMPUTAZIONALE PER LO STUDIO DI MATERIALI INNOVATIVI PER IL FOTOVOLTAICO DEL FUTURO



di Luca Ferraro e Alessandro Mattoni

---

Le celle solari di futura generazione faranno uso di materiali innovativi caratterizzati da una complessa nanostruttura. Il calcolo delle loro proprietà di assorbimento richiede l'uso di modelli a elevata complessità computazionale; grazie ad un approccio di tipo *divide and conquer*, proponiamo una nuova metodologia a scalabilità lineare con la dimensione del sistema, che ne consente la modellizzazione e lo studio delle proprietà opto-elettroniche.

---

**Dott. Luca Ferraro**  
CASPUR  
Gruppo di Scienza dei Materiali  
e Finanza Computazionale  
luca.ferraro@caspur.it

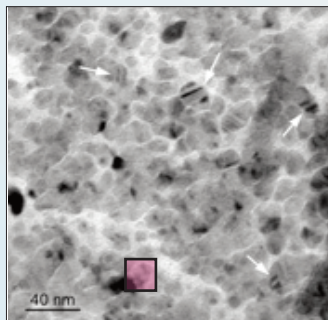
---

**Dott. Alessandro Mattoni**  
INFM-CNR Sardinian Laboratory  
for Computational Materials  
Science - SLACS  
alessandro.mattoni@dsf.unica.it

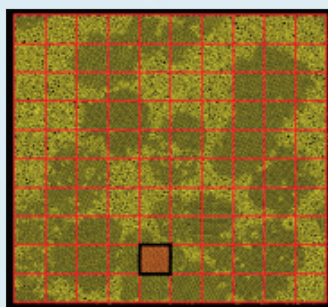
## • Abstract

The importance of using photovoltaics (PVs) to obtain clean and reliable energy has been widely recognized. The scientific research on new PV materials is crucial to identify new approaches to the concept of solar energy conversion and to increase the photon-version efficiency. Among the different approaches for PV, the quantum dot (QD) solar cell is one of the most promising. A single layer QD consists of a distribution of nanocrystals embedded into an amorphous dielectric matrix. It is in principle possible to affect the optoelectronic properties of QD layers by controlling the morphology of the nanograins. The complex atomic scale structure of such materials makes it quite difficult to predict theoretically their optoelectronic properties. The theoretical challenge is two-fold; on the one hand, it is necessary to generate large scale atomistic models; on the other hand, the corresponding electronic properties must be computed over a large number of atoms. While the first issue can be coped with large-scale molecular dynamics (MD) simulations, the second issue is a major computational bottleneck and it requires a class of advanced algorithms for the electronic structure calculations in which the computational workload scales linearly with the number of atoms. Within a collaboration among CASPUR and the SLACS (Sardinian Laboratory for Computational materials science) we have implemented a new numerical method to investigate the optoelectronic properties of silicon based QD layers. By using such a theoretical framework it is possible to assist the design of new efficient materials for PV.

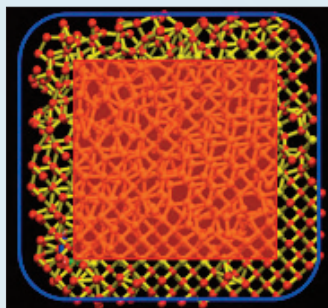
La produzione di energia tramite conversione fotovoltaica della luce solare è una delle tecnologie energetiche più interessanti per il suo ridottissimo impatto ambientale e per la sua ampia disponibilità (in pratica inesauribile). Il meccanismo fisico alla base della conversione fotovoltaica è legato ai principi fondamentali che regolano l'interazione tra la radiazione (luce solare) e la materia (dispositivo):

**Figura 1**

a) Immagine HRTM (*High Resolution Transmission Microscopy*) di un campione di silicio nano cristallino.



b) Modello atomistico corrispondente ad una porzione di 25x25nm (dettaglio del riquadro di figura 1a).



c) Cella (regione rossa) + cornice corrispondente alla selezione nel pannello (b).

i fotoni della luce solare vengono assorbiti dal materiale che costituisce la cella solare, creando una eccitazione del sistema elettronico del materiale stesso (coppia elettrone-lacuna) che può essere separata in cariche libere e sfruttata per la produzione di corrente elettrica. La massima efficienza di fotoconversione in condizioni ideali di una cella solare convenzionale a singola giunzione è il 33%, detto il limite di Shockley-Queisser [1].

Il materiale più largamente usato per i dispositivi a cella solare è il silicio cristallino che, per il suo vasto impiego nella microelettronica di consumo, ha maturato quasi cinquant'anni di tecnologia. Tuttavia, il silicio cristallino è caratterizzato da un basso assorbimento ottico e per raccogliere l'energia solare incidente sono necessari film di largo spessore (0.2-0.3 mm) che incidono notevolmente sui costi di produzione delle celle solari. Inoltre, anche utilizzando le migliori tecnologie, l'efficienza finale di fotoconversione delle celle solari commerciali non supera il 15%. Questi limiti rendono l'attuale tecnologia insoddisfacente e quindi inderogabile la ricerca di nuove soluzioni.

Tra i diversi approcci proposti per superare i limiti delle celle convenzionali, la cella solare basata su strati di punti quantici (*Quantum Dots*) è uno dei più promettenti. Uno strato nanocristallino a punti quantici è un materiale bi-fasico che presenta regioni localmente ordinate (cristalline) di dimensioni nanometriche, immerse in un mezzo a struttura atomica disordinata (amorfo). Questo particolare stato di aggregazione nanocristallino non è presente in natura, ma può essere sintetizzato in laboratorio, ad esempio tramite tecniche di crescita in vuoto. La dimensione nanometrica dei grani e la presenza della matrice confinante alterano la struttura elettronica intrinseca del materiale dando origine a meccanismi di assorbimento fotonico e di eccitazione elettronica radicalmente diversi dal caso mono-cristallino. In particolare, agendo sulla morfologia dei punti quantici, è possibile aumentare l'assorbimento della radiazione solare e modularlo nelle regioni dello spettro visibile che si desidera. Questa tecnica consentirebbe di ridurre considerevolmente lo spessore (e la quantità) di materiale richiesto per raccogliere la stessa quantità di energia solare, abbattendo così i costi di produzione. Inoltre, sovrapponendo più strati a punti quantici, ciascuno specializzato nell'assorbimento di porzioni differenti dello spettro solare, si possono realizzare le cosiddette celle solari tandem (o multigiunzione) la cui efficienza massima teorica può raggiungere il 68% [2,3].

È evidente che uno studio teorico e predittivo delle proprietà fotovoltaiche di materiali nanostrutturati non può prescindere da una analisi accurata della loro struttura e organizzazione su scala atomica. In particolare, i meccanismi fisici rilevanti per la fotoconversione<sup>3</sup> possono essere compresi solo tenendo in esplicita considerazione gli elettroni del sistema e una loro descrizione quanto-meccanica. Inoltre, per loro stessa natura, le strutture a punto quantico richiedono modelli atomistici di grossa taglia (105 atomi) per includere una realistica morfologia dei grani e della loro interfaccia cristallo-amorfo (vedi Figura 1).

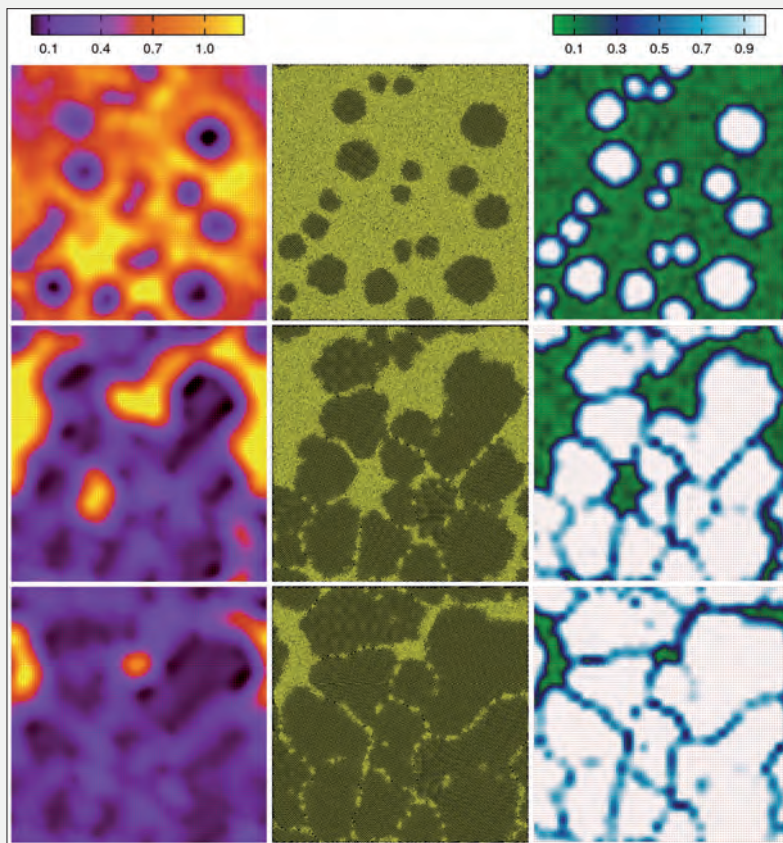
Il problema teorico associato al calcolo delle proprietà elettroniche è il loro costo computazionale. In metodi ordinari quali il Tight Binding, il tempo di calcolo cresce

<sup>1</sup> Si pensi al confinamento degli elettroni nei grani quantici o alla localizzazione spaziale degli stati elettronici.



**Figura 2**

Un modello atomistico di silicio nanocristallino a punti quantici (colonna centrale) viene studiato durante la sua evoluzione microstrutturale indotta dalla temperatura (dall'alto in basso). I grani cristallini corrispondono alle regioni di colore giallo scuro. Le corrispondenti mappe di cristallinità (frazione di atomi in fase ordinata) sono riportate nella colonna di destra (bianco per il cristallo e verde per l'amorfo). Infine, l'assorbimento ottico locale (calcolato secondo l'algoritmo D&C) è riportato nei pannelli di sinistra.



come la terza potenza del numero degli atomi del sistema (scalabilità cubica). Supponendo che sia possibile calcolare le proprietà elettroniche di un modello atomistico di mille atomi in soli venti minuti, lo studio di un sistema di centomila atomi richiederebbe oltre 34 anni. Nel caso di scalabilità lineare il conto potrebbe essere risolto in poco più di un giorno. Il problema di trovare algoritmi numerici a scalabilità lineare è pertanto un problema centrale nella comunità computazionale della scienza dei materiali.

La possibilità di usare schemi di calcolo a scalabilità lineare è legata al principio di località per la "materia elettronica". L'idea è che le proprietà elettroniche locali del sistema dipendono da un opportuno intorno, significativamente più piccolo dell'intero sistema. Sotto l'ipotesi di validità di tale principio, si può derivare uno schema di calcolo, noto con il nome di Divide and Conquer (D&C), che permette di studiare un sistema attraverso una sua suddivisione in celle: ogni cella è rivestita da una cornice di atomi appartenenti alle celle adiacenti e il sistema cella+cornice viene ritagliato dall'intero sistema e analizzato. Se la cornice è sufficientemente grande, in base al principio di località, le proprietà elettroniche della cella non saranno sensibili all'effetto del taglio e potranno essere calcolate con una accuratezza che cresce con la dimensione della cornice. Tale operazione può essere ripetuta per ogni cella della divisione fino ad esplorare l'intero sistema. In questo modo il tempo di calcolo totale scala linearmente con il numero delle celle e di conseguenza con il numero totale di atomi.

Nell'ambito di una collaborazione tra il Sardinian Laboratory for Computational Materials Science e il gruppo Scienza dei Materiali e Finanza Computazionale del CASPUR abbiamo di recente realizzato una implementazione dello schema D&C e lo abbiamo applicato allo studio di un modello di materiale a punti quantici. Il me-

todo è basato sulla approssimazione di legame forte (Tight Binding) che, combinato a un motore di dinamica molecolare, ha permesso di studiare le proprietà di assorbimento ottico in funzione dell'evoluzione microstrutturale del sistema nanocristallino indotta dalla temperatura. Questo lavoro è stato svolto in collaborazione

## • Lo schema di analisi: dettagli tecnici

Nello studio condotto abbiamo voluto mettere in relazione le proprietà di assorbimento ottico del sistema con la sua evoluzione microstrutturale indotta dalla temperatura. Abbiamo quindi selezionato una opportuna sequenza di configurazioni del sistema ottenute mediante dinamica molecolare a temperatura finita, e applicato su ciascuna il seguente schema di analisi:

*a* – il sistema viene partizionato in celle secondo una griglia regolare, in modo che ciascuna cella contenga un numero di atomi piccolo a sufficienza da poterne calcolare le proprietà elettroniche. Abbiamo scelto celle di dimensioni pari a  $5 \times 5 \times 5 a_0$ , in cui  $a_0$  è il passo reticolare del silicio cristallino. A ciascuna cella è stata aggiunta una cornice esterna di dimensione laterale  $1-1.5 a_0$ . In questo modo ogni sistema cella+cornice contiene circa 1800 atomi;

*b* – gli autovalori e autovettori del sistema (cella+cornice) sono calcolati in parallelo utilizzando le funzionalità della libreria ScaLAPACK. La densità degli stati elettronici e le altre osservabili sono proiettate sugli atomi della cella, in modo da eliminare i contributi spuri dovuti alla cornice. Gli elettroni sono distribuiti in modo che il massimo livello energetico occupato in ciascuna cella sia lo stesso ovunque nel sistema (livello di Fermi);

*c* – una volta calcolate le proprietà locali ad ogni cella, è possibile esprimerne il valore globale come media dei valori locali, oppure darne una descrizione continua di campo tramite interpolazione; maggiore è il numero di celle in cui è suddiviso il sistema, migliore è la descrizione del campo.

Si pensi al confinamento degli elettroni nei grani quantici o alla localizzazione spaziale degli stati elettronici.

con il Prof. L. Colombo dell'Università di Cagliari e il Sardinian Laboratory for Computational Materials Science (CNR-INFM).

I dettagli metodologici possono essere trovati in [4], [5] e [6]. I dettagli tecnici sono riportati nel riquadro, mentre nella Figura 2 è riportato un confronto tra la struttura atomica e l'assorbimento ottico risolto spazialmente. È stato possibile dimostrare che, al fine di realizzare un efficace strato a punti quantici, è necessario usare una matrice amorfa differente dal

puro silicio (quale ad esempio un ossido o un carburo di silicio). Al contrario, nel caso di un sistema di puro silicio, la matrice amorfa non è in grado di confinare efficacemente gli elettroni dei nanocristalli e non permette un controllo accurato delle frequenze di luce assorbite. Il presente schema di calcolo delinea una possibilità di modellizzazione alla scala atomica di materiali a punti quantici, e, più in generale, di materiali nanostrutturati, di grande importanza per la realizzazione di celle solari più efficienti.

## • Bibliografia

- [1] Shockley, W. & Queisser, H. J. (1961). *J. Appl. Phys.*, **32**, 510.
- [2] Nozik, A. J. (2002). *Physica*, **E 14**, 115.
- [3] Nozik, A. J. (2001). *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **52**, 193.
- [4] Mattoni, A., Ferraro, L., & Colombo, L. (2009). *Phys. Rev. B*, **79**, 245302.
- [5] Mattoni, A., & Colombo, L. (2008). *Phys. Rev. B*, **78**, 075408.
- [6] Mattoni, A., & Colombo, L. (2007). *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 205501.