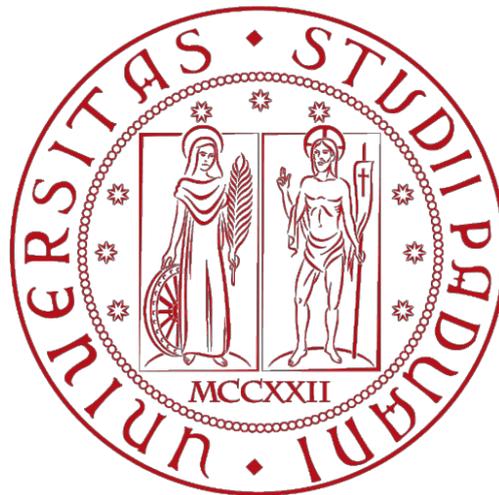


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Elettronica



*ANALISI DELL'AFFIDABILITÀ DI CELLE SOLARI POLIMERICHE IN
P3HT:PCBM: SVILUPPO DI UN APPROCCIO INNOVATIVO AL
MODELLO DELLA FOTOCORRENTE PER LA CARATTERIZZAZIONE
DELLE INTERFACCE E DELLA DINAMICA DEGLI ECCITONI.*

Relatore: prof. Andrea Cester

Laureando: Lorenzo Torto

Anno accademico 2015/2016

Indice

Capitolo 1	Introduzione	1
1.1	Vantaggi e svantaggi del fotovoltaico organico.....	3
1.2	Obiettivi	5
1.3	Organizzazione del lavoro	6
Capitolo 2	Concetti fondamentali	7
2.1	Composti organici.....	7
2.2	Comportamento elettronico e chimico dei polimeri.....	9
2.2.1	Caratteristiche del carbonio	9
2.2.2	Energia di legame in una molecola.....	11
2.2.3	Gli effetti dell'Energy Gap sulle caratteristiche di un polimero	13
2.2.4	I Fullereni ed il PCBM.....	15
2.2.5	P3HT.....	18
2.3	Concetti fondamentali dell'elettronica organica utilizzati in questo lavoro	18
2.3.1	Conduzione in un materiale organico	18
2.3.2	Generazione e caratteristiche degli eccitoni	20
2.3.3	Polaroni.....	22
2.4	Tecniche di fabbricazione di dispositivi organici	23
2.4.1	Spin coating	23
2.4.2	Doctor blading	24
2.4.3	Tecniche roll-to-roll	25
2.5	Le celle solari organiche	26
2.5.1	La blend e la base del funzionamento di una cella solare organica	26
2.5.2	Diagramma a bande per un materiale organico.....	28
2.5.3	Parametri elettrici caratteristici	29
2.6	Stato dell'arte sulle OSC	30
2.6.1	Modello di Sokel-Hughes.....	30
2.6.2	La teoria di Braun-Onsager	32

2.6.3	Piegamenti delle bande della cella polimerica	37
2.6.4	Modello di Limpinsel.....	38
Capitolo 3	Analisi delle celle singole	43
3.1	Introduzione.....	43
3.2	Struttura di una cella singola	44
3.3	Caratteristiche ed estrazione dei parametri	44
3.3.1	Estrazione di mobilità secondo il modello SCL.....	44
3.3.2	Estrazione della tensione di accensione di J_{DARK}	46
3.3.3	Correzione con la resistenza serie	47
3.4	Descrizione degli stress effettuati.....	48
3.4.1	Lo stress elettrico	49
3.5	Effetto degli stress elettrici	51
3.5.1	Caratteristiche J-V	51
3.5.2	Corrente di cortocircuito.....	54
3.5.3	Tensione di circuito aperto	55
3.5.4	Regime di conduzione e resistenza serie	56
3.5.5	Tensione di accensione	58
3.5.6	Mobilità	58
3.5.7	Fotocorrente	60
3.6	Estrazione dei parametri della cella mediante il modello di Limpinsel.	63
3.6.1	Formulazione matematica	63
3.6.2	Parametri estratti dal modello.....	66
3.6.3	Fit dei dati sperimentali	67
Capitolo 4	Analisi delle celle modulo	69
4.1	Introduzione.....	69
4.2	Struttura delle celle modulo	70
4.3	Descrizione degli stress effettuati.....	72
4.3.1	Stress ISO.....	72

4.3.2	Stress elettrico in temperatura	74
4.4	Effetto degli stress ISO.....	75
4.4.1	Caratteristiche J-V.....	76
4.4.2	Corrente di cortocircuito (J_{CC}) e tensione di circuito aperto (V_{OC}).....	79
4.4.3	Tensione di accensione (V_{ON}) e mobilità (μ)	82
4.4.4	Fotocorrente.....	82
4.4.5	Fill Factor ed efficienza	83
4.4.6	Parametri estratti dal modello: k_{REC} , k_{SEP} e G	85
4.5	Risultati degli stress elettrici effettuati in temperatura	87
4.5.1	Caratteristiche J-V.....	87
4.5.2	Corrente di cortocircuito e tensione di circuito aperto.....	88
4.5.3	Mobilità	89
Capitolo 5	Modello	91
5.1	Introduzione al modello	91
5.2	Ipotesi semplificative.....	92
5.2.1	Ipotesi sull'accumulo di carica.....	93
5.2.2	Ipotesi sull'assorbimento esponenziale	96
5.3	Trattazione matematica del modello a distribuzione di carica costante	97
5.3.1	Equazione di partenza	97
5.3.2	Soluzioni dell'equazione	99
5.3.3	Condizioni al contorno.....	102
5.4	Risultati del modello.....	103
5.4.1	I parametri di fit e le simulazioni	103
5.4.2	Fit di dati sperimentali sulla fotocorrente e confronto col modello di Limpinsel	105
5.5	Influenza dei parametri di fit sulla fotocorrente	108
5.5.1	Variazione di G_0	109
5.5.2	Variazione di k_{REC}	109

5.5.3	Variazione di V_{BI}	110
5.5.4	Variazione di α	111
5.5.5	Effetto del piegamento di bande alle interfacce sulla fotocorrente.....	112
5.5.6	Effetto del cambio di lato d'illuminazione sulla concentrazione	113
5.5.7	Effetto sulla J_{PH} del piegamento di bande all'interfaccia illuminata/non illuminata	117
5.6	Modello a concentrazione di carica esponenziale	119
Capitolo 6	Conclusioni.....	123

Sommario

L'argomento che ho sviluppato nel corso del lavoro di tesi riguarda la tecnologia fotovoltaica organica, con particolare attenzione all'affidabilità dei dispositivi polimerici, che risulta estremamente pressante nell'ottica di una futura commercializzazione delle celle solari polimeriche.

L'obiettivo che mi sono prefissato sin dall'inizio è quello di approfondire i meccanismi di degradazione che interessano i dispositivi fotovoltaici polimerici, concentrando l'analisi sulle celle solari singole in PCBM e P3HT, due polimeri con comportamento di accettore e di donatore rispettivamente e con capacità di fotogenerare corrente elettrica. L'analisi tocca in parte anche i moduli di celle solari, che rappresentano il futuro di questa tecnologia. Al fine di approfondire lo studio ho inoltre sviluppato un modello avanzato che ha permesso di ottenere maggiori informazioni rispetto agli attuali modelli già presenti in letteratura. Questi, infatti, sono basati su concetti propri dei materiali inorganici riadattati al caso dei materiali organici, perlopiù in modo empirico o mediante artifici matematici. Per questo motivo risultano spesso insufficienti o troppo approssimativi. Il Capitolo 2 illustra alcuni di questi modelli di riferimento, che hanno costituito il punto di partenza del lavoro di tesi. Nello stesso capitolo ho illustrato anche alcune nozioni di base dell'elettronica e della chimica organica per facilitare la comprensione della tesi.

L'approccio che ho seguito ha fatto uso di caratterizzazioni avanzate e test di vita accelerati su celle solari. Ho riportato l'analisi, l'elaborazione e la discussione di questi dati nei Capitoli 3 e 4 della tesi.

Il Capitolo 3 è focalizzato sullo studio delle celle singole che sono state sottoposte ad uno stress accelerato di tipo elettrico. Nello specifico, ho effettuato lo stress su più campioni,

sottoponendoli a tre diversi livelli di corrente continua. Ciascuna procedura, inoltre, è stata effettuata sia in presenza che in assenza di luce, al fine di determinare come l'illuminazione incidesse sulla degradazione dei dispositivi. Ho analizzato i dati ricavati sfruttando i modelli presenti in letteratura riadattati ai materiali organici, estraendo matematicamente parametri quali mobilità, tensione di accensione, corrente di cortocircuito, tensione di circuito aperto e così via. La variazione di tali parametri è stata ricondotta ai vari effetti dello stress, includendo anche quelli dovuti all'auto-riscaldamento del dispositivo. I modelli considerati hanno evidenziato che la degradazione del dispositivo è correlata ad un aumento del drogaggio dello strato fotoattivo e a un aumento della velocità di ricombinazione della carica. Dai risultati esposti nel corso di questo capitolo sono stati ricavati due lavori.

Note le interpretazioni date al comportamento della cella solare singola, nel corso del Capitolo 4 ho esteso lo studio ai moduli di celle solari, ossia dispositivi contenenti 16 celle singole connesse in serie. Anche in questo caso la procedura di analisi è stata quella di caratterizzazione di dispositivi sottoposti a stress. A differenza di quanto avvenuto per le celle singole, gli stress eseguiti sui moduli sono di tipologia ISO L2, L3 e D3, e sono stati effettuati presso il DTU (*Technical University of Denmark*). Tale procedura prevede un effetto combinato di umidità, temperatura e illuminazione, allo scopo di valutarne l'impiego commerciale. I risultati hanno mostrato che l'inserimento di diversi fattori di stress (umidità, temperatura, radiazione ultravioletta) introduce nuovi meccanismi di degradazione, e porta a una diversa cinetica di degradazione dei vari parametri. Tuttavia, nonostante sia stato possibile estrapolare l'andamento indicativo di alcuni parametri durante lo stress, grazie all'analisi dei moduli ho evidenziato ulteriori limiti sull'applicazione dei vecchi modelli ai moduli di celle. I risultati sperimentali suggeriscono, infatti, che le misure effettuate sul modulo di celle solari soffrano della dispersione statistica dei parametri da cella a cella.

Nel Capitolo 5 ho sviluppato un modello analitico che tenesse conto in modo quantitativo di molti effetti secondari, ma determinanti per la corretta interpretazione dei dati, che i precedenti modelli hanno trascurato o considerato in modo solo empirico e qualitativo. Il nuovo modello parte dalla risoluzione delle equazioni di continuità che interessano l'andamento della corrente all'interno dello strato organico, tenendo però in considerazione anche fattori ignorati dai precedenti studi, come la generazione di carica non uniforme nello strato attivo e il piegamento delle bande in prossimità dell'interfaccia con gli elettrodi. Lo sviluppo del nuovo modello mi ha permesso di capire quali fossero i limiti e le imprecisioni delle precedenti teorie e di ricavare nuovi risultati, come l'andamento della concentrazione di portatori fotogenerati all'interno dello strato organico e una stima corretta della condizione di bande piatte e del potenziale di built-in. Il nuovo

modello ha inoltre permesso una accuratezza nel fitting dei dati sperimentali rispetto ai precedenti modelli, che risultano poco precisi soprattutto nella regione operativa della cella (tra 0V e 0.6V circa). In particolare ha permesso di spiegare la comparsa di flessi nella curva di fotocorrente attribuendoli ai piegamenti delle bande alle interfacce, aprendo così la strada a nuove interpretazioni dei dati sperimentali. Ad esempio ho potuto constatare che gli stress elettrici descritti nel Capitolo 3 degradano le celle solari aumentando la velocità di ricombinazione (come previsto dai modelli tradizionali), ma non il drogaggio (contrariamente a quanto si sarebbe dedotto dai modelli tradizionali). La descrizione e la presentazione del modello è stato oggetto di una pubblicazione. Ovviamente per realizzare il modello è stato necessario fare alcune approssimazioni. I risultati prodotti, tuttavia, sono stati così incoraggianti da giustificare l'estensione del modello in un futuro lavoro per tenere conto di altri effetti di non idealità.

Capitolo 1 Introduzione

L'importanza della ricerca nel fotovoltaico è dimostrata dalle centinaia di conferenze, riviste, progetti e finanziamenti nel settore. Esso, infatti, sta riscuotendo estremo interesse in ambito scientifico, e addirittura in ambito politico-economico per molte ragioni.

Prima di tutto, il Sole è una sorgente di energia rinnovabile, ecologica e di grande attrattiva. È sufficiente pensare che l'energia fornita dal Sole copre 9000 volte il fabbisogno annuo mondiale, fornendo in un'ora l'energia che il mondo consuma in un anno. Non è da sorprendersi, quindi, che la produzione di energia proveniente dalla tecnologia fotovoltaica sia aumentata esponenzialmente.

In secondo luogo, il costo delle fonti di energia non rinnovabili sta aumentando costantemente, spingendo verso la ricerca di energie rinnovabili. In aggiunta, il prezzo e la disponibilità dei combustibili fossili sono troppo dipendenti da eventi e crisi politico-economiche e per mirare ad una certa indipendenza energetica, è auspicabile svincolarsene.

Infine le sorgenti non rinnovabili hanno un forte impatto ambientale in termini di inquinamento. A tal proposito, il quadro per il clima e l'energia dell'Unione Europea fissa tre obiettivi principali da conseguire entro il 2030, che sono basati sul quadro per il clima e l'energia precedentemente fissati per il 2020. I nuovi obiettivi sono tre, e riguardano l'intero territorio facente parte dei paesi aderenti all'UE:

- La riduzione almeno del 40% delle emissioni di gas a effetto serra (rispetto ai livelli del 1990). Questo soprattutto al fine di contribuire alla realizzazione nuovo accordo internazionale sul clima, che si prefigge l'obiettivo di limitare, e possibilmente arrestare, il surriscaldamento globale nei prossimi anni.

- La produzione del 27% del proprio fabbisogno energetico tramite fonti rinnovabili,
- un miglioramento almeno del 27% dell'efficienza energetica.

Il fotovoltaico convenzionale presenta alcuni svantaggi, che si oppongono al rapido raggiungimento di questi obiettivi. Essi riguardano specialmente problemi di costo: per la produzione del fotovoltaico inorganico (il Silicio), infatti, sono richiesti processi e macchinari molto costosi, che operano in alto vuoto e ad alte temperature. In aggiunta, il tempo richiesto da un pannello solare convenzionale a ripagare l'energia spesa per produrlo (il cosiddetto *Energy Payback Time*) è di alcuni anni, mentre il payback time per una cella solare organica varia da 6 mesi (nei paesi mediterranei), a 9 mesi (nel nord Europa) [Kre14]. Ciò si traduce in un elevato costo per watt, se confrontato con altre fonti energetiche. Per ridurre questo tempo alcuni approcci sono stati proposti dalla comunità scientifica. Tra questi:

- a) La riduzione della quantità di materiale impiegato in ciascun pannello, o la sua purezza, pur mantenendo le stesse linee di produzione. Questa filosofia è adottata dal fotovoltaico di seconda generazione (il cosiddetto fotovoltaico a film sottile in silicio amorfo o policristallino).
- b) L'utilizzo di nuovi materiali più semplici da produrre. Tra questi troviamo le celle solari polimeriche e le celle solari a perovskite.
- c) Adottare un approccio completamente diverso: le celle solari elettrochimiche, come le DSC (Dye-sensitized Solar Cells).

È sulle celle solari polimeriche trattate nel secondo punto di questo elenco che il presente lavoro si focalizza. In generale, le celle organiche sono dispositivi fotovoltaici costituite da uno o più materiali organici, ossia basati sul carbonio, che vengono interposti tra due elettrodi conduttivi e trasparenti in grado di far penetrare la luce dall'esterno e garantendo un certo grado di trasparenza. Quest'ultima, incidendo sullo strato attivo organico, viene assorbita e genera carica libera, che viene successivamente estratta dagli elettrodi. Il procedimento è simile a quanto avviene nelle tradizionali celle al silicio, ma presenta sostanziali differenze e diverse complicazioni [Hop15].

Nello specifico, nelle celle solari polimeriche, lo strato organico è composto dalla mescolanza (*blend*) di due polimeri (uno di tipo accettore e uno di tipo donatore), alla cui interfaccia, massimizzata in estensione grazie alla presenza della *blend*, avviene la separazione dei portatori di carica. L'evoluzione della chimica organica ha consentito lo sviluppo di una moltitudine di polimeri (tra tutti, vanno citi il P3HT e il PCBM, che sono i composti organici di cui sono costituite le celle solari oggetti di questo lavoro), permettendo di ottenere innumerevoli modifiche alle proprietà ottiche ed elettriche della cella. I due composti chimici verranno ripresi nel dettaglio nel

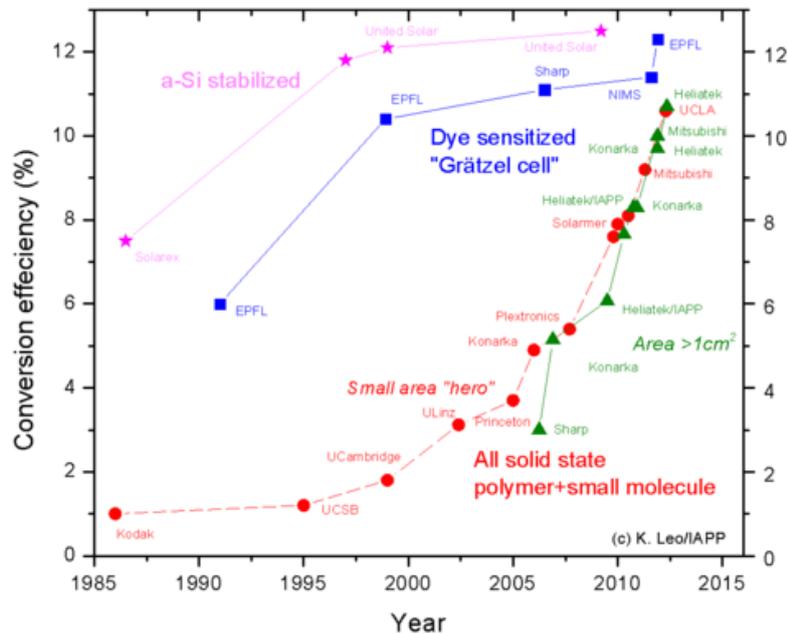


Figura 1.1 Confronto tra efficienza di celle solari realizzate in silicio (simboli: stelle, quadrati) e celle solari organiche (simboli: cerchi, triangoli). I valori fanno riferimento a prototipi realizzati in laboratorio, e non si riferiscono a dispositivi di produzione industriale su larga scala (che si attestano su valori indubbiamente inferiori) [Oes].

Paragrafo 2.2.4 e 2.2.5, mentre ulteriori dettagli sulla struttura della blend verranno dati nel Paragrafo 2.5.1.

Al fine di garantire la futura commercializzazione delle celle fotovoltaiche, è assolutamente necessaria la costruzione di moduli fotovoltaici, verso cui la ricerca si sta volgendo, e che saranno presi in considerazione in questo lavoro. A differenza delle strutture in silicio, in cui ogni singola cella presenta una superficie modestamente estesa, i moduli necessitano del collegamento in serie di più celle fotovoltaiche, pena l'insorgenza di elementi parassiti come elevata resistenza serie. Questo potrebbe tradursi nella comparsa di fenomeni sgraditi, che potrebbero compromettere la funzionalità del pannello completo, o quantomeno forzandolo a lavorare in condizioni non ottimali.

1.1 Vantaggi e svantaggi del fotovoltaico organico

Come è stato visto inizialmente, il fotovoltaico organico è stato preso seriamente in considerazione dall'Unione Europea, che l'ha identificato come uno dei fattori che contribuiranno al raggiungimento degli obiettivi fissati per il 2030. Per di più, la tecnologia organica è prevista per portare un significativo contributo alla generazione di energia nei prossimi anni, paragonabile a quello che porteranno le celle inorganiche al silicio. Tutto questo a dispetto delle basse efficienze di cui la tecnologia disponeva nei primi anni del suo sviluppo. Al giorno d'oggi le previsioni

dell'Unione Europea si stanno rivelando ancora più veritiere, poiché, sebbene ancora ben inferiori ai valori raggiunti dal silicio, le efficienze delle celle organiche odierne si sono innalzate di parecchi punti percentuali [Kim06] [Sch13] [Zha15] (alcuni campioni di celle a Perovskite hanno raggiunto valori di efficienza del 20%). Ciò si può vedere con facilità nel grafico in Figura 1.1, in cui è evidente come, nel corso degli anni, prototipi di dispositivi fotovoltaici organici hanno raggiunto picchi di efficienza più che comparabili ai dispositivi in silicio. In fase di produzione industriale su larga scala, i valori di efficienza si attestano indubbiamente su valori inferiori, ma questo non decreta assolutamente un fallimento della tecnologia fotovoltaica organica per i motivi che verranno analizzati nei prossimi paragrafi.

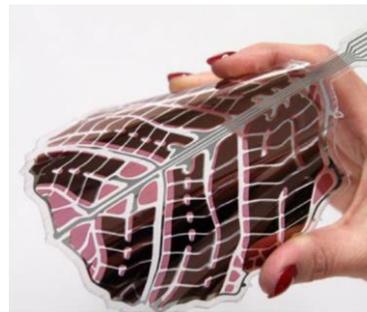


Figura 1.2 Un pannello fotovoltaico organico modellato a forma di foglia. Si possono notare le aree attive e i contatti che la caratterizzano, nonché la semitrasparenza e il colore.

Il successo del fotovoltaico organico, infatti, non sarà certo decretato da un determinante aumento del valore di efficienza (che si prevede possa comunque raggiungere valori maggiori), quanto piuttosto dalla maggiore affidabilità che acquisiranno le celle nell'immediato futuro. Questo sarà principalmente dovuto alle moltissime peculiarità di questi dispositivi rispetto alla controparte in silicio. Fra queste si trovano:

- Vantaggi architettonici: la possibilità di realizzare celle solari colorate semi trasparenti, e di modellarle con quasi qualsiasi forma, permetterà di integrare i dispositivi in ambiti architettonici prima impensabili come facciate di edifici, finestre, tetti delle serre, ecc. Questo consentirà il recupero di energia solare che andrebbe altrimenti inutilizzata.
- Tecnologie del tutto nuove: la flessibilità che caratterizza i materiali organici permetterà l'integrazione delle celle in collocazioni completamente nuove e prima impensabili. Basti pensare a zaini, indumenti, ecc.
- Costi ridotti: come già accennato in precedenza, la tecnologia basata sull'organico risulta estremamente meno dispendiosa della tecnologia al silicio (e questo è vero per tutte le tecnologie organiche, siano esse orientate al fotovoltaico, all'illuminazione o ad altre applicazioni quali transistor organici a film sottile). Questo grazie alle tecnologie di fabbricazioni, che sono molto più semplici e si avvalgono di conoscenze provenienti da ambiti tecnologici completamente diversi (ad esempio l'industria tipografica, come si vedrà nel corso del Paragrafo 2.4.3). La semplicità di tali tecnologie di fabbricazione, inoltre, permette una produzione rapida dei dispositivi.

In poche parole, dunque, il punto di forza del fotovoltaico organico non si trova nell'alta efficienza con cui le celle riescono a produrre energia, bensì nelle potenzialità di recupero energetico che a lungo andare potrebbero essere comparabili con la quantità di energia prodotta dalle tecnologie inorganiche [Mad14].

Nonostante questi vantaggi, le celle solari organiche presentano purtroppo qualche limite. Anche se può apparire sorprendente, come si è già avuto modo di dire, la scarsa efficienza delle celle non costituisce un limite fondamentale alla loro diffusione. Il problema più grande di cui soffre il fotovoltaico organico, infatti, è la scarsa affidabilità nel tempo, che porta i dispositivi a degradare in modo estremamente rapido. Questo è dovuto maggiormente alla grande sensibilità agli ultravioletti o alla luce blu che arrivano dal sole, così come all'umidità e alla temperatura. A questi fattori si aggiunge una componente di degradazione dovuta al mantenimento della cella in tensione per lunghi periodi di tempo. Le celle organiche, inoltre, presentano instabilità elettrica, dovuta all'intrappolamento di carica alle interfacce tra materiali diversi, e soffrono dell'insorgenza di centri di *quenching* per gli eccitoni (ossia i primi responsabili della generazione di carica all'interno di un materiale organico). Parte di questi problemi verranno ripresi nel corso di questo lavoro [Jør08] [Jør12] [Zha09].

È evidente, quindi, che per poter portare le celle solari organiche ad un certo grado di diffusione è necessario approfondire le conoscenze circa i meccanismi che ne governano il funzionamento e che le portano a degradazione [Kre13].

1.2 Obiettivi

Per quanto detto finora, l'obiettivo principale che ci si propone in questo lavoro è quello di andare ad approfondire i meccanismi di degradazione che interessano i dispositivi fotovoltaici organici. Lo studio qui riportato non si limiterà all'analisi delle sole celle solari singole in PCBM:P3HT, bensì andrà a toccare anche i moduli solari già citati in precedenza, che rappresentano il successivo step necessario a portare la tecnologia alla piena industrializzazione. Poco, infatti, si conosce dei problemi che insorgono nel collegamento in serie di più celle organiche, e poco si sa anche riguardo agli effetti che provocano gli agenti degradativi che incidono sui moduli.

Poiché la spiegazione del funzionamento dei dispositivi fotovoltaici organici è tutt'ora affidata a modelli pensati per applicazioni a materiali inorganici parzialmente riadattati al caso degli organici ([Mar08] [Maz06] [Min11] [Ooi08a] [Ooi08b] [Lim10] [Soc82] [Alt11]), è necessario costruire nuovi modelli che permettano spiegare in modo preciso ed esaustivo la degradazione

dei dispositivi. Obiettivo dell'ultimo capitolo sarà infatti quello di andare a sviluppare un nuovo modello che permetta di simulare approfonditamente quello che succede all'interno della cella solare.

1.3 Organizzazione del lavoro

Il presente lavoro è suddiviso in quattro capitoli principali:

- Il Capitolo 2 illustra alcuni concetti fondamentali dell'elettronica organica e della chimica organica. Gli argomenti illustrati sono esclusivamente quelli fondamentali per la comprensione di quanto illustrato nelle pagine successive. Nel corso del capitolo verranno illustrate anche le tecniche di fabbricazione dei dispositivi organici, nonché alcuni modelli noti in letteratura che sono stati indispensabili per l'estrazione dei parametri per quanto concerne le celle singole e i moduli.
- Il Capitolo 3 riguarda integralmente le celle singole, e l'analisi del loro comportamento in relazione ad alcuni stress elettrici effettuati. Basandosi su alcuni modelli già noti in letteratura, si è andati ad estrarre i parametri che caratterizzano lo stato di salute del dispositivo. Nelle fasi conclusive del capitolo si va a sfruttare un modello noto per fittare alcuni dati sperimentali relativi ad una cella solare stressata elettricamente.
- Il Capitolo 4 è simile al Capitolo 3, ma riguarda i moduli di celle solari. Anche in questo caso vengono riportati i risultati di alcuni stress effettuati e si cercherà di trovare un significato fisico a quanto osservato.
- Il Capitolo 5 descrive, nella prima parte, il nuovo modello sviluppato per l'analisi di affidabilità delle celle solari polimeriche. Nella seconda parte, invece, verranno illustrati i risultati che il modello è in grado di fornire, evidenziando quali siano i suoi pregi e quale sia la sua portata.

Capitolo 2 Concetti fondamentali

2.1 Composti organici

L'attività di ricerca ha come obiettivo principale lo studio delle celle solari organiche, ossia celle solari il cui strato attivo è costituito da dei composti organici a base di carbonio. I composti organici usati nelle celle solari possono essere molecole o polimeri.

Per molecola si intende di un composto chimico con struttura e dimensione ben definite che possiede un certo peso molecolare¹. Nel caso in cui una molecola sia di dimensioni molto grandi e possieda un peso molecolare molto elevato, si parla di macromolecola.

In alcuni casi, una macromolecola è ottenuta dalla ripetizione di più molecole, che fanno da unità base e sono dette monomeri. È importante sottolineare che se il numero di unità fondamentali è ben definito, la macromolecola assume il nome di oligomero. Se invece il numero di unità fondamentali è indeterminato, la macromolecola è definita polimero. Sia nel caso degli oligomeri che nel caso dei polimeri, ogni unità base è collegata alla successiva tramite legami covalenti, formando una "catena" (che prende il nome, appunto, di catena principale) costituita da un numero definito o indefinito di molecole. I polimeri arrivano addirittura a possedere centinaia o migliaia di unità ripetute, ed hanno quindi un elevatissimo peso molecolare, definito in modo leggermente diverso da come è definito per le classiche molecole. A causa della lunghezza indefinita del polimero, infatti, il peso molecolare non può essere determinato con precisione, e deve essere determinato su base leggermente più statistica. Nello specifico, esso è dato dalla formula:

¹ Il peso molecolare per una molecola ben definita è data dalla somma delle masse atomiche degli atomi che la compongono.

$$\langle M \rangle = \sum_k x_k M_k \quad (2.1)$$

Dove M_k indica il peso molecolare di un polimero composto da k monomeri, mentre x_k rappresenta la percentuale di polimeri con k monomeri nel materiale.

I polimeri e gli oligomeri sono un sottoinsieme dei composti organici, ossia di quei composti chimici che sono caratterizzati da uno scheletro di carbonio e a cui sono legati atomi di idrogeno o molecole di determinati tipi. Gli oligomeri e i polimeri, infatti, sono caratterizzati da una catena principale costituita da atomi di carbonio legati da legami singoli, doppi o tripli. Ogni atomo di carbonio deve legarsi con almeno altri due atomi di uguali e adiacenti. Il terzo legame viene instaurato con un atomo di idrogeno o con un atomo appartenente ad un'altra molecola (che può essere uguale o diversa al monomero che distingue l'unità fondamentale del polimero).

Legati a ciascun monomero del composto organico è possibile trovare dei gruppi funzionali, ossia dei sistemi chimici ben definiti presenti come gruppi laterali, e quindi in grado di formare un legame con la catena di atomi di carbonio. La funzione di questi gruppi è fondamentale nell'impiego in elettronica, ed è uno dei vantaggi nell'uso dei polimeri. Essi infatti, se presenti, sono in grado di alterare le caratteristiche fisiche e chimiche di un polimero, che diventano dipendenti dagli atomi presenti nel gruppo funzionale. Inserire un determinato gruppo funzionale al posto di un altro, quindi, determina alcune proprietà specifiche del polimero quali la solubilità, che è una caratteristica importantissima per l'utilizzo dei polimeri nell'elettronica organica (come testimoniato dal Paragrafo 2.3 relativo alle tecniche di fabbricazione dei dispositivi organici, che spesso richiedono la solubilità dei materiali).

I polimeri sono suddivisibili in vari modi grazie alle loro numerose caratteristiche. Un modo è quello di classificarli in base alla conformazione geometrica, ma spesso vengono distinti anche in virtù delle proprietà di deformazione, del processo con cui vengono fabbricati e così via. In particolare, in base alla struttura geometrica della catena principale in carbonio è possibile definire tre tipi di polimeri:

- I polimeri lineari, in cui la catena principale è costituita da singoli monomeri legati rigidamente e disposti "in fila". Generalmente questi polimeri si dispongono in modo molto ordinato.
- I polimeri ramificati, in cui la catena principale presenta delle "ramificazioni" laterali che non si richiudono sulla catena principale (contraddistinta dalla maggior lunghezza). Un materiale composto da polimeri ramificati risulta più morbido e meno denso dei materiali composti di polimeri lineari.

- I polimeri reticolati, invece, formano ramificazioni complesse che si intersecano tra loro. I materiali composti da polimeri reticolati sono rigidi e hanno struttura amorfa.

Nella rappresentazione grafica classica dei polimeri, gli atomi della catena principale in carbonio non vengono rappresentati. I legami tra atomi sono rappresentati da una singola, doppia o tripla linea (a seconda della tipologia di legame). Se ad un atomo di carbonio ne è legato uno di idrogeno, tale legame non viene rappresentato, sottintendendo la sua presenza. Altrettanto non si può dire nel caso in cui al posto dell'atomo di idrogeno vi sia un atomo differente o una molecola, che devono essere specificati. Generalmente viene rappresentato soltanto il monomero che forma la catena principale. Il polimero viene rappresentato racchiudendo tra parentesi il monomero e inserendo a pedice la lettera n , a indicare che quel monomero viene ripetuto un numero indeterminato di volte (se si tratta, invece, di un oligomero, viene esplicitato quante volte si ripete il monomero).

2.2 Comportamento elettronico e chimico dei polimeri

In questo paragrafo vengono esposti alcuni dei concetti fondamentali su cui si basa l'elettronica organica. Essi derivano da risultati di meccanica quantistica e dalle basi della chimica organica, che si suppongono note nel corso del capitolo.

2.2.1 Caratteristiche del carbonio

I composti organici sono molto frequenti in natura grazie alle proprietà dell'atomo di carbonio. Esso possiede in totale 6 elettroni disposti come in Figura 2.1a con configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$, fatto che consente all'atomo di instaurare legami covalenti con altri atomi (tipicamente 4 legami nello stato fondamentale). Ciò generalmente accade quando l'atomo si trova all'interno di una molecola: in alcuni casi è infatti possibile che, anziché instaurare solo due legami, l'atomo ridisponga la conformazione dei suoi orbitali, al fine di riuscire a instaurare più legami. Ciò risulta in una situazione energetica più stabile rispetto a quanto si avrebbe nel caso di partenza, ed è quindi una situazione favorita.

La nuova disposizione risultante in questo caso prevede di "rimescolare" (ibridizzare) 2, 3 o tutti e 4 gli orbitali, dando vita a orbitali di forma completamente nuova, ricavabile dalla risoluzione dell'equazione di Schrodinger. I tre casi indicati corrispondono rispettivamente a ibridazione:

- sp : ibridizzazione dell'orbitale s e di un orbitale p ;

- sp^2 : ibridizzazione dell'orbitale s e di due orbitali p;
- sp^3 : ibridizzazione dell'orbitale s e di tre orbitali p.

In Figura 2.1c è possibile vedere come cambia la forma degli orbitali dopo un'ibridazione sp^2 , cioè nel caso in cui l'atomo ibridi l'orbitale s e due orbitali p. Quello che si ottiene è un atomo di carbonio che possiede tre orbitali ibridi e un orbitale non ibrido. In ciascun orbitale viene disposto un elettrone, come schematizzato in Figura 2.1b. La configurazione sp^2 è di grandissima importanza per i polimeri nel settore elettronico. Questo grazie alla presenza dell'orbitale p non ibrido, disposto perpendicolarmente rispetto agli orbitali ibridi sp^2 , che sono invece complanari². Questa configurazione è tipica delle molecole che sono interessate a doppio legame (ad esempio C=C, C=O, ecc...), in cui un legame doppio è instaurato tramite "condivisione" dell'elettrone di due orbitali ibridi (che formano un *legame di tipo σ*), mentre l'altro legame è dato dalla sovrapposizione tra orbitali p non ibridi (*legame π*), e avviene perciò su un piano parallelo a quello dei nuclei.

La presenza di legame doppio si riscontra particolarmente nei polimeri interessati da struttura coniugata, ossia in quei polimeri in cui la catena di carbonio è costituita da un'alternanza di legami singoli e legami doppi. In questi casi, come anticipato, il carbonio forma in totale tre legami con gli atomi di carbonio adiacenti, e un ulteriore legame con un atomo di idrogeno o con un altro atomo. Vale la pena notare che il legame π è un legame più debole del legame σ , e quindi il legame tende più facilmente (cioè con un più basso assorbimento di energia) alla rottura. Come si vedrà in seguito, questo è il motivo per cui, all'interno di una catena polimerica, gli elettroni interessati da legame doppio sono i primi ad essere estratti in caso di somministrazione di energia al complesso.

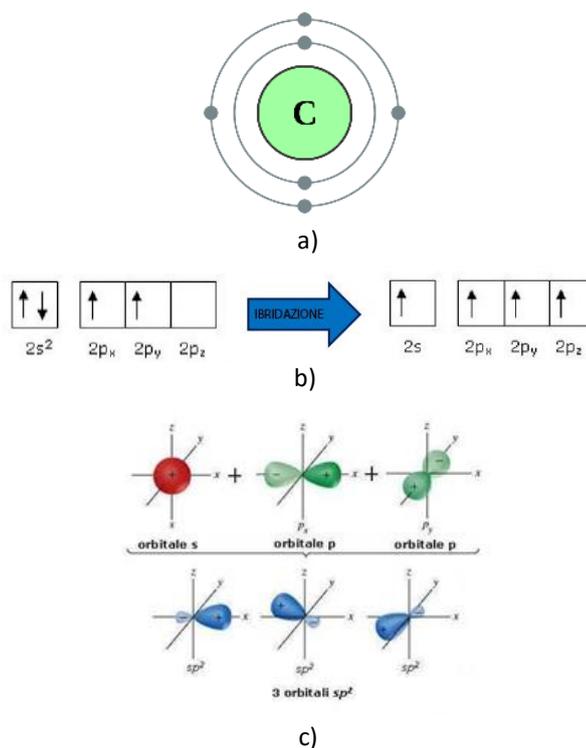


Figura 2.1 a) Rappresentazione schematica dell'atomo di Carbonio, b) Disposizione all'interno degli orbitali degli elettroni, c) Forma degli orbitali dopo ibridazione sp^2 .

² Questo fatto è importantissimo nei Fullereni, come verrà analizzato in seguito.

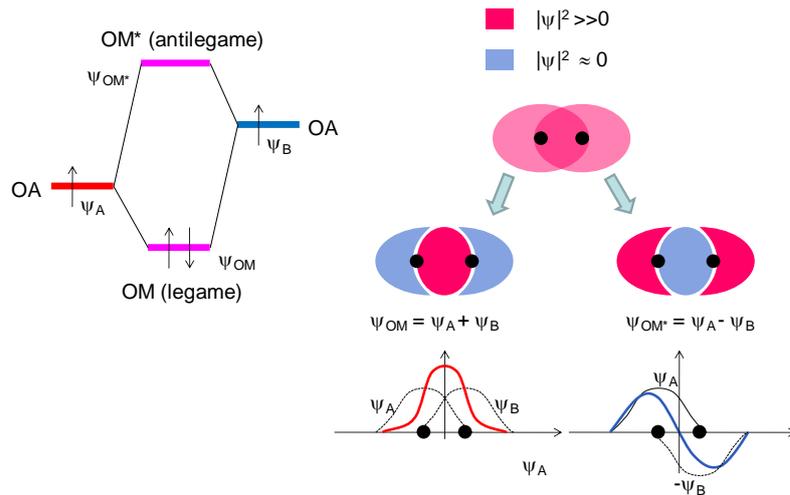


Figura 2.2 Schematizzazione della situazione all'instaurazione del legame

2.2.2 Energia di legame in una molecola

Quando un elettrone si muove all'interno di un reticolo cristallino inorganico, risente di un potenziale periodico dovuto agli atomi del reticolo cristallino. È dimostrabile per mezzo della meccanica quantistica che ciò porta a individuare una serie di bande di energia permessa separate da alcune fasce di energia proibita (il cosiddetto Energy Gap), cioè di una serie di valori di energia che gli elettroni non potranno mai assumere. Un tale concetto può essere esteso anche a materiali organici come i polimeri, che presentano una certa ripetitività strutturale.

Nella maggior parte dei composti organici utilizzati come materiali semiconduttori, la catena di carbonio è costituita da un'alternanza di legami singoli e doppi tra atomi. Si parla in tal caso di sistema coniugato.

Quando due atomi si legano formando un legame, quello che si viene a creare è un nuovo orbitale, detto orbitale molecolare. Risolvendo l'equazione di Schroedinger per questa nuova condizione, si ricava che i due orbitali atomici danno luogo a due orbitali molecolari, detti orbitale di legame e orbitale di antilegame, e descrivibili matematicamente dalla combinazione lineare degli orbitali di partenza (si veda Figura 2.2). L'orbitale di legame presenta un massimo di probabilità per l'elettrone situato nello spazio compreso tra i nuclei interessati al legame (regione destra della Figura 2.2), mentre quello di antilegame ha un massimo al di fuori dello spazio appena citato. Quello che succede fisicamente, dunque, è che nel caso del legame, gli elettroni di legame sono situati nello spazio fra i nuclei, finendo con lo stabilizzare la carica della molecola (e conducendo quindi a una configurazione energetica bassa), mentre nel caso di antilegame gli elettroni devono essere situati nelle regioni laterali ai nuclei. A differenza del legame, l'antilegame

non è in grado di neutralizzare la carica dei nuclei, risultando in un'energia maggiore (diagramma di Figura 2.2).

A seconda di quali sono gli orbitali di partenza interessati (σ o π), si otterrà una diversa forma di orbitale molecolare (ma in ogni caso, questo risulta sdoppiato secondo quanto appena visto).

In una struttura coniugata, il carbonio crea legami singoli e doppi in maniera alternata: gli orbitali s e p si “mescolano” tra loro, dando vita a nuovi orbitali ibridi sp^2 . Come già accennato nei paragrafi precedenti, mentre i legami σ tra orbitali sp^2 sono fortemente localizzati tra i due atomi di carbonio, gli orbitali π dei doppi legami hanno energia inferiore e sono parzialmente condivisi anche con gli atomi vicini, formando livelli energetici “più estesi”. I livelli energetici permessi sempre più fitti man mano che il numero di atomi coinvolti aumenta. Tra tutti questi sottolivelli π e π^* , è possibile individuare il livello HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e il livello LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Il primo è associato all'orbitale molecolare occupato con la più alta energia all'interno della molecola, mentre il secondo è associato all'orbitale molecolare non ancora occupato con l'energia più bassa. Con il crescere del numero di atomi coinvolti, cresce anche il numero di livelli rispettivamente sopra e sotto il LUMO e l'HOMO. Rimane comunque sempre un certo gap di energia proibita tra i due livelli, mentre a energie superiori e inferiori si viene a formare una vera e propria banda di energie permesse (identificate come bande LUMO e HOMO). Si ricade quindi in una situazione simile a quella dei cristalli inorganici (in cui si ha una banda di conduzione e una di valenza), avvalorando l'ipotesi iniziale di similitudine tra cristalli e materiali organici [Pet07].

Ipoteticamente, se assimilassimo un polimero di N atomi a una buca di potenziale ideale e unidimensionale, possiamo stimare il valore di energia associato a HOMO e LUMO e, quindi, il valore del gap compreso tra le bande permesse:

$$E_{HOMO} = \left(\frac{N}{2}\right)^2 \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(Nd)^2}\right) \quad (2.2)$$

$$E_{LUMO} = \left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(Nd)^2}\right)$$

Dove N indica il numero di atomi coinvolti nella catena polimerica, d indica la separazione spaziale tra un atomo e l'altro, \hbar è la costante di Planck, m la massa di un elettrone. Andando a sottrarre i due valori di energia si ricava facilmente che:

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \approx \frac{\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2md^2}\right)}{N} \quad (2.3)$$

Questo calcolo, sicuramente molto approssimativo, ma comunque degno di attenzioni, suggerisce che, se gli atomi coinvolti tendessero a un numero infinito, il band-gap dovrebbe annullarsi. In realtà questo non è possibile per due motivazioni: la prima è che, banalmente, il numero di atomi non può tendere a infinito, e quindi il gap non potrà mai essere perfettamente nullo. Non sarebbe escluso, però, che allora E_g potrebbe essere reso piccolo a piacere all'aumentare del numero di atomi. Anche questo è falso: anche se il numero di atomi aumentasse, oltre un certo valore il band gap smette di variare. Ciò è dovuto ad un fenomeno conosciuto come distorsione Peierls, che si manifesta solamente per i polimeri di tipo coniugato, secondo cui il periodo della molecola (approssimabile a un cristallo) non è più uguale alla distanza tra due atomi adiacenti, bensì alla metà (questo a causa dei doppi legami covalenti, che avvicinano i nuclei atomici più del dovuto). Una rappresentazione di questo effetto è data in Figura 2.3.

2.2.3 Gli effetti dell'Energy Gap sulle caratteristiche di un polimero

L'Energy Gap influisce principalmente su due aspetti del polimero, almeno per quanto riguarda gli interessi in elettronica. Essi riguardano il comportamento da isolante o conduttore e il comportamento ottico.

Polimeri conduttori e isolanti

Nonostante i polimeri nascano come materiali isolanti, è stato possibile sintetizzare dei polimeri caratterizzati da alta conducibilità. Normalmente, infatti, il band gap di un polimero è troppo elevato, e ciò lo discosta ampiamente dai normali materiali conduttori (dotati di bassissimo band gap).

Un vantaggio dei polimeri riguarda però proprio la facilità con cui è possibile modificare le proprietà fisiche del materiale semplicemente introducendo atomi diversi da quelli che costituiscono la catena, oppure inserendo qualche gruppo funzionale al posto degli atomi di idrogeno "ai lati" della catena principale. Questo permette, ad esempio, di rendere solubile un

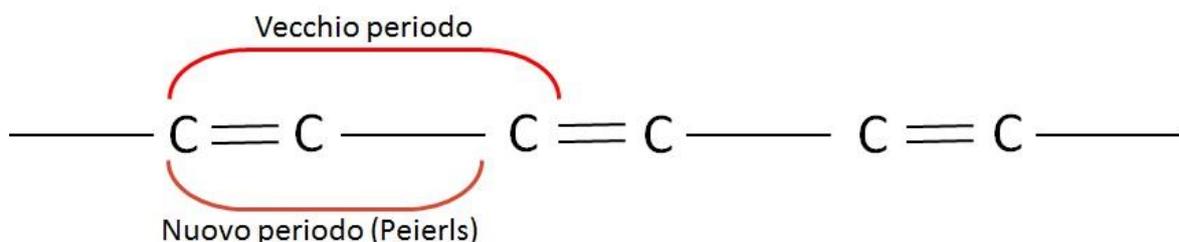


Figura 2.3 Rappresentazione schematica della distorsione Peierls su una catena di atomi di Carbonio.

materiale in modo da poterlo trattare più facilmente, o utilizzarlo per la costituzione di film sottile. Il tutto, però, deve garantire la non alterazione del sistema di delocalizzazione elettronica, ossia deve garantire che il polimero non venga degradato.

Proprietà ottiche

Le proprietà ottiche dei polimeri riguardano il loro comportamento quando vengono colpiti da radiazione elettromagnetica (ad esempio la luce visibile). Essa può agire infatti in diverse maniere sul polimero, con l'effetto principale di degradarlo o di permettergli di generare coppie elettrone/lacuna.

La radiazione incidente su un polimero può provocare diverse reazioni a seconda della frequenza (e quindi dell'energia). Gli infrarossi, ad esempio, vanno ad agire sui legami tra atomi, mentre gli ultravioletti arrivano a riorganizzarne la struttura delle molecole costituenti, portando a classificare la radiazione come uno degli agenti responsabili della degradazione delle molecole che costituiscono il polimero. Tale comportamento non è legato da quello elettrico a causa della dipendenza, ad esempio, dalla costante dielettrica relativa ϵ_r , del coefficiente di rifrazione n , che determina sia l'angolo con cui la radiazione incidente il polimero attraversa lo stesso, sia l'intensità della radiazione che viene trasmessa dal materiale in conseguenza all'incidenza. C'è poi un altro importantissimo legame tra comportamento ottico ed elettrico, ed è legato all'Energy gap tra HOMO e LUMO. L'assorbimento della luce da parte dei polimeri, infatti, è legato a questo parametro: la luce assorbita, in particolare, è solo quella avente un'energia pari o superiore a quella del Gap. Al contrario, la luce caratterizzata da energia inferiore al valore di Energy Gap non viene assorbita, ma viene trasmessa invariata dal materiale, che risulta così trasparente alla lunghezza d'onda associata.

Per indagare le proprietà ottiche di un materiale è quindi importante valutare il valore dell'Energy gap e in base a cosa questo dipenda. Per un polimero si può assumere che il valore del Gap dipenda da quattro fattori:

- Dagli anelli aromatici che lo caratterizzano.
- Dall'energia associata alla lunghezza dei legami π .
- Dall'energia associata all'angolo torsionale che si forma tra le molecole costituenti il polimero.
- Dall'energia associata ai gruppi funzionali. Quindi la modifica dei gruppi funzionali non va ad agire soltanto sulla conduzione di carica, ma anche sull'assorbimento della radiazione incidente.

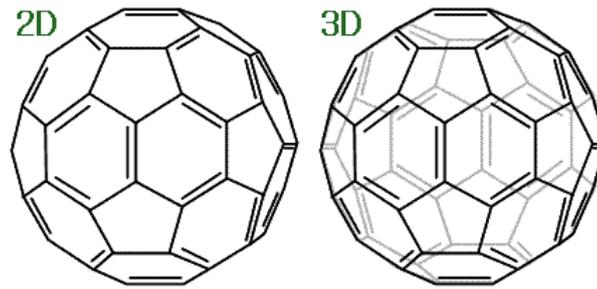


Figura 2.4 Rappresentazioni del Fullerene.

2.2.4 I Fullereni ed il PCBM

Come verrà discusso in seguito, le celle solari polimeriche, sono caratterizzate da una zona attiva (ossia una zona in cui i portatori di carica elettrica vengono fotogenerati), costituita da un materiale organico fotoattivo e semiconduttore. Tale materiale è composto da due polimeri, il PCBM e il P3HT che vengono analizzati nel seguito.

Un altro materiale particolarmente importante nell'industria dell'elettronica organica (specialmente quella del fotovoltaico-organico) è il Fullerene, che è una delle forme allotropiche del carbonio. La sua struttura, tuttavia, non risulta planare, bensì si compone nello spazio tridimensionale ed assume la forma di una sfera fatta da piccoli "tasselli" di due diverse forme geometriche (esagoni e pentagoni) con atomi di carbonio ai vertici (struttura *buckyball*, molto simile a quella di un pallone da calcio).

Esistono varie forme di questo tipo di polimero, e tutte si diversificano per i gruppi funzionali o per il numero di esagoni presenti. Il primo Fullerene scoperto, ad esempio, possedeva 20 esagoni e 12 pentagoni, per un totale di 60 atomi di carbonio ai vertici (da cui il nome del polimero, C_{60}) legati tramite doppio legame. Una tale forma geometrica è stata studiata geometricamente da Archimede, ed è stata denominata icosaedro³. Altre strutture di Fullerene comprendono 70, 84 e così via atomi di carbonio. Il C_{70} , ad esempio, si può ottenere inserendo un ulteriore anello esagonale all'altezza dell'equatore e, a differenza della C_{60} , non conserva la struttura sferica, bensì assume una forma più simile a un pallone da Rugby.

La molecola di Fullerene più interessante in ambito elettronico è quella costituita da 60 atomi di carbonio: nel seguito, quindi, si farà riferimento a questa molecola per la trattazione dei Fullereni.

³ Un icosaedro è un poliedro costituito da venti facce. Si dice regolare se le facce sono tutte uguali (in questo caso le facce sono triangoli equilateri), mentre si dice "troncato" se la forma delle facce corrisponde a quella sopra descritta.

Nei C_{60} ciascun atomo di carbonio è legato ad altri tre atomi di carbonio per mezzo di legami covalenti, fatto che richiede ibridazione sp^2 , esattamente come per un foglio di grafene (in effetti il Fullerene può essere pensato come un foglio di grafene avvolto su sé stesso). Si può notare come questa configurazione dovrebbe portare necessariamente ad una struttura planare (infatti l'ibridazione sp^2 presenta complanarità negli orbitali ibridi). In realtà l'ibridazione non è perfettamente sp^2 , ma è leggermente "sporcata" dall'orbitale s , che agisce anche sull'orbitale p_z (non ibrido). Questo permette una maggior sfericità nell'instaurarsi dei legami e, inoltre, marca l'affinità elettronica della molecola. Un'altra grande differenza dal grafene sta nella compresenza di anelli pentagonali ed esagonali: i pentagoni sono disposti in modo da avere adiacenti degli esagoni. Viceversa, ciascun esagono è disposto in modo tale da avere adiacenti tre pentagoni e tre esagoni su lati alterni. Sui lati in cui l'esagono è adiacente a un pentagono il legame C-C è forzato ad essere singolo, mentre sui lati in comune tra due esagoni il legame è doppio. Questa configurazione fa sì che ciascun atomo di carbonio impegni tre elettroni in legami σ (come nel grafene), ma presenti un orbitale p parzialmente ibridato disposto perpendicolarmente alla superficie della sfera. La lunghezza del legame che si forma tra due anelli esagonali è inferiore rispetto a quella che si forma tra un anello esagonale ed uno pentagonale. La differenza risulta comunque minima, e non compromette la geometria icosaedrica. Il diametro della molecola, invece, è di circa 1nm.

L'ibridazione sp^2 , esattamente come nella grafite, permette la presenza di elettroni delocalizzati (all'interno degli orbitali p non del tutto ibridi) disposti sulla superficie sferica della molecola. È questo che conferisce alla molecola di fullerene parziali proprietà dei semiconduttori: la struttura pentagonale contribuisce all'aumento dell'affinità elettronica della molecola. Inoltre, come già detto in precedenza, la parziale ibridizzazione dell'orbitale p puro è un ulteriore contributo all'aumento dell'affinità elettronica del Fullerene. Questo fatto, sommato all'alta affinità elettronica complessiva, fa in modo che il Fullerene possa ospitare fino a 12 elettroni, e lo rende un materiale accettore.

Per poter comprendere quale sia il comportamento elettronico della molecola è quindi utile studiare il comportamento energetico degli elettroni. A tal fine, In Figura 2.5 è riportata la struttura degli orbitali molecolari del C_{60} . La prima colonna indica il livello energetico, mentre nella seconda colonna sono indicati gli elettroni che quel livello è in grado di accogliere. La terza colonna, infine, indica quanti elettroni sono necessari per riempire i livelli energetici fino al valore indicato dalla riga corrispondente. È semplice rendersi conto che i 60 elettroni delocalizzati arrivano a riempire completamente 4 livelli energetici, mentre il quinto viene riempito soltanto parzialmente. Gli elettroni che riescono a riempire il quinto livello completano l'HOMO, mentre il

ℓ	electrons/state	n_C		
0	2	2		
1	6	8		
2	10	18		
3	14	24		
		26		
		32		
		40		
4	18	42		
		50		
		56		
		60		
5	22	62		
		66		
		72		
		74		
		78		
6	26	80		
		82		
		84		
		88		
		90		
		92		
		96		
		98		
		⋮	⋮	⋮
		⋮	⋮	⋮

Figura 2.5 Livelli energetici nel C60. La prima colonna indica il livello energetico, mentre nella seconda colonna sono indicati gli elettroni che quel livello è in grado di accogliere. La terza colonna, infine, indica quanti elettroni sono necessari per riempire i livelli energetici fino al valore indicato dalla riga corrispondente.

LUMO rimane completamente vuoto, con un gap di circa 1.92eV (paragonabile al gap dei cristalli semiconduttori). L'affinità elettronica è più bassa del potenziale di ionizzazione: è dunque più semplice ridurre una molecola di C₆₀ anziché ossidarla. Per questo motivo il Fullerene è considerata una molecola adatta al trasporto degli elettroni per gli impieghi elettronici.

Come si diceva precedentemente, il Fullerene è molto utilizzato nelle applicazioni fotovoltaiche. Purtroppo, però, tale molecola presenta il difetto spesso riscontrato in molti polimeri: non è solubile nemmeno con l'uso di solventi specifici. Nelle celle solari polimeriche, non si fa dunque utilizzo di Fullerene puro, bensì di una sua variante chiamata PCBM (Phenyl-C61-butyric acid methyl ester), anch'essa accettore per elettroni. Il vantaggio del PCBM sta nella solubilità una volta entrato in contatto con il Clorobenzene (un solvente composto da un anello di benzene in cui un atomo di Idrogeno viene sostituito da un atomo di Cloro). Una volta disciolto, il PCBM può essere "mescolato" con altri polimeri (come ad esempio il P3HT a cui è generalmente abbinato nelle celle solari polimeriche).

Come si può vedere dalle immagini, il PCBM non è dato che dall'aggiunta di un polimero ad una molecola di normale Fullerene. Il polimero in questione possiede un anello benzenico e un gruppo OCH₃ detto metossile. Questo gruppo sostituisce l'idrogeno che si troverebbe normalmente legato all'ultimo atomo di carbonio della catena polimerica e determina la solubilità della molecola. Il gruppo aggiunto presenta un legame estereo (testimoniato dalla presenza del gruppo C(O)-OCH₃). Non è raro trovare esempi di Fullerene modificato tramite l'inserimento di diversi gruppi funzionali al posto del gruppo appena citato. È possibile ad esempio drogare il Fullerene con un gruppo metile -CH₃. Negli impieghi fotovoltaici in cui il PCBM viene mescolato col P3HT, questa modifica migliora l'impaccamento delle molecole all'interno della zona attiva, permettendo così un buon

trasporto di elettroni e perfino di aumentare la capacità di assorbire fotoni. Per ulteriori informazioni sui Fullereni e sul PCBM si veda [Mag02].

2.2.5 P3HT

Il P3HT ((3-hexylthiophene-2,5-diyl)) è un polimero utilizzato in concomitanza con il PCBM nella zona attiva delle celle solari polimeriche (la cosiddetta *blend*, per i motivi che verranno analizzati in seguito). La sua struttura chimica può essere osservata in Figura 2.7, mentre la sua funzione è quella di donatore di elettroni, e quindi di buon conduttore di lacune. Si tratta di un polimero facilmente fabbricabile e disponibile a basso costo il cui Band gap è di circa 1.9eV, fattore che permette soltanto il 27% dell'assorbimento dello spettro solare. Al fine di allargare lo spettro di assorbimento del P3HT si può aggiungere un altro polimero, il PCPDTBT (*Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl]]*), la cui struttura chimica è rappresentata in Figura 2.8. Il polimero è caratterizzato da un più basso band gap: grazie a questo accorgimento, lo spettro di assorbimento della cella solare viene esteso anche al campo degli infrarossi.

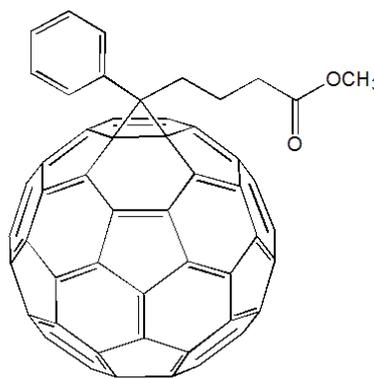


Figura 2.6 Struttura molecolare del PCBM.

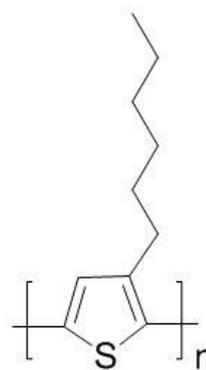


Figura 2.7 Struttura molecolare del P3HT.

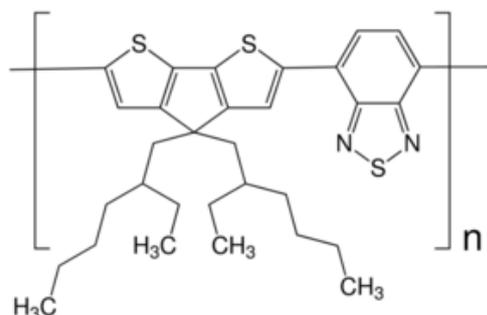


Figura 2.8 Struttura molecolare del PCPDTBT

2.3 Concetti fondamentali dell'elettronica organica utilizzati in questo lavoro

2.3.1 Conduzione in un materiale organico

Un materiale organico frapposto tra due elettrodi in grado di iniettare carica può essere in grado di condurre corrente elettrica, fungendo da semiconduttore. La conduzione di carica da un elettrodo all'altro può essere limitata principalmente da due fattori:

- L'iniezione di carica, della durata T_{INJ} (legata all'allineamento delle bande degli elettrodi con quelle del film).
- Il trasporto nel materiale organico, della durata T_{TR} .

Se il $T_{INJ} > T_{TR}$, allora la conduzione è limitata dal contatto, viceversa la conduzione è limitata dalla velocità con cui si muovono i portatori.

Nel caso di conduzione limitata dal contatto, i portatori sono "ostacolati" dalla presenza di una barriera all'interfaccia. La corrente assume un andamento esponenziale dipendente dall'altezza di questa barriera (detta Φ_B) e, ovviamente, dalla tensione.

Se, invece, la conduzione è limitata dal film semiconduttore (caso in cui le barriere alle interfacce sono molto piccole), la corrente che passa all'interno dell'organico segue la seguente legge: $J = -\rho(x) \cdot \mu \cdot E(x)$, $\rho(x)$ la concentrazione di cariche mobili nel film, μ la mobilità dei portatori ed $E(x)$ il campo elettrico nel film. Si distinguono altri due regimi di funzionamento:

- Regime ohmico: se la carica iniettata è trascurabile rispetto ai portatori liberi già presenti nel semiconduttore in condizioni di neutralità, la corrente totale è dominata dai portatori preesistenti. La corrente segue la legge fornita sopra, fermo restando che il campo elettrico diventa costante all'interno di tutto il film ($E(x) = \frac{V}{L}$) e che la carica libera, come negli organici, è approssimabile alla carica fissa, data dagli atomi ionizzati.

$$J = qN_D\mu \frac{V}{L} \quad (2.4)$$

- Regime SCL (Space Charge Limited): se invece la concentrazione di carica libera preesistente in condizioni di neutralità è trascurabile rispetto alla carica iniettata dall'elettrodo, quest'ultima determina il campo elettrico e il profilo di potenziale. Supponendo che lo strato organico sia posto tra due elettrodi metallici (sistema MIM: Metallo - Isolante - Metallo), è possibile ricavare che la corrente è caratterizzata da una dipendenza quadratica dalla tensione applicata:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \frac{V_D^2}{L^3} \quad (2.5)$$

Dove L è lo spessore dello strato organico.

Come si può vedere in Figura 2.9, la concentrazione di carica è massima in prossimità dell'elettrodo (infatti quest'ultimo si suppone che possa iniettare una carica molto maggiore di

quella già presente nello strato organico). Il campo elettrico e la tensione, di conseguenza, non sono costanti. Ipotizzando una conduzione di tipo SCL, è possibile approssimare il sistema MIM in questione ad un piccolo circuito RC parallelo in cui la dipende inversamente dalla tensione applicata (Figura 2.10), mentre il condensatore presenta un valore fisso di capacità dipendente dalla costante dielettrica e dallo spessore del metallo (come se il sistema fosse un condensatore piano).

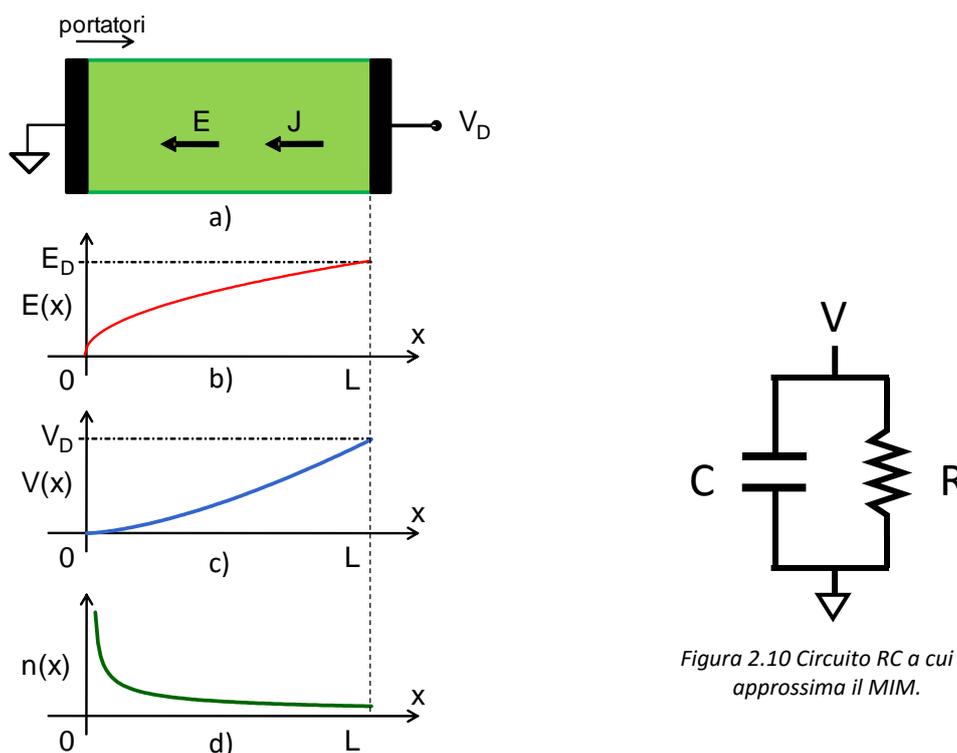


Figura 2.10 Circuito RC a cui si approssima il MIM.

Figura 2.9 a) Rappresentazione di un sistema MIM: ai lati si possono vedere gli elettrodi (in nero), mentre al centro si distingue il materiale isolante (a cui viene approssimato un semiconduttore organico). b), c) e d) Indicano rispettivamente l'andamento di campo elettrico, tensione e concentrazione di cariche all'interno del materiale isolante.

2.3.2 Generazione e caratteristiche degli eccitoni

Una molecola allo stato fondamentale possiede tutti gli elettroni degli orbitali π all'interno della banda HOMO, mentre la banda LUMO risulta vuota. La situazione è rappresentata nella prima riga di Figura 2.11 per una molecola di Pentacene. Se la molecola assorbe un fotone (o, in generale, si eccita), un elettrone sale dal livello HOMO al livello LUMO, ossia all'orbitale di antilegame π^* corrispondente (seconda riga di Figura 2.11, in cui è rappresentata la posizione e lo spin degli elettroni negli appositi livelli energetici). Questo stato è detto *eccitone*. Questo stato è ancora complessivamente neutro, ma uno dei doppi legami che precedentemente ospitavano un elettrone è stato spezzato. L'elettrone libero generato, e facente parte dell'orbitale π^* , è in grado

di passare all'orbitale π^* di un altro atomo vicino, lasciando l'atomo originale carico positivamente. A questo punto (Figura 2.11, terza riga) l'elettrone e la lacuna possono muoversi all'interno della molecola, che rimane comunque complessivamente neutra.

L'eccitone può nascere in seguito all'assorbimento di un fotone o di un fonone (ad esempio causato da urto), ed è il principale responsabile della creazione di coppie elettrone/lacuna all'interno della cella solare polimerica. Per sua costituzione, quindi, un eccitone altro non è che un dipolo (in cui la carica positiva e quella negativa sono legate da forze di natura elettrostatica), ed è quindi caratterizzato da un valore di spin e di energia.

L'energia di un eccitone è legata alla presenza di cariche libere all'interno del materiale (che esercitano un effetto schermante sul dipolo) e alla sua costante dielettrica (che è legata all'energia tramite una legge di proporzionalità inversa). A seconda della loro energia, gli eccitoni si distinguono in due grandi classi:

- Eccitoni di Wannier-Mott: tipicamente associati ai semiconduttori organici e caratterizzati da bassa energia⁴. Se l'eccitone è caratterizzato da energia molto bassa, elettrone e lacuna sono solo debolmente legati tra loro, e tendono a separarsi con molta facilità. In particolare, questo legame può essere spezzato anche per mezzo della sola energia termica.
- Eccitoni Frenkel: viceversa, si tratta di eccitoni caratterizzati da alti valori di energia, associati a materiali con bassa costante dielettrica e bassa concentrazione di portatori (come negli organici). Il legame tra elettrone e lacuna risulta molto forte, e quindi l'eccitone richiede molta energia per essere separato. Di conseguenza, l'elettrone è fortemente incline a ricombinarsi con la lacuna, e l'energia termica non è in grado di spezzare il legame che si viene a formare.

Come accennato in precedenza, l'eccitone è anche caratterizzato da un valore di spin, che è definito come la somma dei valori di spin dell'elettrone e della lacuna che lo caratterizzano. A seconda della combinazione degli spin delle due particelle costituenti, si hanno quattro possibili spin per l'eccitone, raggruppabili in due gruppi: lo stato di tripletto (che include tre possibili combinazioni dello spin delle particelle base) e quello di singoletto (che ne racchiude soltanto una) [Pet07].

⁴ Infatti in un semiconduttore inorganico la costante dielettrica è molto alta, la concentrazione di portatori è elevata e la lunghezza di Debye è piccola.

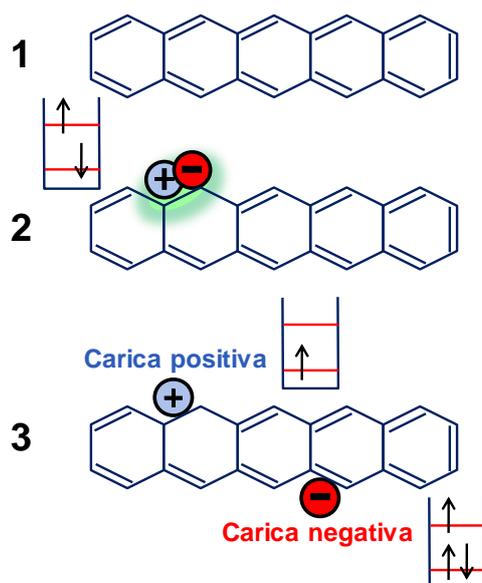


Figura 2.11 Formazione di un eccitone all'interno di una molecola di Pentacene.

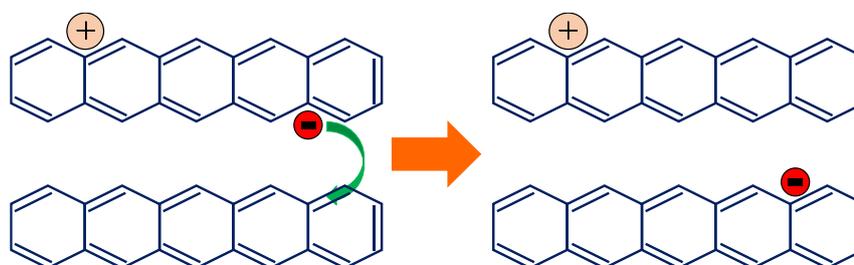


Figura 2.12 Schematizzazione della separazione di un eccitone.

La Figura 2.12 mostra il processo di separazione di un eccitone all'interno di due diverse molecole. Può capitare che un elettrone, inizialmente entrambi appartenenti ad una certa molecola, passi nell'orbitale di un atomo appartenente ad una molecola adiacente. In questo modo, l'eccitone risulta ancora legato, ma situato in due strutture diverse. Se elettrone e lacune si allontanano ulteriormente, si è avuta separazione di carica e passaggio di essa da una molecola ad un'altra.

2.3.3 Polaroni

Il polarone è quello stato a cui va incontro l'eccitone quando perde un elettrone o una lacuna, ossia quando una di queste due particelle si spostano da una molecola all'altra. Ciò, infatti, introduce nella molecola interessata uno sbilanciamento di carica che la porta a modificare il proprio reticolo molecolare. La deformazione può essere più o meno marcata a seconda del tempo di permanenza della carica all'interno del reticolo e dai tempi di risposta degli ioni che lo caratterizzano. La perturbazione nel reticolo può estendersi anche per qualche decina di nanometri. Dal momento in cui una carica (ad esempio positiva) entra in una molecola, si distinguono più fasi:

1. Polarone elettronico: la carica genera un campo elettrico che polarizza le nubi elettroniche della molecola (in 0.1-1fs). L'insieme di carica positiva e deformazione reticolare è detta polarone elettronico.
2. Polarone molecolare: se la carica rimane all'interno della molecola oltre la formazione del polarone elettronico, gli elettroni interessati a legame tra atomi della molecola cominciano a ridistribuirsi in modo da stabilizzare l'energia complessiva. Questa condizione è detta polarone molecolare, e si verifica dagli 1-10fs dal momento dell'ingresso della carica.
3. Polarone reticolare: la deformazione si estende al reticolo intero, e non più alla sola regione adiacente la carica in eccesso. La fase comincia dopo i 100-1000fs dall'ingresso della carica aggiuntiva.

Il polarone, come si vedrà in merito alla descrizione del modello di Braun-Onsager (Paragrafo 2.6.2), può spostarsi all'interno del reticolo per effetto del campo elettrico, portando con sé la deformazione sulla struttura molecolare.

2.4 Tecniche di fabbricazione di dispositivi organici

Come già citato in precedenza, uno dei vantaggi dell'elettronica organica è quello di far uso di dispositivi la cui fabbricazione risulta molto economica se confrontata coi costi richiesti dalla costruzione di dispositivi basati, ad esempio, su silicio o su nitruro di gallio. Questo è legato alla grandissima semplicità che caratterizza i metodi di fabbricazioni, perlopiù basati su tecniche note e appartenenti originariamente ad ambiti diversissimi dall'elettronica.

Nel seguito vengono analizzate tre tecniche di fabbricazione, che sono quelle che permettono di realizzare le celle solari che sono oggetto di questo lavoro. Esistono numerose altre tecniche di fabbricazione, tutte più o meno avanzate e tutte con pregi e difetti, ma sono perlopiù destinate alla fabbricazione di altri dispositivi.

2.4.1 Spin coating

Il primo metodo di fabbricazione è lo spin coating. Si tratta di una tecnica attuabile soltanto per polimeri solubili e, quindi, fluidi e consiste sommariamente nello spalmare il materiale organico su un substrato sfruttando la forza centrifuga che si manifesta mettendo il substrato stesso in rotazione.

La tecnica è suddivisa in quattro fasi:

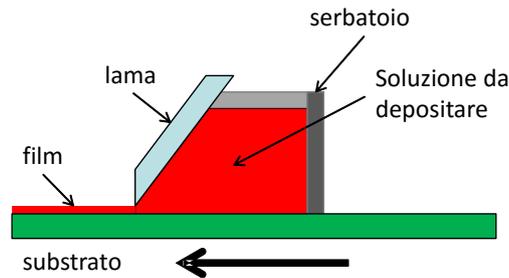


Figura 2.13 Rappresentazione del processo di Doctor Blading

1. Deposizione: il polimero disciolto in soluzione grazie ad un solvente viene depositato sul substrato.
2. Rotazione: il substrato con sopra il polimero in soluzione viene messo in rapida rotazione, così che il polimero possa spalmarsi su di esso per effetto della forza centrifuga. A lungo andare, lo strato di polimero disciolto si assottiglia.
3. Evaporazione: il solvente all'interno della soluzione polimerica evapora finché il polimero non solidifica e si asciuga completamente, divenendo un film sottile.
4. Essiccazione: tramite riscaldamento, viene rimosso il solvente residuo in eccesso eventualmente rimasto.

Lo spessore finale del film è regolato da precise leggi, e dipende da variabili quali il tempo totale di rotazione, la velocità di rotazione e la viscosità della soluzione.

Sebbene si tratti di una tecnica semplicissima ed efficace, lo spin coating presenta due svantaggi che lo rendono inapplicabile per l'industria:

- Il materiale organico da depositare viene perso per la maggior parte;
- La tecnica non è applicabile a substrati di larga area.

2.4.2 Doctor blading

Anche questa tecnica di fabbricazione, così come lo spin coating, prevede di depositare un polimero da fase liquida. A differenza della prima tecnica, però, il doctor blading permette di fabbricare dispositivi a più larga area.

Il materiale polimerico, in soluzione, viene depositato sul substrato su cui si vuole far crescere il prodotto finale. La base di appoggio viene poi spostata verso una lama, che assottiglia il polimero spalmandolo e creando così il film sottile (come rappresentato in Figura 2.13). Al termine della procedura, lo strato depositato viene fatto essiccare tramite riscaldamento.

Lo spessore del prodotto finale è determinato dalla vicinanza tra la lama che spalma il materiale polimerico ed il substrato. Il riscaldamento finale determina inoltre un ulteriore assottigliamento del polimero, facendolo giungere allo spessore minimo di poche centinaia di nanometri. La tecnica permette di arrivare a spalmare fino a 200 metri di materiale al minuto ed è ottimale per la fabbricazione di celle solari organiche.

2.4.3 Tecniche roll-to-roll

La fabbricazione roll-to-roll è una famiglia di tecniche che permettono di fabbricare dispositivi organici a basso costo. Si tratta di una tecnica molto veloce, che permette la deposizione in aria su substrati flessibili e su grandi aree. Il processo prende ispirazione dalle tecniche di stampa solitamente in uso in una tipografia [Ang13] [Car13] [Kre08] [Kre09].

Le tecniche roll-to-roll prevedono il passaggio di un substrato (ad esempio PET) all'interno di più macchinari per mezzo dei quali viene depositato il materiale organico. Il metodo in cui ciò avviene differenzia le specifiche tecnologie roll-to-roll. Lo schema generico di questa tecnologia è osservabile in Figura 2.14.

Un primo sottoinsieme è quello dello slot-die coating, che prevede di trasferire, per mezzo di un ugello, il materiale organico sotto forma di soluzione sul substrato messo in moto da un rullo.

Altre tecniche di fabbricazione prevedono la deposizione del materiale organico tramite l'utilizzo di più rulli posti in semi-contatto. Nella tecnica di stampa flessografica, ad esempio, un rullo "pesca" il materiale da un serbatoio, mentre una lama ne livella il contenuto come avviene per la tecnica di doctor blading. La soluzione rimanente, tramite un sistema di rulli che definisce la forma dello strato da stampare, viene trasferita sul substrato.

Altre tecniche prevedono la deposizione del materiale organico su un substrato messo in moto da un rullo tramite una tecnica ink-jet (in modo molto simile a quella che avviene nelle

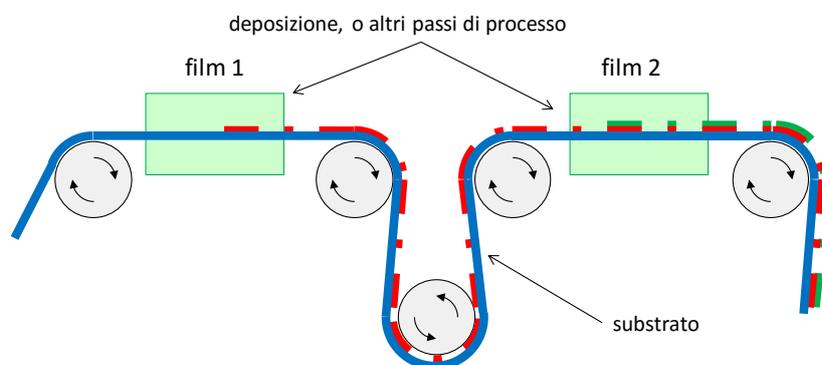


Figura 2.14 Rappresentazione schematica della tecnica di stampa roll-to-roll.

tradizionali stampanti dotate di cartuccia di inchiostro). Questo permette di depositare il film in precise aree del substrato, oltre che di poter depositare più materiali nel caso in cui il macchinario sia disposto di più “cartucce”.

2.5 Le celle solari organiche

2.5.1 La blend e la base del funzionamento di una cella solare organica

Le celle solari polimeriche possiedono una struttura a “pila”, dove la zona attiva (ossia lo strato organico) che genera eccitoni (cioè *fotogenera*) è compresa tra due elettrodi. Questa regione è data dalla mescolanza di materiali polimerici quali il PCBM e il P3HT, rappresentati nel riquadro in Figura 2.15. La grande mescolanza dei due polimeri è volta al massimizzare l’area di contatto fra i due materiali che, come visto precedentemente, fanno da accettore e donatore per gli elettroni (e, successivamente, da strati atti al trasporto dei due portatori di carica).

Il funzionamento della cella è basato sullo scambio di portatori di carica tra accettore e donatore. Se si immagina che il materiale accettore e il materiale donatore siano rappresentabili col diagramma a bande dei tradizionali materiali inorganici, sarà facile comprendere che, come mostrato Figura 2.16, il processo di generazione di carica si divide in più fasi, tutte descritte nel seguito. Il processo comincia quando della luce incide sul materiale fotosensibile della cella solare. Ciò dà vita ad un eccitone, situato in uno dei due polimeri.

- a) L’eccitone si sposta, per diffusione, all’interno della cella.
- b) Grazie all’influenza del campo elettrico, l’eccitone viene separato, dando vita a polaroni liberi. Nello specifico, la condizione migliore è che l’elettrone passi (se non lo è già) negli orbitali molecolari del polimero accettore, e che la lacuna passi negli orbitali molecolari del polimero donatore.

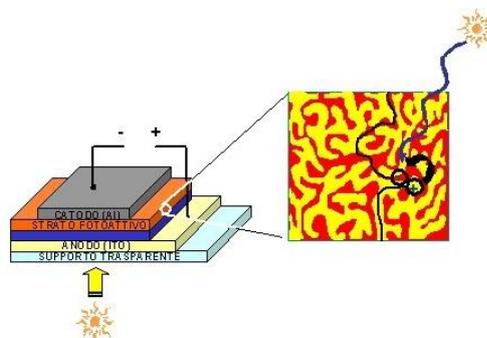


Figura 2.15 Schema di una cella solare polimerica e rappresentazione della zona attiva.

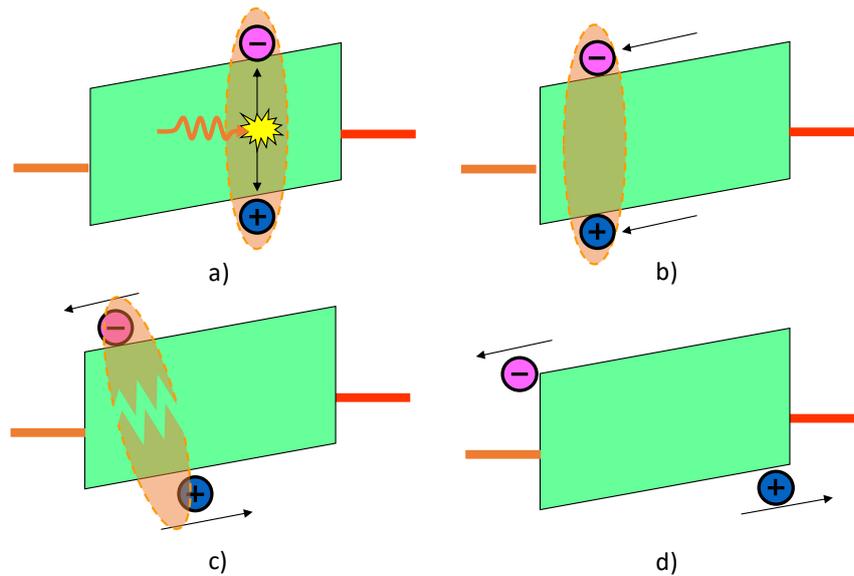


Figura 2.16 Schema della generazione di carica all'interno dello strato attivo della cella solare.

- c) Il campo elettrico esercita la propria influenza su elettrone e lacuna, che vengono condotti verso gli elettrodi. La conduzione è efficace se i portatori risiedono nel polimero più atto a trasportarli. Ecco che la massimizzazione dell'area di contatto tra i due polimeri che costituiscono la blend diventa di fondamentale importanza: più è vasta l'area di contatto, più è facile che gli elettroni e le lacune siano separati.

Il procedimento di separazione della carica è in realtà un po' più complesso, ed è stato spiegato dalle teorie di Braun e Onsager, che sono riportate nel Paragrafo 2.6.2.

Le cariche elettriche che vengono estratte dalla cella solare quando è illuminata forniscono la corrente in luce (o corrente Light), che in questo lavoro viene denominata J_{LIGHT}^5 . Questa corrente è somma di una corrente di buio (o corrente Dark) J_{DARK} , che altro non è che la corrente di conduzione del materiale organico (già descritta nel Paragrafo 2.3.1), e di una fotocorrente J_{PH} , ossia della corrente generata dalle sole cariche fotogenerate. Riassumendo, quindi, la corrente Light è data da $J_{LIGHT} = J_{DARK} + J_{PH}$.

La fotocorrente è, per ovvi motivi, la grandezza più significativa che identifica la cella solare. Essa è stata descritta matematicamente dal modello di Sokel-Hughes, che è riportato nel Paragrafo 2.6.1. Il modello di Braun-Onsager va ad estendere questo modello introducendo il contributo di dinamica degli eccitoni. L'ultimo capitolo del lavoro andrà a presentare un nuovo modello che permette, oltre ad altre cose, di ottenere una caratteristica J-V della fotocorrente.

⁵ La J fa riferimento al fatto che si sta dividendo la corrente erogata per l'area della zona attiva della cella solare.

2.5.2 Diagramma a bande per un materiale organico

Rappresentare alla perfezione la *blend* per mezzo di un diagramma a bande sarebbe del tutto impossibile, data la disposizione aleatoria che acquisiscono i due polimeri (come minimo, se si approssima a zero lo spessore della cella, essa richiederebbe una rappresentazione bidimensionale). È quindi necessario studiare un metodo per la rappresentazione che sia semplice e, possibilmente, simile ai diagrammi a bande utilizzati nella più comune microelettronica indirizzata ai semiconduttori inorganici.

Supponendo che la mescolanza dei due polimeri sia praticamente perfetta, è accettabile pensare che in ogni punto del dispositivo vi sia contatto tra un accettore e un donatore. Questa situazione può essere equivalentemente pensata come se, in ogni punto del film, vi fosse una compresenza di PCBM e P3HT, ossia vi fossero due diagrammi a bande “sovrapposti” come in Figura 2.17a. Questa situazione è dunque estendibile a tutto il film, perché se in ogni punto è presente contatto tra i due polimeri, i portatori potranno spostarsi da un materiale all’altro (posto, ovviamente, che ciò sia permesso in termini energetici).

Ai lati gli elettrodi iniettano portatori nel modo classico: il catodo inietta elettroni all’interno del LUMO del materiale accettore (il PCBM, a cui la sua funzione lavoro è allineata nel miglior modo possibile), mentre l’anodo inietta lacuna nell’HOMO del materiale donatore (il P3HT, anch’esso allineato con la funzione lavoro dell’anodo). Nonostante esista una “sovrapposizione” di bande energetiche all’interno del film, dunque, soltanto due saranno effettivamente occupate da portatori: la banda LUMO energeticamente più alta e la banda HOMO energeticamente più bassa. Questi due livelli energetici saranno quelli che si occuperanno, ovviamente, del trasporto degli elettroni all’interno del film organico e non vi sono altri livelli che intervengono. Per quanto

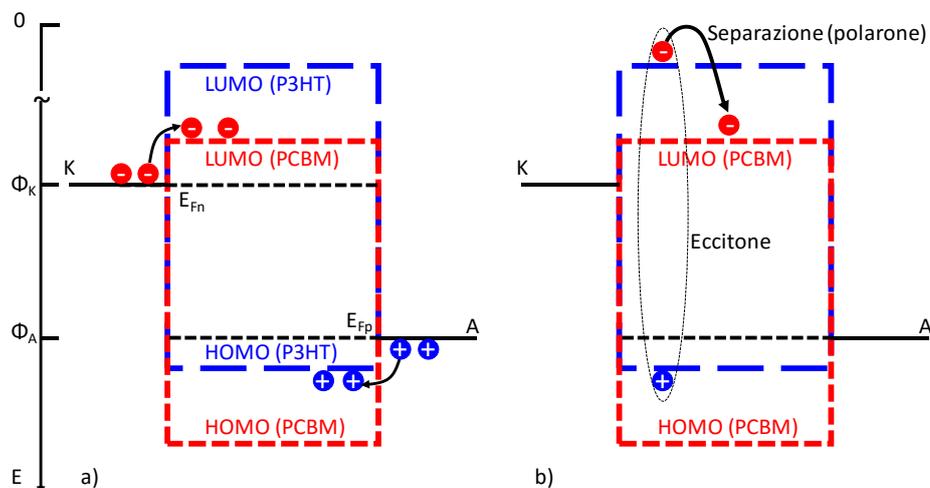


Figura 2.17 Diagramma di una cella solare a giunzione diffusa. a) Trasporto dei portatori all’interno delle rispettive bande. b) Generazione e separazione di un eccitone.

riguarda la conduzione di carica, quindi, la giunzione è a tutti gli effetti costituita da due livelli energetici provenienti da due materiali diversi [Pet07].

Lo stesso vale per la generazione degli eccitoni: quando uno dei due materiali assorbe un fotone, l'eccitone creato dispone l'elettrone sul LUMO del materiale interessato, e la lacuna sull'HOMO. Quando la separazione avviene, uno dei due portatori passa al materiale adiacente per poter essere successivamente trasportato. Tale procedimento è mostrato in Figura 2.17b.

2.5.3 Parametri elettrici caratteristici

Al fine di descrivere una cella solare, si fa riferimento a dei parametri elettrici tipici. Questi parametri sono molto simili a quelli che vengono definiti per le tradizionali celle solari polimeriche al silicio. Nello specifico esse sono:

- Corrente di cortocircuito (I_{sc}): è la corrente erogata dalla cella in condizione di illuminazione quando la tensione applicata ai suoi capi è nulla.
- Tensione di circuito aperto (V_{oc}): è la tensione che si misura ai capi della cella in condizione di illuminazione quando non viene contattata.
- Punto di massima potenza: in ogni istante, la cella eroga una densità di potenza pari a: $P = J \cdot V$. La combinazione di corrente e tensione che fornisce la massima potenza è denominato punto di massima potenza, o P_{MAX} .
- Fill Factor (FF): si tratta del rapporto tra la massima potenza erogabile dalla cella e il prodotto $J_{sc}V_{oc}$: $FF = \frac{P_{MAX}}{V_{oc}J_{sc}}$.
- Efficienza elettrica (η): si tratta del rapporto tra la massima potenza erogabile e la potenza fornita dalla luce solare incidente: $\eta = \frac{P_{MAX}}{P_s} = \frac{V_{oc}J_{sc}FF}{P_s}$. Esistono anche altri metodi di descrivere l'efficienza. Si tratta dell'EQE (efficienza quantica esterna) e dell'IQE (efficienza quantica interna).

Nell'ultima definizione si è fatto uso della grande P_s , che indica la densità di potenza solare incidente sulla cella. Generalmente questa viene misurata in termini di Sun, stando a significare che 1Sun equivale a $100\text{mW}/\text{cm}^2$. Per poter confrontare i parametri di efficienza di più celle solari, è necessario che la potenza incidente sia uguale per tutti i casi. Si assume, per tutte le misure di efficienza standard quindi, di fare riferimento alla potenza di 1Sun alla temperatura di 25°C e con un indice di Air Mass di 1.5^6 .

⁶ Il valore di Air Mass specifica quanto sia l'attenuazione della luce solare introdotta dall'atmosfera. Più la luce solare è inclinata rispetto al terreno, maggiore è l'attenuazione. È possibile calcolare che, se ci si trova sull'equatore, l'indice di Air Mass è unitario. Ai poli, $AM=2$, mentre a 42° di latitudine, $AM=1.5$.

2.6 Stato dell'arte sulle OSC

Al giorno d'oggi, il fotovoltaico organico non ha ancora raggiunto il livello di ottimizzazione di cui gode la tecnologia inorganica. Il problema più pressante riguarda l'affidabilità dei dispositivi, che non beneficiano di un lungo periodo di funzionamento prima di degradare irrimediabilmente. Non sono molti gli studi presenti in letteratura che permettono di rimediare a questo, e la ricerca che si intraprende deve basarsi sulle conoscenze disponibili al fine di integrarle, migliorarle, correggerle e di proporre nuove teorie.

Alcune delle conoscenze relative alla chimica organica e alla microelettronica dei materiali organici sono state riportate nei paragrafi precedenti. In questo paragrafo, invece, verranno riportati gli studi più orientati ai modelli e alla comprensione approfondita del funzionamento della cella solare polimerica. In particolare ci si focalizzerà su tre aree:

- Il modello di Sokel-Hughes, che fornisce un'equazione semplice per il calcolo della fotocorrente erogata dalla cella solare in funzione della tensione applicata.
- Il modello di Braun-Onsager, che chiarisce come si comportino gli eccitoni all'interno della zona attiva e corregge la formula proposta da Sokel-Hughes in relazione alle scoperte fatte.
- Il modello di Limpinsel, ossia un modello più recente che si basa sulle due teorie appena citate, ma che permette di spiegare (anche se soltanto in modo matematico) alcune discrepanze tra il modello teorico e i dati sperimentali che si ottengono misurando la corrente erogata dalla cella solare.

2.6.1 Modello di Sokel-Hughes

L'andamento della fotocorrente in funzione della tensione applicata è descritta dal modello di Sokel-Hughes [Sok82]. In realtà il modello non è stato pensato per spiegare la conduzione di corrente generata in un materiale organico, bensì in un materiale isolante. Essendo, però, gli organici dei materiali quasi isolanti, il modello può essere applicato anche in questo caso. Le celle solari prese in esame in questo lavoro sono costituite da giunzione interdiffusa e sono contattate su due lati opposti tramite elettrodi di funzione lavoro ϕ_K per il catodo e ϕ_A per l'anodo.

Il modello parte dalle considerazioni già esposte nei paragrafi precedenti riguardo la generazione di eccitoni e di portatori liberi. Per semplicità, viene fatta l'ipotesi che, all'interno del film, non vi sia ricombinazione dei portatori una volta generati. Di conseguenza, gli eccitoni generati in seguito all'illuminazione del dispositivo possono essere solamente separati per mezzo del campo elettrico, dando vita a una coppia elettrone-lacuna. La corrente all'interno del film è

data sia da fenomeni di deriva che da fenomeni di diffusione, secondo le seguenti equazioni (riportate sia per gli elettroni che per le lacune):

$$J_p(x) = \mu_p E q p(x) - \mu_p k T \frac{dp}{dx} \quad (2.6)$$

$$J_n(x) = \mu_n E q n(x) + \mu_n k T \frac{dn}{dx} \quad (2.7)$$

Dove p ed n si riferiscono rispettivamente alla concentrazione di lacune ed elettroni. J indica la densità di corrente complessiva, μ indica la mobilità del portatore, E è il campo elettrico all'interno della zona attiva (supposto costante), q è la carica elementare dell'elettrone e k è la costante di Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$).

Derivando la (2.6) e la (2.7), si ottiene:

$$\frac{dJ_p}{dx} = \mu_p E q \frac{dp}{dx} - \mu_p k T \frac{d^2 p}{dx^2} = G \quad (2.8)$$

$$\frac{dJ_n}{dx} = \mu_n E q \frac{dn}{dx} + \mu_n k T \frac{d^2 n}{dx^2} = -G \quad (2.9)$$

In cui G è il tasso di generazione di coppie elettrone-lacuna liberi dovuto all'illuminazione.

Le equazioni (2.8) e (2.9) possono essere risolte prendendo come condizione al contorno le concentrazioni di portatori agli estremi del film, cioè ponendo che $p(0)=n(0)=p(L)=n(L)=0$, con L la lunghezza del film (l'ipotesi è ragionevole grazie alla natura isolante del materiale polimerico). Le soluzioni sono:

$$n(x) = \frac{GL}{\mu_n E} \left[\frac{e^{-\frac{qEx}{kT}} - 1}{e^{-\frac{qEL}{kT}} - 1} - \frac{x}{L} \right] \quad (2.10)$$

$$p(x) = \frac{GL}{\mu_p E} \left[-\frac{e^{\frac{qEx}{kT}} - 1}{e^{\frac{qEL}{kT}} - 1} + \frac{x}{L} \right] \quad (2.11)$$

Sostituendo le ultime due equazioni nelle equazioni che descrivono correnti di diffusione e di deriva è possibile ricavare il valore di corrente per gli elettroni e per le lacune in funzione della posizione all'interno del film. In ciascun punto il valore totale di corrente sarà dato dalla somma dei contributi di lacune e di elettroni. Poiché la corrente totale attraverso il film deve essere costante, è possibile calcolarla in un punto arbitrario, ad esempio in $x=0$. In questo modo si ha:

$$J = J_n(0) + J_p(0) = q\mu_p E p(0) - \mu_p k T p'(0) + q\mu_n E n(0) + \mu_n k T n'(0)$$

Date le condizioni al contorno prima citate, $p(0)=n(0)$ e di conseguenza la precedente equazione si riduce a:

$$J = -\mu_p kT p'(0) + \mu_n kT n'(0)$$

Dove:

$$n'(0) = -\frac{qGL}{\mu_n kT} \frac{1}{e^{-\frac{qEL}{kT}} - 1} - \frac{G}{\mu_n E}$$

$$p'(0) = -\frac{qGL}{\mu_p kT} \frac{1}{e^{\frac{qEL}{kT}} - 1} + \frac{G}{\mu_p E}$$

Quindi il valore della corrente è:

$$J = qGL \left[-\frac{2kT}{qEL} + \frac{e^{\frac{qEL}{kT}} + 1}{e^{\frac{qEL}{kT}} - 1} \right] \quad (2.12)$$

Da qui è possibile arrivare ad un'espressione più compatta sfruttando il fatto che la cotangente iperbolica è esprimibile per mezzo di esponenziali: $\coth(x) = \frac{1+e^{-2x}}{1-e^{-2x}}$. Di conseguenza la (2.12) diventa:

$$J = qGL \left[-\frac{2kT}{qEL} + \coth\left(\frac{qEL}{2kT}\right) \right]$$

Il campo elettrico E all'interno del film è supposto costante e, se moltiplicato per lo spessore del film, corrisponde alla caduta di tensione applicata: $E \cdot L = V - V_{BI}$, dove V_{BI} è la differenza fra le funzioni lavoro degli elettrodi. Quindi, infine:

$$J = qGL \left[\coth\left(\frac{V - V_{BI}}{2V_T}\right) - \frac{2V_T}{V - V_{BI}} \right] \quad (2.13)$$

Con $V_T=25\text{mV}$ (potenziale termico a temperatura ambiente).

La trattazione è stata effettuata nel caso ideale in cui la caduta di tensione all'interno del film si annulli nel caso in cui $V=V_{BI}$. Come si vedrà più avanti, questo caso è piuttosto irrealistico e dovrà essere modificato a causa della presenza di accumulo di carica all'interfaccia tra materiale organico ed elettrodi.

2.6.2 La teoria di Braun-Onsager

Come si è detto all'inizio del paragrafo 2.6.1, il modello di Sokel-Hughes ideale tiene conto di un tasso di generazione G indipendente sia dalla posizione sia dal campo elettrico. In un

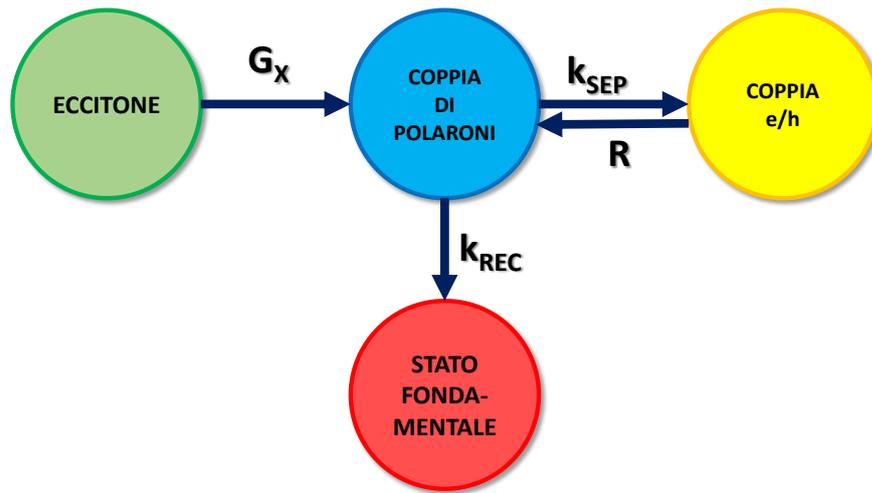


Figura 2.18 Diagramma della cinetica degli eccitoni fotogenerati all'interno del film.

materiale organico la formazione di coppie elettrone-lacuna passa attraverso uno stadio intermedio, che è la formazione e la separazione di un eccitone, che è un fenomeno dipendente dal campo elettrico. La separazione dell'eccitone viene descritta dal modello di Braun-Onsager, definendo un valore P_{SEP} , dipendente dal campo elettrico, che indica quale sia la probabilità di separazione di una coppia di polaroni (e quindi di creazione di una coppia elettrone-lacuna).

Il modello nasce in seguito agli studi di Braun del 1984 [Bra84], che vanno ad estendere quanto scoperto sul trasporto di carica fotogenerata da Onsager nel 1938 [Ons38]. La necessità di un tale studio si avvertì quando si cominciò ad applicare la teoria al caso della fotogenerazione nei solidi composti da una mescolanza di materiali accettori e donatori.

Quando viene generato un eccitone in prossimità dell'interfaccia tra molecola di tipo accettore e di tipo donatore, esso può essere interessato a parziale separazione del proprio elettrone e dalla propria lacuna grazie all'effetto del campo elettrico (si veda il Paragrafo 2.3.2). A questo punto, anche se l'eccitone risulta spazialmente "separato" in due molecole diverse (polaroni), quello che si ottiene è uno stato ancora legato, ossia una coppia polaronica legata. La coppia di polaroni può andare incontro a due diversi destini: o si separa, (se i polaroni si allontanano al punto di non sentire più l'attrazione elettrostatica), oppure si ricombina, tornando allo stato fondamentale. Importante è il fatto che Braun, diversamente dalla teoria di Onsager, introdusse l'idea che i portatori, una volta separati, potessero tornare in forma di polaroni, dando vita alla cinetica illustrata in Figura 2.18. Le velocità con cui avvengono le varie transizioni sono riportate nel grafico ed elencate nel seguito:

- G_x indica il passaggio dallo stato di eccitone allo stato di polaroni. Si tratta di un termine che dipende dalla velocità di dissociazione k_D e dalla concentrazione di

eccitoni nel film, e si misura in $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Il parametro k_D , a sua volta, è legato alla capacità della molecola in cui è localizzato l'eccitone di trasferire una carica alla molecola vicina.

- k_{SEP} indica la velocità di separazione dei polaroni. Si misura in s^{-1} ed è l'inverso del tempo di vita di un polarone. Di fondamentale importanza per l'analisi è che questo parametro dipende dal campo elettrico, e verrà analizzato ampiamente nel seguito.
- k_{REC} indica la frequenza con cui i polaroni si ricombinano per tornare allo stato fondamentale (non eccitato). Anche questo parametro è misurato in s^{-1} .
- R rappresenta invece la velocità con cui una coppia elettrone lacuna libera riesce a tornare in forma di coppia polaronica. Ciò, secondo l'analisi compiuta da Langevin, può accadere quando un elettrone o una lacuna entra nel raggio d'azione del corrispondente portatore. Chiaramente la ricombinazione è favorita se la concentrazione è alta: $R = \gamma np$, dove γ è il coefficiente di ricombinazione di Langevin. R si misura in $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

Nel seguito ci si focalizzerà sul rapporto esistente tra la dissociazione dei polaroni e la ricombinazione delle coppie elettrone/lacuna create. Di conseguenza sarà importante analizzare i valori di ricombinazione R e di separazione k_{SEP} .

La ricombinazione R , come si accennava in precedenza, è fornita dai calcoli di Langevin. La velocità del processo di ricombinazione dipende dalla concentrazione di elettroni e lacune, così che $R = n p \gamma$, con $\gamma = \frac{\langle \mu \rangle q}{\epsilon_0 \epsilon}$. $\langle \mu \rangle$ sta a indicare il valore medio di mobilità, ottenuto contando sia il contributo degli elettroni che quello delle lacune.

Per quanto riguarda la costante di separazione k_{SEP} , invece, è già stato detto che, come è logico aspettarsi, dipende dal campo elettrico. Nello specifico, essa è calcolabile come prodotto di due funzioni:

$$k_{SEP}(E) = k_{SEP0} \cdot B(E) \quad (2.14)$$

Analisi precedenti formulazione del modello proposto da Braun hanno dimostrato che il rapporto tra il valore k_{SEP0} e il rate di ricombinazione di Langevin è dato da:

$$\frac{k_{SEP0}}{\gamma} = \frac{3}{4\pi a^3} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2.15)$$

La costante a indica la distanza che intercorre tra due molecole adiacenti all'interno del materiale. In tutta questa analisi, il valore è stato fissato a 1nm sulla base di lavori precedenti

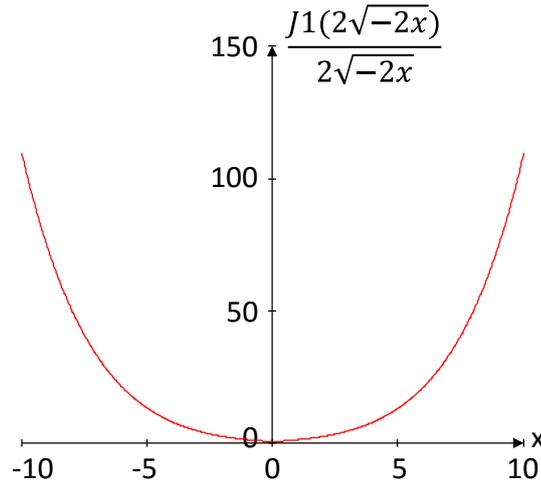


Figura 2.19 Rappresentazione della funzione $B(x)$ normalizzata per il valore del suo argomento.

trovati in letteratura. ΔE è l'energia di legame degli eccitoni e indica la quantità di energia necessaria all'eccitone per promuovere l'elettrone in banda di trasporto. La sua espressione analitica è:

$$\Delta E = \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 a}$$

Dall'equazione (2.15) è facile ricavare che:

$$k_{SEPO} = \frac{\langle\mu\rangle q}{\epsilon_0\epsilon} \frac{3}{4\pi a^3} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2.16)$$

La funzione $B(E)$ che compare nell'equazione (2.14) esprime la dipendenza dal campo elettrico del rate di separazione dei polaroni. La funzione in questione è legata alla funzione di Bessel di primo ordine J_1 tramite la seguente relazione:

$$B(E) = \frac{J_1(2\sqrt{-2|b|})}{2\sqrt{-2|b|}} \quad (2.17)$$

Il parametro b fornisce la dipendenza lineare dal campo elettrico che si trova all'interno del film. Esso, infatti, vale:

$$b = \frac{q^3 E}{8\pi\epsilon\epsilon_0 k^2 T^2} = \frac{qE}{8\pi\epsilon\epsilon_0 V_T^2} \quad (2.18)$$

L'andamento di questa funzione è rappresentato in Figura 2.19 per un generico argomento x . Come si può vedere, la funzione di Bessel, normalizzata per il valore del suo

argomento, assume il valore minimo quando $x=0$. Nel caso in questione, dunque, il tasso di dissociazione è minimo corrispondentemente al campo nullo.

L'equazione (2.17) è semplificabile tramite serie di Taylor, e può essere approssimata al seguente polinomio:

$$B(E) = 1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \dots \quad (2.19)$$

Ciò tornerà utile in analisi successive.

$$k_{SEP} \cong \frac{\langle \mu \rangle q}{\epsilon_0 \epsilon} \frac{3}{4\pi a^3} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \left(1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \dots \right) \quad (2.20)$$

La probabilità di separazione è espressa nel complesso dall'equazione (2.20). Come si può vedere, essa dipende dal campo elettrico grazie al legame esibito da k_{SEP} . Poiché k_{SEP} è una funzione pari, inoltre, anche la probabilità di dissociazione esibisce simmetria rispetto all'asse y . Ciò suggerisce, come è forse ovvio, che il verso del campo elettrico non è importante ai fini della separazione dei polaroni: ciò che conta è la sua intensità.

A regime, quando la cella è illuminata, il numero di polaroni generati grazie al processo di separazione degli eccitoni e di ricombinazione delle coppie elettrone lacuna deve essere uguale al numero di coppie elettrone/lacuna separate e al numero di polaroni che si ricombinano tornando allo stato fondamentale. In altre parole, chiamando X la concentrazione dei polaroni presenti all'interno del film, ciò si traduce nella seguente equazione:

$$G_X + R = (k_{SEP} + k_{REC})X$$

Da cui:

$$X = \frac{G_X + R}{k_{SEP} + k_{REC}} \quad (2.21)$$

Allo stesso modo, il tasso di generazione di coppie elettrone/lacune liberi è dato da:

$$G_{np} = k_{SEP}X \quad (2.22)$$

Sostituendo la (2.20) nella (2.22) si ottiene che la generazione di coppie elettrone/lacuna è espressa da:

$$G_{np} = \frac{k_{SEP}}{k_{SEP} + k_{REC}} (G_X + R) \quad (2.23)$$

Dove il prefattore moltiplicativo è la probabilità di separazione:

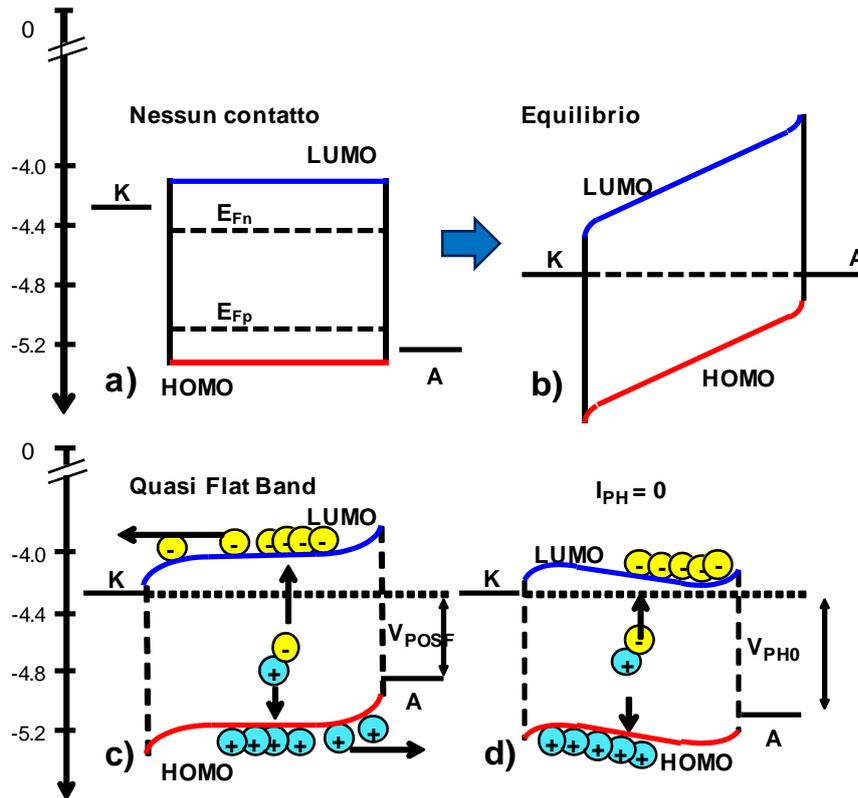


Figura 2.20 Diagrammi a bande della cella solare in quattro differenti condizioni. a) Situazione di nessun contatto. Illustra la disposizione dei livelli energetici all'interno della cella. b) Situazione di equilibrio instaurata al momento del contatto e con tensione applicata pari a 0V. c) Situazione in cui si è applicata la tensione tale che le bande nel bulk sono appiattite (campo nullo, tensione costante). d) Situazione di fotocorrente nulla. È stata applicata una tensione tale per cui la fotocorrente è stata annullata.

$$P(E) = \frac{k_{SEP}(E)}{k_{REC} + k_{SEP}(E)} \quad (2.24)$$

Il termine G_{np} , invece, indica il tasso di generazione dei portatori, ed è lo stesso termine che compare nell'equazione di Sokel-Hughes (2.12) se si impone ricombinazione nulla ($R=0$, cioè non esiste ricombinazione bimolecolare di Langevin).

La formula (2.13), quindi, viene corretta fornendo il seguente risultato [Alt11]:

$$J = qG_X P_{SEP}(E)L \left[\coth\left(\frac{V - V_{BI}}{2V_T}\right) - \frac{2V_T}{V - V_{BI}} \right] \quad (2.25)$$

2.6.3 Piegamenti delle bande della cella polimerica

Per comprendere le successive considerazioni, è necessario analizzare il diagramma a bande associato alla cella (riportato in Figura 2.20), ricavabile tramite la risoluzione delle equazioni che governano campo elettrico e potenziale. Come si nota immediatamente, le bande presentano un piegamento in prossimità dei contatti. Tali piegamenti sono dovuti ad un accumulo di carica dovuto alla differenza energetica tra il livello di Fermi del film e la funzione lavoro dell'elettrodo

adiacente. I livelli energetici nelle regioni più interne del film, invece, seguono un andamento all'incirca lineare, la cui inclinazione cambia al variare della tensione applicata al dispositivo come in un diodo PIN [Mul03]

Inizialmente la cella si porta all'equilibrio, esattamente come avverrebbe per una normale giunzione PN. Compaiono inoltre gli addensamenti di carica in prossimità degli elettrodi, provocando il piegamento dei livelli energetici osservabile in Figura 2.20b. Tale piegamento favorisce chiaramente l'estrazione degli elettroni fotogenerati da parte del catodo, quello delle lacune da parte dell'anodo.

Se la tensione che viene fornita è inversa, il piegamento delle bande viene accentuato nello stesso verso che compare all'equilibrio. Questo fatto giustifica la comparsa di una corrente praticamente costante quando la cella viene polarizzata in tensione inversa. Convenzionando da utilizzatore, la fotocorrente risulta negativa.

Viceversa, se la tensione applicata al dispositivo è diretta, il piegamento viene ridotto e si tende alla situazione della Figura 2.20c e Figura 2.20d. Rispettivamente, la prima corrisponde ad una situazione in cui la tensione data esternamente è in grado di portare il livello energetico del bulk ad una condizione quasi piatta (o *quasi flat band*, *QFB*). La seconda, invece, corrisponde ad una tensione applicata tale da annullare la fotocorrente. Maggiori spiegazioni riguardo queste ultime due situazioni verranno fornite nel Paragrafo 2.6.4.

2.6.4 Modello di Limpinsel

Secondo gli studi di Limpinsel et al. [Lim10] e Ooi et al. [Ooi08a] [Ooi08b] sulla fotocorrente prodotta da una cella solare polimerica⁷, il modello di Sokel-Hughes, già corretto grazie alle osservazioni di Braun, deve subire delle ulteriori modifiche. Le principali osservazioni fatte sono quattro:

- La discrepanza principale tra il modello ideale e le evidenze sperimentali sulle celle polimeriche a giunzione interdiffusa sta nel fatto che, quando la tensione eguaglia la differenza tra le funzioni lavoro degli elettrodi (V_{BI}), la fotocorrente non si annulla. Per giungere alla tensione di annullamento della fotocorrente è necessario spostarsi ad un valore inferiore detto V_{PH0} .

⁷ Limpinsel et al. hanno validato le loro osservazioni su una cella solare polimerica a giunzione interdiffusa i cui polimeri costituenti erano P3HT e PCBM, ossia una cella uguale per composizione a quelle usate per i risultati presentati in questo lavoro.

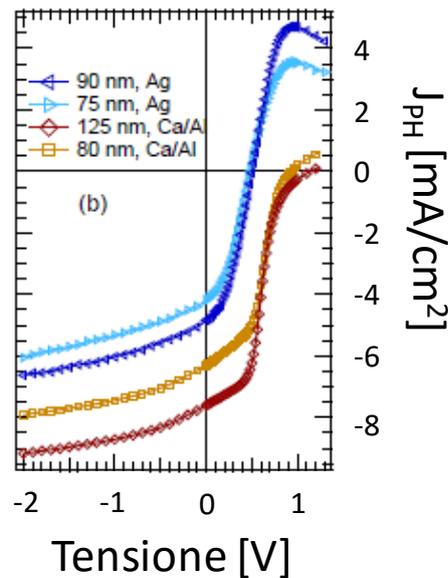


Figura 2.21 Curve di fotocorrente associate a diversi tipi di elettrodi. Modificando gli elettrodi la fotocorrente viene soltanto traslata verticalmente, modificando il valore di J_{DIFF} .

- Sulla caratteristica J-V della fotocorrente è possibile individuare una tensione V_{POS} in cui la curva presenta un punto di simmetria⁸. Nella formulazione originale del modello di Sokel-Huges il punto di simmetria coincide sia con il flesso della fotocorrente sia con il punto di zero della fotocorrente (V_{BI}). Gli studi di Limpinsel mostrano che il punto di simmetria non coincide né con V_{BI} (come sarebbe previsto dal modello di Sokel-Huges) né con V_{PHO} .
- La fotocorrente sembra essere composta da due contributi: il primo coincide con una funzione dipendente dalla tensione, e segue il modello di Sokel-Huges analizzato in precedenza.
- Il secondo è un valore di corrente costante (J_{OFFSET}), che ha l'effetto di traslare rigidamente la caratteristica della corrente a valori più alti.

La tensione a cui si osserva il punto di simmetria è associata al punto in cui i livelli energetici sono in condizione di bande piatte nelle zone più profonde della regione attiva (condizione di Quasi-Flat band, o QFB). Gli unici piegamenti presenti sono quelli dovuti all'accumulo di carica nei pressi degli elettrodi. Ciò è giustificato, appunto, dalla simmetria della curva: idealmente, se viene fornita una tensione leggermente superiore o leggermente inferiore

⁸ In realtà la curva calcolata con procedure sperimentali difficilmente risulta perfettamente simmetrica. Per questo motivo gli autori hanno scelto un valore di tensione che rappresentasse il punto rispetto cui si avesse la miglior simmetria (di qui il nome Point of Optimal Symmetry).

a V_{POS} , la corrente fotogenerata dovrebbe comportarsi in maniera “simmetrica” (ossia seguire lo stesso andamento).

Per comprendere intuitivamente l’origine di J_{OFFSET} , è sufficiente guardare la Figura 2.20c. Tale situazione, corrispondente all’applicazione di una tensione di polarizzazione molto inferiore al valore V_{BI} stimato, mostra un contributo di corrente riconducibile a fenomeni di diffusione. Le regioni di interfaccia, infatti, sono caratterizzate da un valore di campo elettrico abbastanza intenso da separare i polaroni generati in prossimità dell’elettrodo (con probabilità P_{SEP}). L’estrazione in questa regione dà vita ad una minor concentrazione di carica e, com’è noto, ciò si traduce nella comparsa di corrente di diffusione J_{DIFF} che, in condizione QFB, coincide col valore di fotocorrente $J_{PH}(V_{POS})$ estratta. Da ciò deriva anche che la tensione V_{POS} debba risultare inferiore a V_{BI} : se così non fosse, infatti, non si vedrebbe il piegamento delle bande in vicinanza degli elettrodi.

Questo risultato è ulteriormente confermato dalle evidenze sperimentali riportate dagli stessi autori. Secondo le loro misurazioni, infatti, il cambiamento dello spessore di materiale usato per costruire elettrodi, o la radicale sostituzione dei materiali stessi comporta una traslazione verticale della caratteristica della fotocorrente. (Figura 2.21). Questo comportamento è stato ricondotto alla modifica del piegamento delle barriere nelle regioni di interfaccia [Lim10].

La presenza della corrente di diffusione e l’interpretazione di V_{POS} come punto di simmetria ottimale, quindi, vanno a modificare nel seguente modo l’equazione che descrive la fotocorrente erogata dalla cella solare polimerica:

$$J = qG_X P_{SEP}(E)L \left[\coth\left(\frac{V - V_{POS}}{2V_T}\right) - \frac{2V_T}{V - V_{POS}} \right] + J_{DIFF} \quad (2.26)$$

Avvicinandosi alla tensione V_{POS} si osserva che la fotocorrente diminuisce in modulo. Ciò è corretto poiché le cariche estratte sono in numero sempre minore: più la tensione è prossima a V_{POS} , più viene a mancare il contributo di deriva della corrente impresso dal piegamento delle bande nel bulk (cioè dalla presenza di campo elettrico che spinga gli elettroni verso il catodo e le lacune verso l’anodo).

Se si immagina di fornire tensione $V > V_{POS}$ al dispositivo, i livelli energetici si piegano inversamente rispetto a quanto succedeva in condizione di tensione inversa. Ora il campo elettrico all’interno del bulk è orientato nel verso opposto, e gli elettroni e le lacune che vengono separate nel bulk sono condotte rispettivamente verso l’anodo e verso il catodo, dando un contributo positivo alla fotocorrente (che, nella convenzione degli utilizzatori, è polarizzata in tensione inversa è supposta negativa).

La fotocorrente continua a ridursi in valore assoluto. Questa volta, però, la causa è da attribuirsi alla comparsa di una corrente di deriva che spinge le cariche nel verso opposto rispetto al contributo di diffusione. Per $V \geq V_{POS}$, quindi, si osserva un'inversione di campo elettrico che, secondo quanto riportato da Limpinsel et al., si traduce nella comparsa di un punto di simmetria, coincidente col punto di flesso della caratteristica⁹.

La fotocorrente diventa nulla quando la tensione applicata uguaglia il valore V_{PH0} . Il modello di Sokel-Hughes-Braun prevede che questa tensione coincida con la differenza di tensione tra le funzioni lavoro degli elettrodi (V_{BI}). Ammettendo la presenza dei piegamenti alle interfacce, tuttavia, ciò risulta scorretto. La tensione necessaria ad annullare la fotocorrente, infatti, è tale che i picchi delle barriere ai contatti siano situati all'incirca alla stessa altezza (Figura 2.20d). La tensione in oggetto, V_{PH0} , è ben diversa da V_{BI} . Per raggiungere la condizione di "allineamento dei picchi", infatti, è necessario sottrarre alla tensione V_{POS} un valore inferiore alla somma dei piegamenti delle barriere. Questo valore, in base ai ragionamenti appena esposti, può essere calcolato con la seguente formula:

$$\Phi_B = V_{PH0} - V_{POS} \quad (2.27)$$

Per finire, dal valore V_{POS} , almeno idealmente, è possibile giungere al valore V_{BI} sommando il piegamento totale delle barriere alle interfacce con gli elettrodi.

⁹ Un'operazione simile era stata fatta da Ooi et al.

Capitolo 3 Analisi delle celle singole

3.1 Introduzione

L'analisi dei moduli da 16 celle solari disposte in serie (d'ora in poi MOSC, Module Organic Solar Cell), di cui si parlerà più ampiamente nel prossimo capitolo, richiede un'analisi approfondita di ogni singola cella componente il dispositivo. Idealmente, per un'analisi accurata e una spiegazione di tutti i fenomeni che intervengono al suo interno, sarebbe necessario avere accesso a tutti i contatti tra una cella e la successiva. In questo modo sarebbe possibile caratterizzare completamente il dispositivo, potendo tenere conto di un grandissimo numero di problematiche che sono state riscontrate nelle misure, e che verranno riprese più avanti.

Questo procedimento risulta estremamente complesso. In primo luogo, infatti, non vi è la possibilità di raggiungere in maniera semplice i contatti tra le celle all'interno del dispositivo: ciò ne prevedrebbe la rottura del rivestimento, al fine di permettere l'inserimento di contatti mediante micropunta. Tale procedimento potrebbe facilmente andare a intaccare il corretto funzionamento del dispositivo, rendendo così inutili le successive misure.

Un buon compromesso nello studio delle celle modulo è stato dunque quello di analizzare innanzitutto delle celle singole realizzate con gli stessi materiali. Come si vedrà nel paragrafo 3.2, una singola cella presenta alcune differenze geometriche rispetto alle celle che compongono i moduli. Questo, tuttavia, non è di ostacolo nell'analisi dei fenomeni che intervengono all'interno della cella, che sono più strettamente dipendenti dai materiali che la compongono.



Figura 3.1 Fotografia della cella singola. Si possono vedere i contatti (*front*) e la *blend*.

3.2 Struttura di una cella singola

La cella singola, una cui immagine si può vedere in Figura 3.1, ha forma quadrata con area quadrata di 1cm^2 di lato. L'incapsulamento della cella è realizzato in vetro, il che rende il dispositivo rigido e non pieghevole.

La *blend*, che è composta dalla miscela di P3HT e PCBM, è spessa 315 nm e si trova compresa tra i due elettrodi. La forma dei contatti è tale da ricoprire quasi tutta l'area della *blend*. In questo modo la separazione degli eccitoni, prodotti all'interno della *blend* in

condizioni operative, è facilitata.

Il primo elettrodo, il *front electrode* (che funge da catodo), ossia l'elettrodo che viene esposto direttamente alla luce, è composto da una griglia di argento, da PEDOT:PSS e da ossido di zinco. Il *back electrode* (anodo), invece, è composto da un materiale conduttore di lacune realizzato ancora una volta in PEDOT:PSS e, ancora una volta, da una griglia di argento.

I dispositivi sono stati fabbricati dall'Energy Department della Technical University of Denmark per mezzo di slot die coating e stampa flessografica (descritti nel Paragrafo 2.4.3) [Dam15].

3.3 Caratteristiche ed estrazione dei parametri

3.3.1 Estrazione di mobilità secondo il modello SCL

Uno dei parametri chiave per lo sviluppo di questo lavoro è la fotocorrente, ricavabile dalla sottrazione dalla caratteristica I-V registrata in Light della caratteristica I-V registrata in Dark. Nella maggioranza dei casi, il valore di corrente sarà normalizzato per il valore dell'area della *blend*, fornendo così il valore di densità di corrente:

$$J_{PH} = \frac{I_{Light} - I_{Dark}}{A} \quad (3.1)$$

Supponendo che la modalità di conduzione della corrente sia SCL (Space Charge Limited), dalla conoscenza della corrente Dark è possibile valutare una stima della mobilità. Se la conduzione in un materiale è completamente SCL, infatti:

$$J_{Dark} = \frac{9}{8} \mu \epsilon \frac{(V - V_{ON})^2}{L^3} \quad (3.2)$$

Dove μ indica la mobilità, ϵ indica la costante dielettrica relativa al mezzo (più specificatamente, $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$, dove comunemente $\epsilon_r = 3$ per i materiali organici e, di conseguenza, $\epsilon = 2.65 \cdot 10^{-13} \text{F/cm}$), V è la tensione applicata, V_{ON} è la tensione di accensione (idealmente uguale al potenziale di Built-In V_{BI}). L è invece lo spessore del film.

Secondo il modello SCL ideale, la mobilità μ è riferita al caso in cui la conduzione avvenga mediante un solo portatore. Nei casi in questione è possibile validare questa ipotesi dicendo che la mobilità degli elettroni è molto più bassa di quella delle lacune, a causa della struttura chimica del PCBM. Di conseguenza la conduzione è limitata da questo tipo di cariche e μ è la mobilità degli elettroni.

Supponendo che la densità di corrente in dark sia descritta dalla (3.2), la valutazione della mobilità può essere effettuata osservando il grafico ottenuto estraendo la radice della densità di corrente ($\sqrt{J} - V$). Nel caso di perfetta conduzione SCL, il grafico risultante dovrebbe essere una retta la cui pendenza indica il valore di μ . Valutare operativamente questa grandezza potrebbe essere non semplice, in quanto occorre valutare, per ogni misura effettuata, lo stesso intervallo su cui misurare la pendenza.

$$\sqrt{J_{Dark}} = \sqrt{\frac{9}{8L^3} \mu \epsilon \cdot (V - V_{ON})} = m(V - V_{ON}) \quad (3.3)$$

Da cui:

$$\mu = \frac{8L^3}{9\epsilon} m^2 \quad (3.4)$$

Questo procedimento, tuttavia, non è una pratica ottimale a causa dell'intrinseca diversità tra i campioni misurati: basti pensare, ad esempio, al fatto che ogni cella possiede una tensione di accensione diversa dalle altre. È stato allora deciso di valutare la mobilità sfruttando la derivata del valore di \sqrt{J} e quindi il grafico ottenuto dalla caratteristica $\frac{\partial \sqrt{J}}{\partial V} - V$. Il massimo della derivata rappresenta il valore di maggior pendenza della caratteristica ($\sqrt{J} - V$) e la valutazione della mobilità porta ad una stima del massimo valore del parametro. Nonostante ciò, il calcolo viene uniformato a tutti i campioni, consentendo così un confronto sensato.

3.3.2 Estrazione della tensione di accensione di J_{DARK}

La tensione di accensione V_{ON} , per un diodo, corrisponde al valore di tensione oltre cui il diodo comincia a condurre. Nel caso presente, la corrente in condizioni di buio non segue un andamento esponenziale come nei diodi, bensì parabolico. Essa, tuttavia, segue lo stesso comportamento: comincia a crescere soltanto oltre un certo valore ed il suo andamento è individuato dall'equazione (3.2). Come si può vedere dai grafici in Figura 3.7, nelle celle solari oggetto di questo lavoro, per basse tensioni la corrente non segue il modello SCL, e ciò rende difficile la stima della tensione V_{ON} . Se, infatti, la conduzione fosse interamente SCL, per tutte le tensioni, ci si ritroverebbe nella situazione di Figura 3.2, in cui la corrente segue un andamento perfettamente parabolico e il vertice poggia sull'asse delle ascisse (V_{ON}). La radice della corrente è una retta e il punto di intersezione con l'asse x va a indicare lo stesso punto.

Per applicare il procedimento sopra illustrato alle celle solari in oggetto, il procedimento usato è leggermente più articolato a causa della variabilità che interessa le caratteristiche J-V ottenute in seguito alle misurazioni.

Il modo più semplice per determinare V_{ON} in condizioni reali sarebbe quello di posizionarsi su un certo intervallo di valori (in cui la radice ha un comportamento lineare) e calcolare l'equazione di una retta interpolatrice. L'intersezione di tale retta con l'asse delle ascisse fornirebbe il valore V_{ON} . Nel caso reale, ciò può essere difficile a causa di fenomeni parassiti: ad esempio, la corrente può essere alterata dalla presenza di cammini resistivi parassiti (shunt) o da resistenza serie dei contatti. Inoltre selezionare un intervallo di valori per ogni misura può essere complicato, e necessiterebbe quantomeno di una metodologia per l'individuazione di intervalli sempre omogenei. Per questi motivi la misura che si effettuerebbe con tale procedura sarebbe

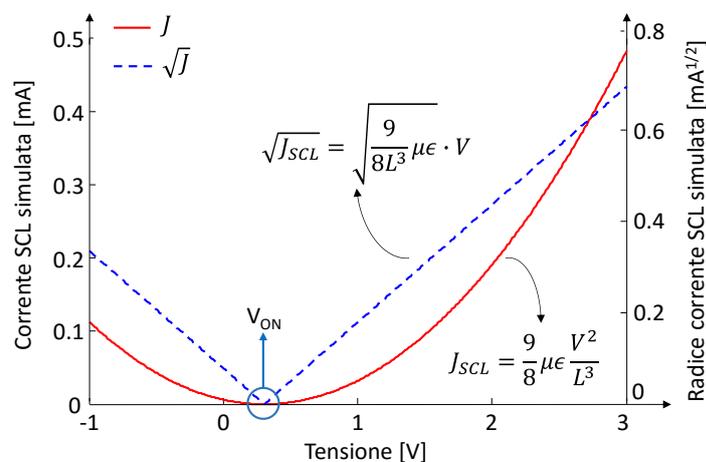


Figura 3.2 Simulazione del valore di corrente dark idealmente SCL (linea continua) e radice (linea tratteggiata). Si può vedere come l'intersezione sull'asse x della radice contraddistingua la tensione di accensione V_{ON} .

affetta da errori troppo grandi, causati da vari fattori. Al fine di compiere una stima adeguata, quindi, si utilizza il picco della derivata di J_{DARK} come pendenza della retta di regressione prima citata. Il valore ottenuto fornisce una sovrastima di V_{ON} , ma la procedura di misura è la stessa per tutti i dispositivi e gli stress, che divengono quindi confrontabili.

3.3.3 Correzione con la resistenza serie

In molti casi, in questo lavoro è stato necessario o sarà necessario includere il contributo di una resistenza serie derivante dai contatti degli strati non attivi. Il modo più semplice per fare ciò è stato quello di andare ad agire sulla tensione rispetto alla quale si va a tracciare il grafico della corrente J . Nello specifico, invece di usare come variabile indipendente il normale valore di tensione V , si è fatto uso del valore $V - R_S J$, con R_S un valore di resistenza fissato¹⁰.

In alcuni casi il valore di resistenza serie è stato ricavato sfruttando tecniche di spettroscopia d'impedenza. In particolare, sfruttando il diagramma del modello proposto in Figura 3.3, si può facilmente notare che, se la cella è sottoposta a tensione e corrente ad alta frequenza, il contributo dei condensatori sparisce e l'impedenza equivalente è data dalla resistenza R_S posta in serie alla cella.

Il procedimento appena descritto è valido solamente nel caso in cui si prenda in considerazione una misura diretta effettuata in condizioni di luce o di buio. Nel caso della fotocorrente non è possibile applicare lo stesso procedimento poiché essa è una grandezza derivata, che dipende sia dalla corrente erogata in condizioni di luce che dalla corrente erogata in condizioni di buio. Per poter tracciare il grafico della fotocorrente corretta è dunque necessario sottrarre la corrente J_{LIGHT} corretta e la corrente J_{DARK} corretta. A tal fine è necessario dapprima correggere le due tensioni corrispondenti secondo il procedimento descritto in precedenza:

$$V_{DARK} = V - R \cdot I_{DARK} \quad (3.5)$$

$$V_{LIGHT} = V - R \cdot I_{LIGHT} \quad (3.6)$$

¹⁰ Si suppone che il valore di resistenza serie R_S non cambi in condizioni di illuminazione o di buio.

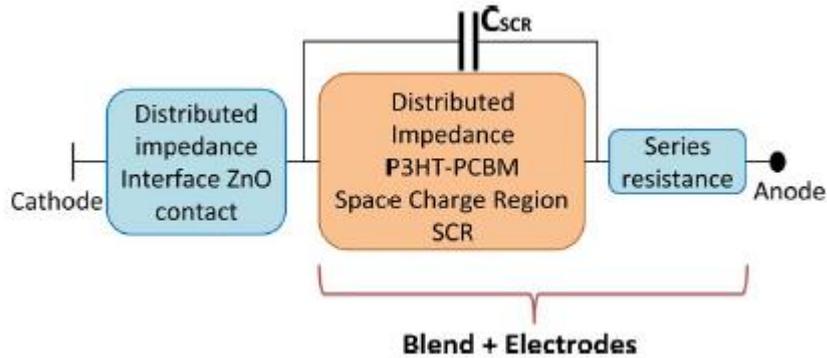


Figura 3.3 Rappresentazione del modello di impedenza della cella. Si vede la presenza di un blocco che tiene conto della resistenza posta in serie a tutta la cella.

Dove V_{DARK} e V_{LIGHT} corrispondono rispettivamente alle tensioni corrette con la resistenza serie nei due casi di illuminazione, e V corrisponde ai valori di tensione usati per effettuare le misure.

Il modo migliore più semplice per procedere è ora quello di interpolare la corrente J_{DARK} e J_{LIGHT} , in funzione del nuovo valore di tensione V_{DARK} e V_{LIGHT} , su ciascun punto V . In tal modo ciò che risulta sono i valori di corrente Dark e Light corrispondentemente ai normali valori di tensione. A questo punto la correzione può avvenire sui valori di fotocorrente esattamente nel modo descritto a inizio paragrafo.

3.4 Descrizione degli stress effettuati

In condizioni operative realistiche, il MOSC può incorrere in situazioni altamente sfavorevoli per il corretto funzionamento. Esse sono tutt'altro che rare e devono necessariamente essere prese in considerazione al fine di permettere un corretto sviluppo e una corretta progettazione della cella. Per fare ciò, i dispositivi vengono sottoposti a condizioni simili a quelle in cui potrebbero incorrere per determinati periodi di tempo. Questa procedura è comunemente chiamata stress. Misurazioni intermedie forniscono informazioni sulla qualità del funzionamento della cella solare, permettendo così l'estrazione di parametri chiave quali mobilità dei portatori o tensione di circuito aperto.

In questo lavoro le celle singole, tutte nominalmente uguali, vengono sottoposte a stress di tipo elettrico, che prevede di far scorrere corrente costante all'interno della cella per determinati periodi di tempo.

3.4.1 Lo stress elettrico

Operativamente, il MOSC va impiegato in cooperazione con altri MOSC, ottenendo un pannello fotovoltaico. I MOSC possono essere disposti in serie ottenendo una fila di moduli fotovoltaici. Diverse file possono essere connesse in parallelo ottenendo il circuito in Figura 3.4.

Quando il pannello viene reso operativo, e posto quindi all'esterno, può succedere spesso che alcune regioni siano parzialmente ombreggiate. Basti pensare, ad esempio, al caso di un comune pannello fotovoltaico coperto da una foglia o, più genericamente, da un'ombra (caso particolarmente frequente nel caso di integrazione su una struttura pieghevole come nel caso della *textile electronics*). Se tutta una fila è ombreggiata, un MOSC smette di produrre corrente, risultando spento. Le altre celle del pannello, al contrario, continuano a funzionare e si polarizzano direttamente. Il risultato è che la fila di diodi spenti funziona da utilizzatore, assorbendo corrente come se fosse un carico. La situazione è illustrata Figura 3.5a. Va da sé che le celle appartenenti al ramo ombreggiato devono essere in grado di sostenere corrente maggiore di quella che erogano in condizioni di normale funzionamento. Questa corrente, inoltre, scorre in senso opposto alla corrente che normalmente eroga una cella solare.

Per testare le celle in queste condizioni, dunque, si è scelto di sottoporle a uno stress di tipo elettrico che prevede l'erogazione di corrente diretta all'interno del dispositivo. Gli stress sono stati effettuati a tre diversi valori di corrente: $70\text{mA}/\text{cm}^2$, $100\text{mA}/\text{cm}^2$ e $150\text{mA}/\text{cm}^2$, e ciascuno stress è stato ripetuto (su campioni diversi) sia al buio che sotto l'esposizione di luce dell'intensità di 1Sun.

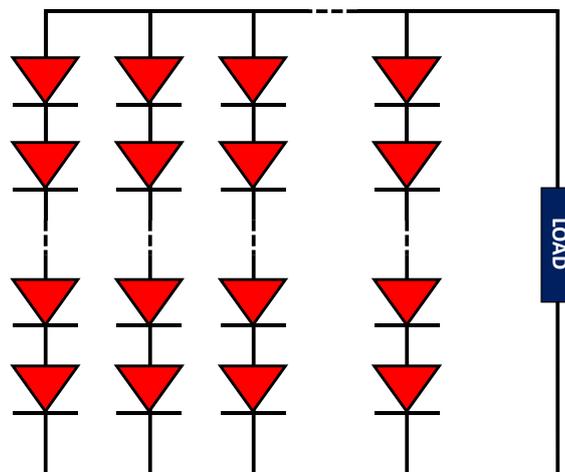


Figura 3.4 Rappresentazione di un pannello fotovoltaico composto di MOSC. Ogni diodo rappresenta un MOSC.

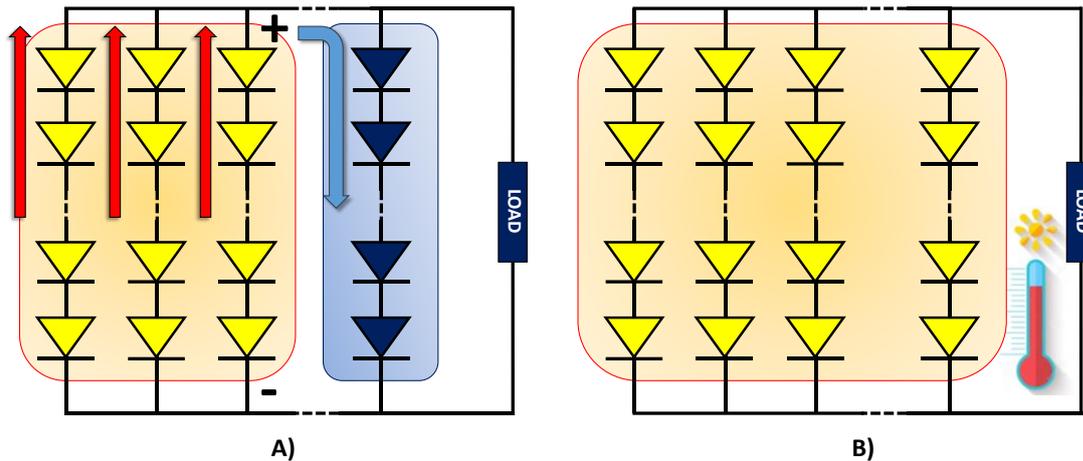


Figura 3.5 A) Pannello fotovoltaico in condizione di parziale ombreggiatura (shading). La fotocorrente, prodotta dalle celle più a sinistra, entra nelle celle ombreggiate, ponendole in condizione di dover condurre corrente in polarizzazione diretta. B) Pannello esposto ad illuminazioni che raggiunge alte temperature.

Gli stress elettrici vanno ad incidere sull'aumento di temperatura della cella. In particolare, l'aumento è abbastanza marcato quando la cella, attraversata da corrente costante, è anche illuminata. Si registra invece una variazione di temperatura più moderata quando la cella viene sottoposta a stress in condizioni di buio. Come si vedrà in seguito, l'aumento di temperatura può incidere sui comportamenti dei parametri che caratterizzano il campione durante lo stress.

La degradazione viene misurata tramite la valutazione della corrente in funzione della tensione (caratteristica I-V) sia in condizioni di assenza di luce (Dark), che di illuminazione a 1Sun (Light). L'illuminazione avviene grazie ad una matrice di LED che non emette radiazione ultravioletta, ma soltanto radiazione di lunghezza d'onda compresa nel visibile. Ciò perché i materiali organici, sono estremamente sensibili all'interazione con l'ultravioletto, e effettuare le misure, o lo stress elettrico, in presenza di questa radiazione avrebbe comportato un'eccessiva confusione nell'interpretazione dei dati. Allo scopo di separare al meglio i contributi dello stress che viene effettuato sulla cella solare, dunque, si è scelto di effettuare le misure nel modo sopra indicato. Chiaramente questa scelta non riproduce fedelmente l'ageing che si osserverebbe sulla cella solare in reali condizioni operative, tuttavia permette di comprendere al meglio i meccanismi che ne regolano il funzionamento. Ulteriori analisi dovranno essere eseguite al fine di comprendere la degradazione in risposta alla sottoposizione a luce solare.

La misura viene effettuata automaticamente e viene ripetuta dopo lassi di tempo di stress crescenti in modo logaritmico. Complessivamente il tempo di stress è di circa 7 ore, mentre la

Tabella 3.1 Numerazione assegnata alle celle in corrispondenza del tipo di stress effettuato.

Nome cella	Corrente continua [mA/cm ²]	Illuminazione (Sun)
4	100	0
5	100	1
6	150	0
7	150	1
8	70	0
9	70	1

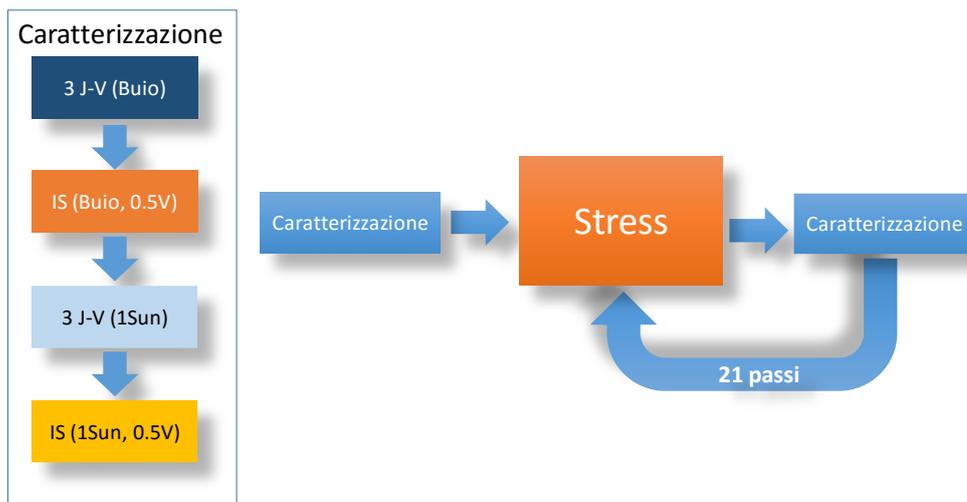


Figura 3.6 Flowchart della procedura di misura e di stress. Per quanto riguarda la procedura di caratterizzazione sono state effettuate tre caratteristiche J-V al buio, una spettroscopia d'impedenza (IS) al buio, tre caratteristiche J-V in luce e un'altra spettroscopia d'impedenza in luce.

misura J-V prevede un'escursione di tensione da -2.5V a 1V. In Tabella 3.1 è mostrato il nome della cella e il corrispondente tipo di stress effettuato su di essa. In Figura 3.6, invece, sono rappresentate le procedure di caratterizzazione e di stress effettuate sulle celle.

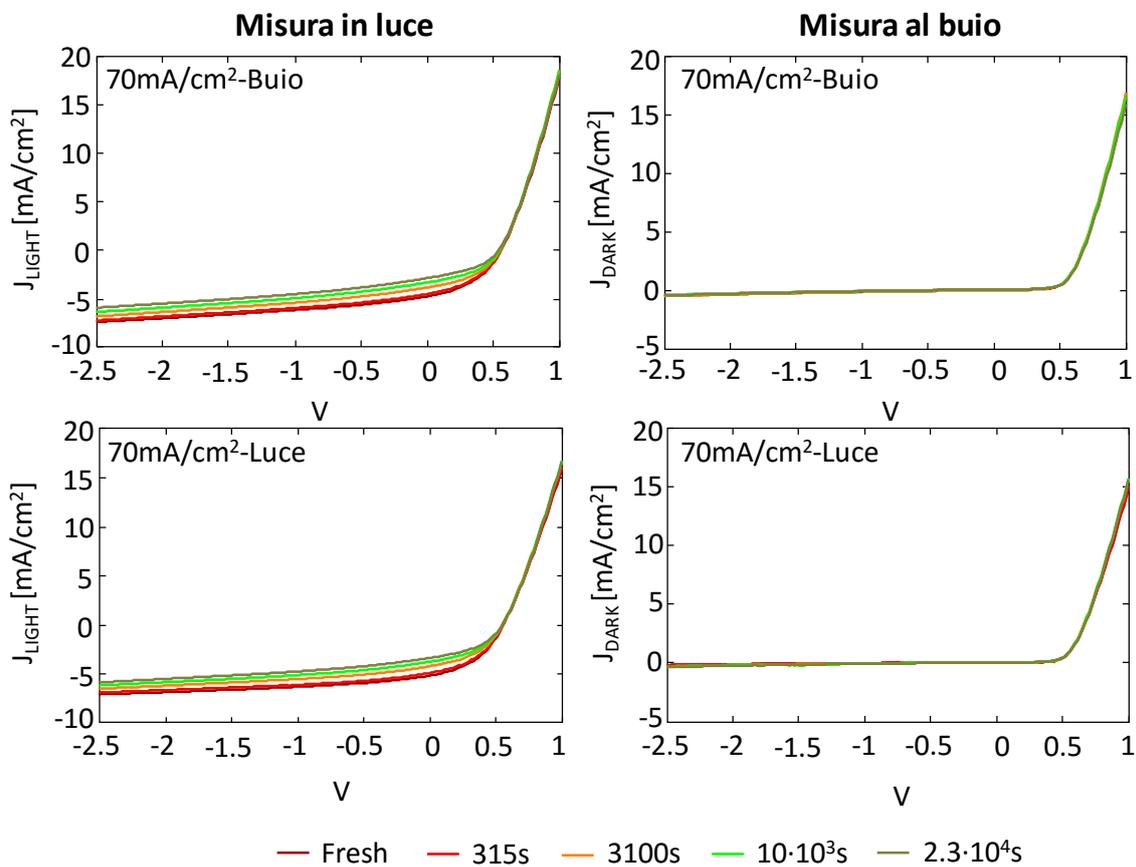
3.5 Effetto degli stress elettrici

Una volta raccolti i dati sulle caratteristiche I-V per le celle singole, è possibile procedere all'analisi dei grafici ricavati con le procedure elencate nel precedente capitolo. Le analisi successive si basano sul rilevamento delle caratteristiche J-V effettuate mentre la cella era illuminata con un bias costante di luce del valore di 1Sun (J_{LIGHT}) e al buio (J_{DARK}).

3.5.1 Caratteristiche J-V

Le caratteristiche J-V riportate in Figura 3.7 fanno riferimento alla corrente misurata in condizioni di buio e di luce dopo vari tempi di stress. È facile notare che gli stress modificano la corrente J_{LIGHT} corrispondente a valori di tensione inversa, con l'effetto globale di ridurla. Ogni

tipologia di stress incide differentemente sulla velocità con cui tale corrente degrada: gli stress A e B, infatti, vanno a ridurre la corrente con velocità inferiore rispetto a quanto la riduca lo stress effettuato a $150\text{mA}/\text{cm}^2$. Vale la pena notare anche che l'effetto di questa tipologia di stress dipenda anche dalle condizioni di illuminazione nel momento del passaggio della corrente in fase di degradazione. Ciò può essere apprezzato osservando il grafico di Figura 3.8 in cui sono riportati gli andamenti della corrente J_{LIGHT} misurati in seguito agli stress in luce e al buio (normalizzati rispetto al valore della corrente al primo passo di stress). Lo stress effettuato al buio (Figura 3.8b), in particolare, degrada la cella molto più velocemente di quanto non faccia quello in luce. Questo, come verrà ripreso anche in seguito, si spiega tenendo da conto che lo stress in luce produce più calore di quanto non faccia al buio. Ciò potrebbe portare ad un parziale recupero del danno indotto dallo stress, rallentandone la cinetica di degradazione.



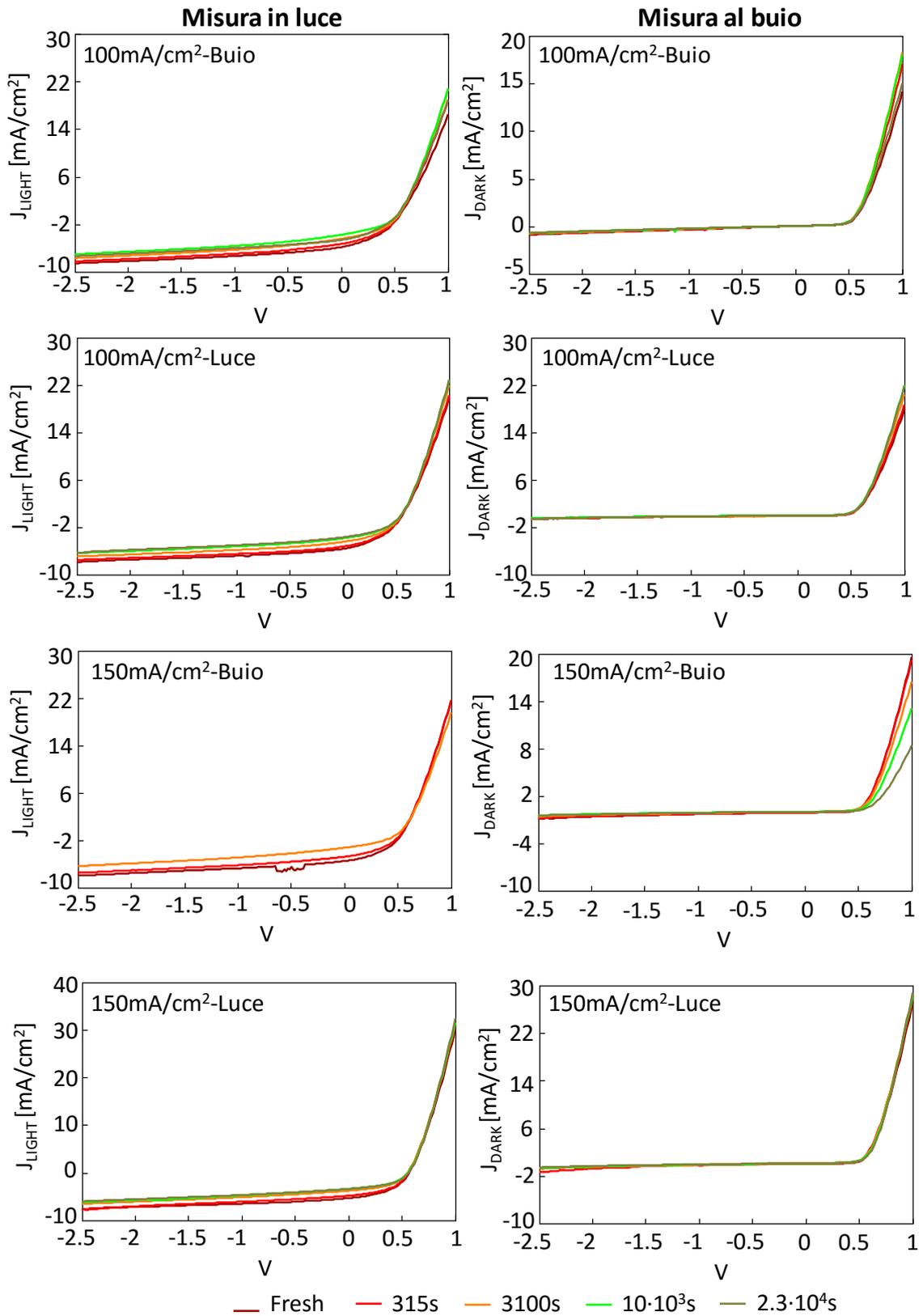


Figura 3.7 Caratteristiche J-V estrapolate in seguito allo stress.

Il calo della corrente può essere associato ad un calo della capacità della cella di generare portatori liberi. Nel caso di una cella organica questo calo può essere associato sia alla diminuzione del tasso di generazione di eccitoni sia della probabilità di separazione delle coppie di polaroni creati in seguito alla formazione degli eccitoni.

La corrente misurata in condizioni di buio, J_{DARK} , non è particolarmente affetta dagli stress elettrici effettuati. Solo in condizioni di tensione diretta, per lo stress $150\text{mA}/\text{cm}^2$ in luce, la corrente subisce una rapida diminuzione. Le cause potrebbero essere molteplici, nonostante l'ipotesi più probabile è che tale comportamento sia da associare ad una diminuzione della mobilità all'interno del film.

3.5.2 Corrente di cortocircuito

Il primo parametro da analizzare è la densità di corrente di corto circuito J_{SC} . Come si può facilmente notare in Figura 3.9a, la corrente di corto circuito presenta una generale tendenza decrescente. Questo fatto testimonia la degradazione della cella, che va di conseguenza a deteriorare il proprio Fill Factor nel corso dello stress. È immediato notare che la degradazione è tanto più veloce quanto più è intensa la corrente usata per lo stress. In particolare, lo stress a $150\text{mA}/\text{cm}^2$ degrada il dispositivo più velocemente di qualsiasi altro stress.

All'interno di ciascuna tipologia di stress è facile notare come il trend corrispondente allo stress effettuato con illuminazione affligga meno la degradazione. Ciò si può notare principalmente nello stress $150\text{mA}/\text{cm}^2$ in luce.

Altri stress sono stati effettuati su questo tipo di celle [Ces15]. In questo caso ogni passo di stress consisteva nel forzare corrente diretta all'interno della cella per un periodo di circa 1000s

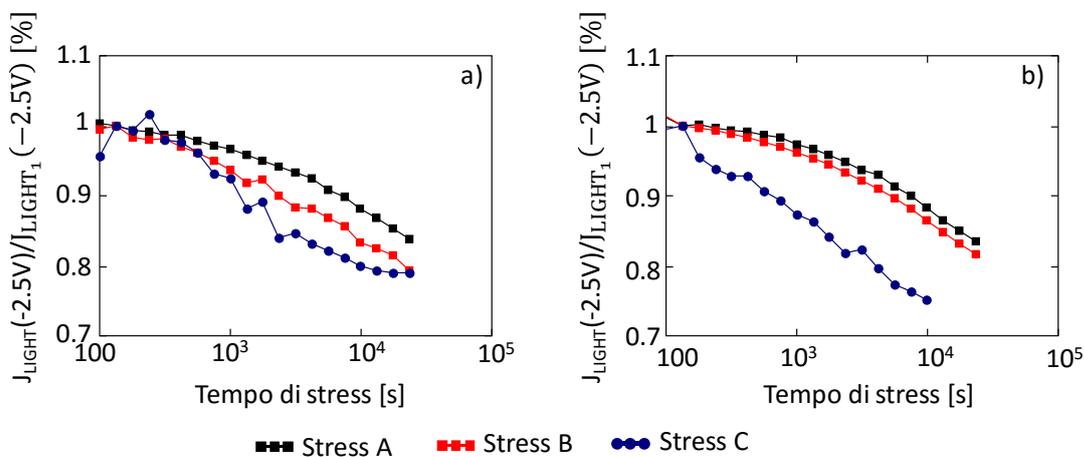


Figura 3.8 Andamento della J_{LIGHT} alla tensione di -2.5V per gli stress a) effettuati in luce e b) al buio.

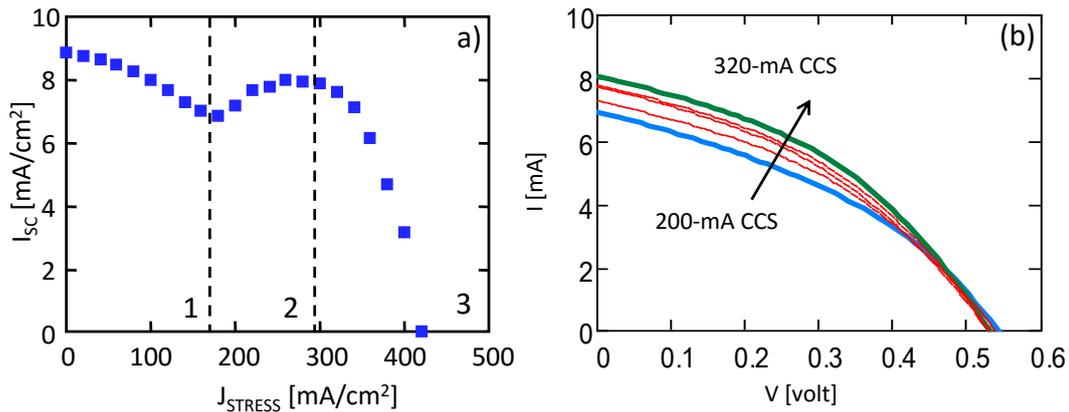


Figura 3.10 a) Andamento della J_{sc} in funzione della corrente diretta applicata per 1000s. Si possono notare tre principali andamenti della J_{sc} . In particolare si noti che J_{sc} cresce per valori di corrente J_{STRESS} nell'intervallo 200-320mA/cm². b) Mostra la variazione della corrente nei passi di stress associati al recovery del dispositivo.

in condizioni di buio. Al termine di ciascun passo, la corrente veniva incrementata di un certo valore, partendo da 20mA/cm² e raggiungendo all'incirca 400mA/cm². Come mostrato in Figura 3.10, la cella presenta un aumento di J_{sc} a partire da 200mA/cm² (mentre presenta una più o meno rapida degradazione per valori inferiori a 200mA/cm² e superiori a 320mA/cm²). Ciò è imputato all'aumento della potenza dissipata all'interno della cella solare e nel conseguente aumento di temperatura, che si assesta sui 130°C quando lo stress viene effettuato a 220mA/cm². Certamente lo stress elettrico degrada la cella anche per valori di corrente corrispondenti all'intervallo di annealing. Tuttavia il recupero dovuto all'aumento di temperatura è in grado di compensare pienamente il degrado, col risultato finale di apportare un miglioramento complessivo delle prestazioni del dispositivo.

Nel caso in oggetto lo stress viene effettuato sia in assenza che in presenza di luce (1Sun). È facile convincersi che in condizioni di luce, la temperatura della cella cresce maggiormente che in caso di buio. Ciò porta la cella in condizioni simili a quelle di Figura 3.10, pur essendo interessata a una corrente di stress inferiore. Anche in questo caso, l'annealing va a compensare il danno provocato dallo stress, contribuendo a mantenere la corrente di corto circuito su valori più elevati [Kar11].

3.5.3 Tensione di circuito aperto

La variazione della tensione di circuito aperto durante lo stress (rispetto al valore acquisito quando la cella non è ancora stata sottoposta a stress) ha l'andamento riportato in Figura 3.9a. Si può notare come la variazione sia molto modesta: la tensione di circuito aperto, infatti, varia per tutte le misure attorno ad un valor medio di 0.555V di, al più 10mV (il che indica una variazione

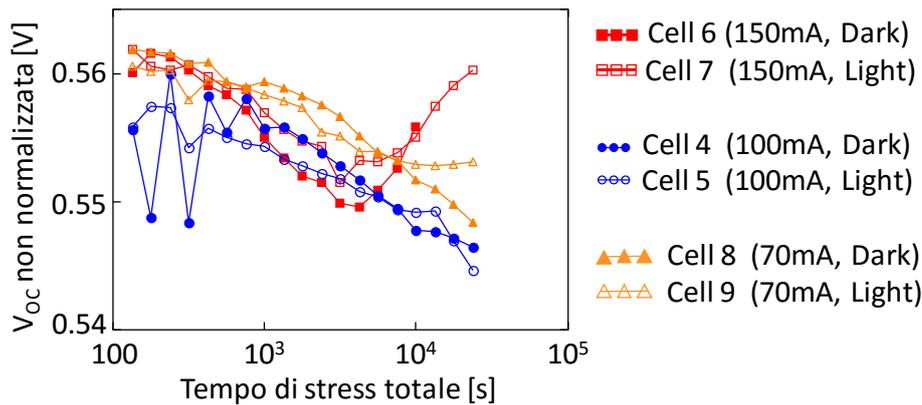


Figura 3.11 Andamento della tensione di circuito aperto in funzione della durata dello stress.

del 4% sul valore medio, e del 2% sul valore fresh). Lo stress a $150\text{mA}/\text{cm}^2$ sembra essere l'unico che porta un miglioramento nel valore di tensione di circuito aperto.

La curva corrispondente allo stress a $100\text{mA}/\text{cm}^2$ in buio è quella che presenta le maggiori variazioni nei primi passi di stress. Ciò è probabilmente dovuto ad uno shunt parassita che, per effetto del calore dissipato col passaggio di corrente, oscilla continuamente tra una condizione in cui il cammino parassita conduce carica e una conduzione in cui non la conduce più. I primi passi di stress (quelli associati ad un'esposizione a corrente continua inferiori ai 300-400s) causano questo transitorio perché provocano il passaggio di un alto valore di corrente sull'area (molto piccola) individuata dallo shunt. Ciò si riflette, ovviamente, in un'ampia dissipazione di calore, che ha l'effetto di "bruciare" lo shunt, aumentandone la resistenza complessiva e, di fatto, impedendo l'ulteriore passaggio di corrente. In altre parole, i primi passi di stress sono responsabili della scomparsa dello shunt parassita. Per tempi più lunghi, l'instabilità sparisce perché lo shunt smette di condurre corrente extra.

3.5.4 Regime di conduzione e resistenza serie

Com'è noto dalla teoria esposta nel Paragrafo 2.3.1, ci sono più tipologie di conduzione di corrente all'interno di un materiale organico, ed esse dipendono principalmente dalla quantità di cariche presenti all'interno del materiale organico. Nel caso in cui le cariche iniettate siano trascurabili, la corrente varia linearmente con la tensione (caso di regime ohmico), viceversa la corrente varia quadraticamente con essa (regime di conduzione SCL).

Analizzando le caratteristiche $J_{\text{DARK}}-V$ in Figura 3.7, è facile notare che le curve non sembrano seguire nessuno degli andamenti descritti dai modelli teorici. Ciò è dovuto alla presenza di una resistenza parassita posta in serie alla cella solare. Tecniche di misura di

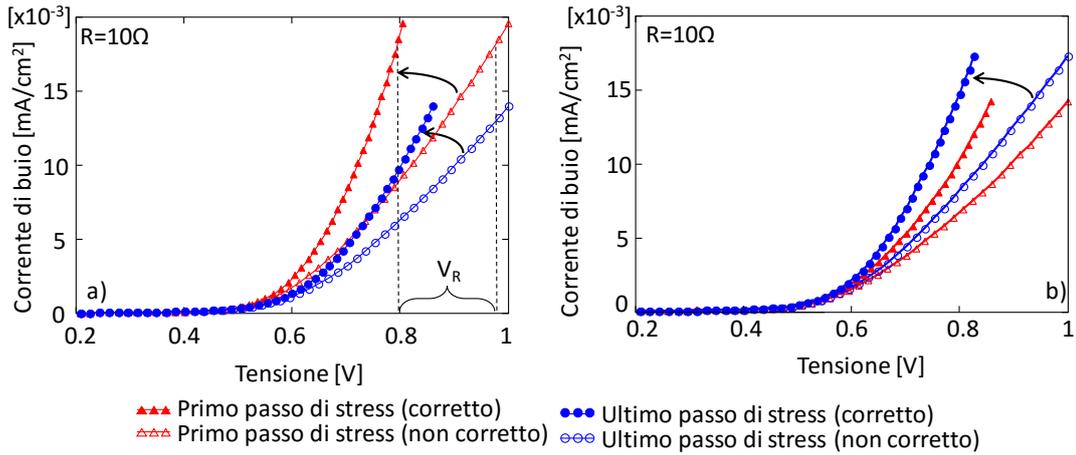


Figura 3.12 Correzione della corrente dark (simboli) con una resistenza serie di 100ohm. L'effetto è quello di rendere più paraboliche le caratteristiche. Nella figura a) le curve si riferiscono allo stress da 150mA/cm² in buio, mentre quelle di figura b) si riferiscono allo stress da 100mA/cm² in buio.

spettroscopia d'impedenza, e precedenti rilevamenti i cui risultati sono riportati in letteratura, permettono di affermare che il valore della resistenza serie non cambia durante gli stress.

In presenza di valori elevati di corrente, la resistenza comporta un calo di tensione all'interno della zona attiva vera e propria, e una conseguente deformazione della curva J-V. La Figura 3.12 mette in evidenza l'effetto della correzione sulla corrente di buio per gli stress a 100mA/cm² in buio e 150mA/cm² in buio. Le curve che si ottengono sono effettivamente paraboliche, evidenziando il fatto che, una volta tolto il contributo parassita della resistenza serie, la conduzione segue il modello SCL. Il valore V_R indicato in figura indica la tensione che cade sulla resistenza serie parassita.

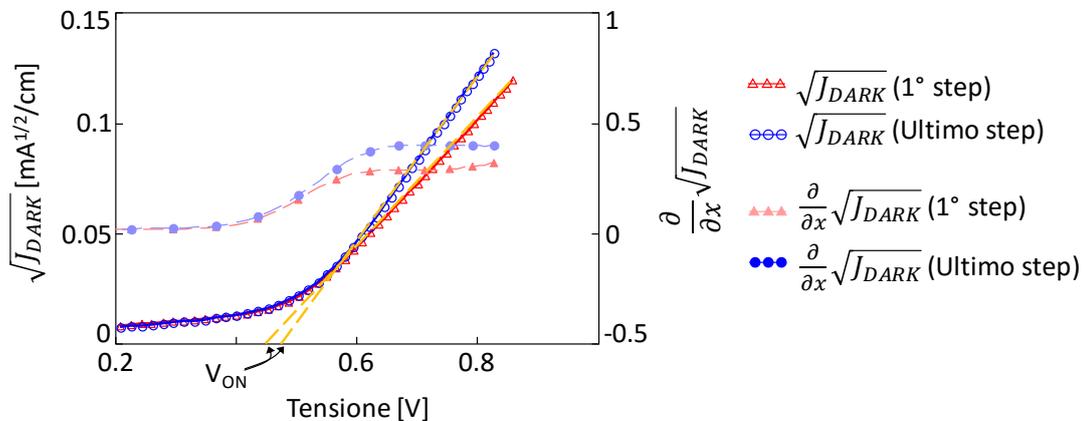


Figura 3.13 Radice della corrente in due differenti passi di stress, e rispettive derivate.

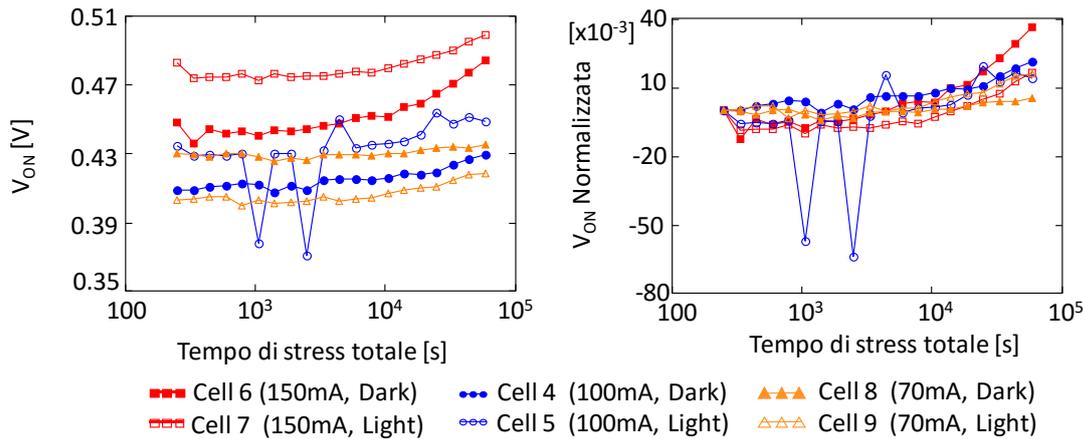


Figura 3.14 Andamento della tensione di accensione in funzione del tempo di stress.

3.5.5 Tensione di accensione

Per l'analisi della tensione di accensione è necessario operare sulla corrente misurata in condizioni di buio. Si è visto precedentemente che la conduzione è di tipo SCL, anche se essa è influenzata dalla presenza di una resistenza parassita disposta in serie. La radice della corrente J_{DARK} corretta col valore di resistenza serie, oltre un certo valore di tensione, presenta un andamento lineare. A conferma di ciò, in Figura 3.13 sono rappresentate sia le caratteristiche della radice della corrente che la loro derivata. Si può notare che la derivata è costante a tratti, dove il transitorio è associato al punto di passaggio in cui la cella comincia a condurre (transitorio compreso tra 0.4V e 0.6V). In questo caso il valore assunto dalla derivata nel secondo tratto costante andrà a indicare la pendenza della retta di regressione utilizzata per individuare il punto V_{ON} sull'asse delle ascisse.

Il risultato è riportato in (Figura 3.14). Si può notare come la tensione di accensione sia compresa, per ogni cella, tra 0.4V e 0.5V, ed abbia la tendenza a crescere, fino a circa 40mV, col tempo di esposizione alla corrente continua. Ciò si riflette in un complessivo spostamento verso destra della caratteristica J-V della corrente dark. Non si notano particolari differenze tra gli effetti delle varie tipologie di stress sulla tensione di accensione.

3.5.6 Mobilità

Dalle caratteristiche della corrente J_{DARK} è possibile estrarre la mobilità dei portatori all'interno della cella nell'ipotesi che la conduzione sia di tipo SCL. Il procedimento è riportato nel paragrafo 3.3.1.

Il trend dei valori estrapolati per ciascun campione è riportato in Figura 3.15a. Come è facile vedere, la mobilità rimane praticamente invariata per tutti i passi di stress. Ciò è

particolarmente vero nel caso dello stress a $70\text{mA}/\text{cm}^2$ in cui non vi è differenza tra quello effettuato in luce e in buio. Il diverso valore di mobilità è dovuto alla variabilità delle celle, che presentano caratteristiche diverse di campione in campione. Per prescindere da questa diversità, il grafico di Figura 3.15b mostra i valori di mobilità normalizzati rispetto al valore misurato in condizioni di cella fresh. In effetti, il valore rimane, per lo stress a $70\text{mA}/\text{cm}^2$ in luce, praticamente costante e prossimo a 1. Lo stress a $100\text{mA}/\text{cm}^2$ porta ad un aumento di mobilità fino al 40% rispetto al valore iniziale. Si può inoltre notare, da Figura 3.15b, come lo stress in buio incida maggiormente sulla mobilità rispetto allo stress in luce. Lo stress a $150\text{mA}/\text{cm}^2$, infine, è quello che, ancora una volta, agisce maggiormente sulla mobilità. Nonostante la mobilità rimanga praticamente invariata per lo stress in buio, lo stesso non si può dire per lo stress in luce, a causa del quale μ si abbassa rapidamente una volta trascorsi i 1000s.

Volendo spiegare questi andamenti in termini di annealing dovuto al riscaldamento prodotto dalla combinazione di corrente e luce, si può notare come lo stress a $100\text{mA}/\text{cm}^2$ porti la mobilità a valori più elevati rispetto sia allo stress a $150\text{mA}/\text{cm}^2$ sia a $70\text{mA}/\text{cm}^2$. Per spiegare questo fenomeno è necessario supporre che lo stress elettrico abbia due contributi: uno di degradazione dovuto agli alti campi elettrici e alla elevata corrente che attraversa la cella (superiori alle condizioni operative); l'altro di recupero del danno preesistente o indotto da stress a causa dell'auto-riscaldamento e il conseguente riarrangiamento morfologico delle molecole (in modo simile a quanto avviene nei passi di annealing post-deposizione durante il processo di fabbricazione). Mediante misure di termografia è stato possibile stimare che la temperatura raggiunta dal dispositivo durante gli stress effettuati in buio è di 60°C per lo stress a $70\text{mA}/\text{cm}^2$, 70°C per lo stress a $100\text{mA}/\text{cm}^2$ e 80°C per lo stress a $100\text{mA}/\text{cm}^2$.

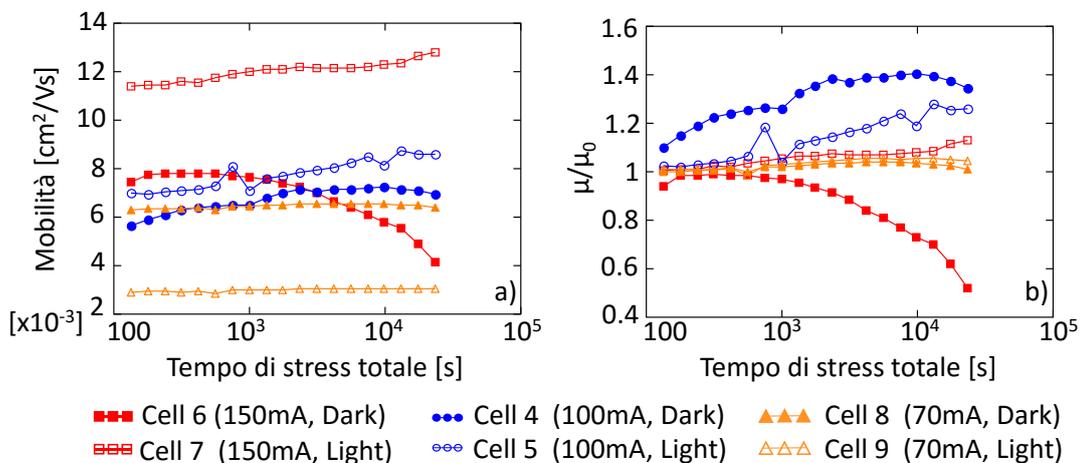


Figura 3.15 a) Mobilità misurata assumendo conduzione di tipo SCL. b) Valori di mobilità normalizzati rispetto al valore fresh. I punti fuori trend nelle caratteristiche sono associabili a eventi di scomparsa di shunt parassiti.

Ovviamente se il calore dissipato è eccessivo può aggiungere un contributo addizionale di degradazione favorendo reazioni chimiche indesiderate. L'aumento di mobilità durante lo stress a $100\text{mA}/\text{cm}^2$ indica che il calore prodotto è più che sufficiente a compensare la degradazione dovuta allo stress in corrente e il danno residuo lasciato dal processo di fabbricazione, portando ad un aumento della mobilità oltre il valore fresh. Durante lo stress a $70\text{mA}/\text{cm}^2$ il minor autoriscaldamento produce un calore tale da compensare la degradazione della mobilità indotta dallo stress, ma non a recuperare anche il danno preesistente. Infine a $150\text{mA}/\text{cm}^2$ le temperature raggiunte superano leggermente quelle di annealing, e rendono il recupero meno efficiente a causa di un leggero danno indotto dall'eccessivo auto-riscaldamento.

Si noti inoltre, per confronto con la Figura 3.10, che non c'è alcun legame tra la variazione di mobilità e di corrente di cortocircuito (se non la somiglianza nella degradazione dovuta allo stress a $150\text{mA}/\text{cm}^2$). Ciò è giustificato dal fatto che la mobilità incide principalmente sulla conduzione della corrente Dark, che risulta praticamente nulla per tensioni inferiori alla tensione di accensione V_{ON} (e quindi non è influenzata dalla variazione di mobilità μ). Di conseguenza, la corrente di cortocircuito dipende solamente dalla fotocorrente, che a sua volta non dipende dalla mobilità (a tal proposito, si veda il modello di Sokel, riportato nel Paragrafo 2.6.1. La variazione dei parametri riportata precedentemente, inoltre, non è tale da giustificare una grande variazione della corrente nelle caratteristiche della corrente dark (che presenta circa la stessa pendenza).

3.5.7 Fotocorrente

Fondamentale per l'analisi della cella solare è la fotocorrente, ricavabile dalle caratteristiche J-V in condizione di Light e di Dark secondo la formula:

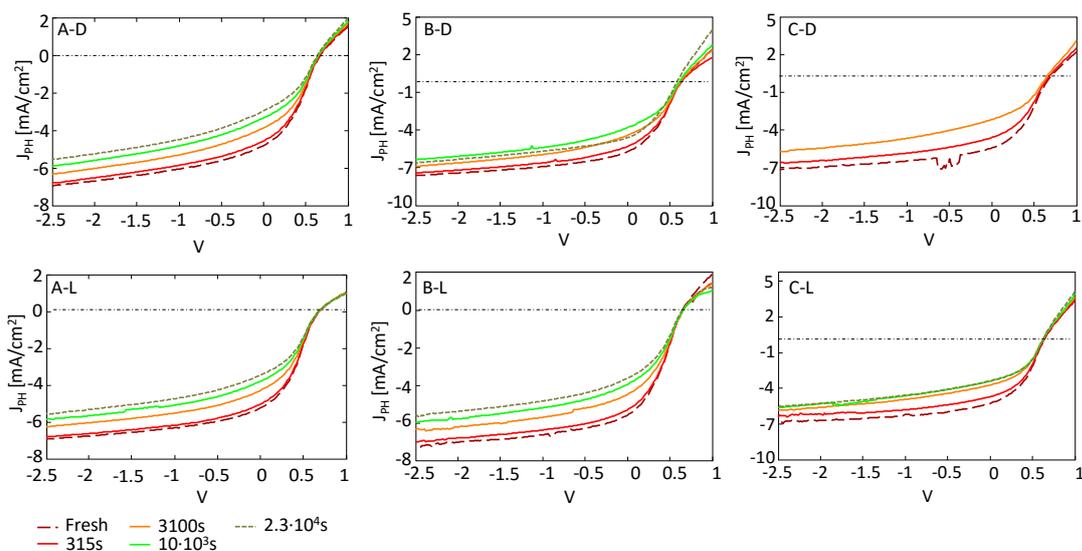


Figura 3.16 Fotocorrente misurata in seguito agli stress effettuati.

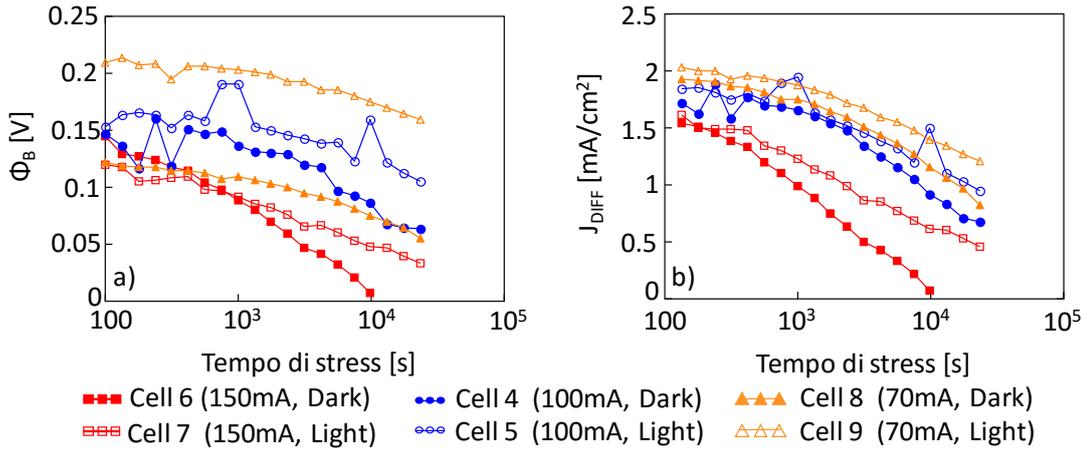


Figura 3.18 a) valore di tensione necessaria al raggiungimento $J_{PH}=0$ a partire dalla QFB ricavata dalla conoscenza di V_{POS} e di V_{PH0} . B) Corrente di diffusione rilevata nel punto di flesso V_{POS} .

$$J_{PH} = \frac{I_{Light} - I_{Dark}}{A} \quad (3.7)$$

Dove A indica l'area della attiva della cella (di 1cm²).

Idealmente la fotocorrente è descritta dal modello di Sokel-Hughes (corretto con il modello di Braun-Onsager, come illustrato nel Paragrafo 2.6.2):

$$J_{PH} = qG_xL \left[\coth\left(\frac{V - V_{BI}}{2V_T}\right) - \frac{2V_T}{V - V_{BI}} \right] P_{SEP}(V - V_{BI}) \quad (3.8)$$

Dove G_x indica il tasso di generazione dei polaroni all'interno del film spesso L, V_{BI} corrisponde alla differenza tra le funzioni lavoro degli elettrodi, V_T indica il potenziale termico (di 25mV a temperatura ambiente) e P_{SEP} è la probabilità di separazione degli eccitoni dopo che sono stati generati. Si noti che quest'ultimo valore è stato espresso in funzione della tensione che cade all'interno della blend (che a sua volta dipende dal valore V_{BI}). Secondo il modello, la fotocorrente si annulla quando $V=V_{BI}$.

Seguendo il modello proposto da Limpinsel et al. (Paragrafo 2.6.4), la fotocorrente si annulla ad una tensione V_{PH0} , che dai dati sperimentali è minore di V_{BI} . La Figura 3.17¹¹ mostra che la tensione V_{PH0} non subisce pesanti modifiche nel corso dello stress e, al massimo, subisce variazioni che non vanno oltre i 50mV. Non sembra inoltre esserci alcuna dipendenza dal tipo di stress effettuato. Legata a questo parametro c'è la tensione di miglior simmetria V_{POS} . La teoria proposta da Limpinsel (Paragrafo 2.6.4) suggerisce che questo valore coincida col punto in cui la fotocorrente esibisce un flesso: ciò consente di estrapolare V_{POS} considerando il punto di

¹¹ I grafici riportati fanno riferimento a valori di fotocorrente non corretti tramite resistenza serie parassita.

massimo della derivata di J_{PH} . La variazione di V_{POS} è osservabile in Figura 3.17b e presenta, per tutte le celle, una tendenza a crescere. Anche in questo caso non vi è un particolare effetto del livello di corrente di stress sulla velocità di degradazione di V_{POS} (eccezion fatta per la cella stressata in buio a $150\text{mA}/\text{cm}^2$, che presenta una crescita particolarmente veloce di V_{POS}). Considerando il lieve aumento di V_{POS} e la lieve diminuzione di V_{PH0} , si può dire che lo stress ha l'effetto complessivo di rendere la fotocorrente più "ripida" in regione operativa (con una conseguente diminuzione del Fill Factor).

L'aumento di V_{POS} , ossia della tensione a cui la cella si porta in condizione di bande piatte nel bulk, potrebbe essere relazionato ad un aumento di drogaggio di uno dei polimeri che costituisce la zona attiva della cella. Se, per esempio, aumenta il drogaggio, il livello di Fermi si sposta verso l'HOMO, se il drogaggio è di tipo p, oppure verso il LUMO se il drogaggio è di tipo n. La variazione del livello di fermi nello strato attivo comporta una variazione dell'allineamento delle bande tra organico e elettrodo, e quindi a una variazione del piegamento della banda stessa, per raggiungere l'equilibrio. Quindi cambia anche la tensione necessaria a raggiungere la condizione di bande piatte [Gue12] [Hin11] [Sch10].

Tra i due polimeri, il candidato più probabile per l'aumento del drogaggio è sicuramente il P3HT, e il maggior responsabile di un tale comportamento potrebbe essere l'ossidazione dovuta alla presenza spuria di ossigeno come residuo del processo di deposizione che è svolto in aria. Operativamente, perché questo fatto sia verificato, si può calcolare che l'aumento di drogaggio p deve essere di circa un ordine di grandezza.

Secondo i ragionamenti riportati nel Paragrafo 2.6.4, il valore Φ_B , corrispondente alla tensione aggiuntiva da fornire alla cella per arrivare alla condizione di fotocorrente nulla partendo dalla condizione di bande piatte nel bulk, è dato da $V_{PH0} - V_{POS}$. Poiché questi parametri sono noti al variare delle condizioni della cella durante lo stress elettrico, è possibile estrapolare la cinetica di Φ_B . Essa è riportata in Figura 3.18a e presenta una tendenza decrescente per tutti i tipi di stress. La diminuzione di questo parametro suggerisce che le barriere poste alle interfacce coi contatti si stiano abbassando con lo stress. In effetti questo è in accordo con le conclusioni proposte per la crescita di V_{POS} : se è il drogaggio del P3HT ad aumentare, e quindi è il livello di Fermi delle lacune a spostarsi verso l'HOMO, le barriere non possono che ridursi.

La Figura 3.18b, invece, mostra l'andamento della corrente di diffusione erogata dalla cella in condizione di QFB. Come è facilmente osservabile, J_{DIFF} diminuisce rapidamente, a prescindere dal tipo di stress analizzato. Ancora una volta, questo conferma la teoria esposta precedentemente: se le barriere presentano un piegamento inferiore, il campo elettrico in

prossimità degli elettrodi risulta inferiore. Le cariche separate sono meno e, di conseguenza, è inferiore la corrente di diffusione che si manifesta. È inoltre facile notare come ciascun tipo di stress degradi in maniera differente la corrente di diffusione. Ancora una volta, gli stress effettuati in buio degradano la cella maggiormente di quanto non faccia il corrispondente in luce, e lo stress più dannoso per la cella è quello caratterizzato dal maggior valore di corrente ($150\text{mA}/\text{cm}^2$).

In conclusione, si noti il legame che intercorre tra la cinetica di Φ_B e di J_{DIFF} per lo stress C-D. Entrambi, durante gli ultimi passi di stress, si riducono fino a raggiungere quasi lo zero. Se $\Phi_B=0$, in base alle considerazioni precedentemente esposte, allora $V_{\text{PH0}}=V_{\text{POS}}$. Essendo le barriere diventate nulle, quindi, anche la corrente di diffusione dovrà annullarsi (fatto confermato dal grafico in Figura 3.18c).

3.6 Estrazione dei parametri della cella mediante il modello di Limpinsel.

Per la cella solare polimerica singola sono stati considerati due modelli matematici in grado di simulare la caratteristica J-V della fotocorrente. Il primo, è quello proposto da Limpinsel ed è discusso in questo paragrafo, molto semplice ma poco accurato; il secondo modello è stato sviluppato nel corso di questo lavoro per colmare le lacune del modello di Limpinsel e andare oltre ad alcuni dei suoi limiti. Questo secondo modello, matematicamente più complesso, ma migliore, sarà discusso in dettaglio nei capitoli successivi).

3.6.1 Formulazione matematica

Il primo modello sviluppato sfrutta la teoria formulata da Braun e Onsager (riportata nel Paragrafo 2.6.2) e da Limpinsel et al (Paragrafo 2.6.4). Esso è in grado di seguire l'andamento della fotocorrente nei vari passi di stress elettrico e permette di estrapolare i tassi di separazione e ricombinazione riportati nel diagramma di Figura 2.18 nonché il tasso di generazione di polaroni G_x .

Il modello matematico si rifà dunque a quanto riportato precedentemente. Esso parte dalla definizione del campo elettrico normalizzato b :

$$b = \frac{qE}{8\pi\epsilon\epsilon_0V_T} \quad (3.9)$$

Dove E indica il campo elettrico presente nel bulk della cella solare, descritto dall'equazione:

$$E = \frac{V - V_{POS}}{L} \quad (3.10)$$

La variabile b è usata per definire la dipendenza della probabilità di separazione degli eccitoni mediante la funzione

$$B(b) = \frac{J_1(2\sqrt{-2|b|})}{2\sqrt{-2|b|}} \quad (3.11)$$

Com'è noto, la fotocorrente segue il modello di Sokel-Hughes-Braun ideale. Per lo sviluppo del modello, supponiamo che l'equazione non dipenda dal valore V_{BI} , bensì dal valore V_{POS} , come ipotizzato da Limpinsel et al., e che sia presente la componente di diffusione J_{DIFF} (Paragrafo 2.6.4). I dati sperimentali sulla fotocorrente, esposti nel Paragrafo 3.5.7, sono quindi descritti dalla seguente funzione:

$$J = qG_X L P_{SEP}(E) \left[\coth\left(\frac{V - V_{POS}}{2V_T}\right) - \frac{2V_T}{V - V_{POS}} \right] + J_{DIFF} \quad (3.12)$$

Grazie ai dati sperimentali ricavati e descritti nei precedenti paragrafi, sono noti, oltre ai parametri dipendenti da costanti fisiche o associati alla cella come V_T ed L , soltanto V_{POS} e J_{DIFF} , calcolati rispettivamente come il punto di flesso e il valore della corrente nel punto di flesso. Restano da determinare G_X , parametro che indica il numero di polaroni generati e P_{SEP} , che dipende dal rate di separazione k_{SEP} e dal rate di ricombinazione k_{REC} , secondo la formula

$$P_{SEP}(E) = \frac{k_{SEP}}{k_{REC} + k_{SEP}}$$

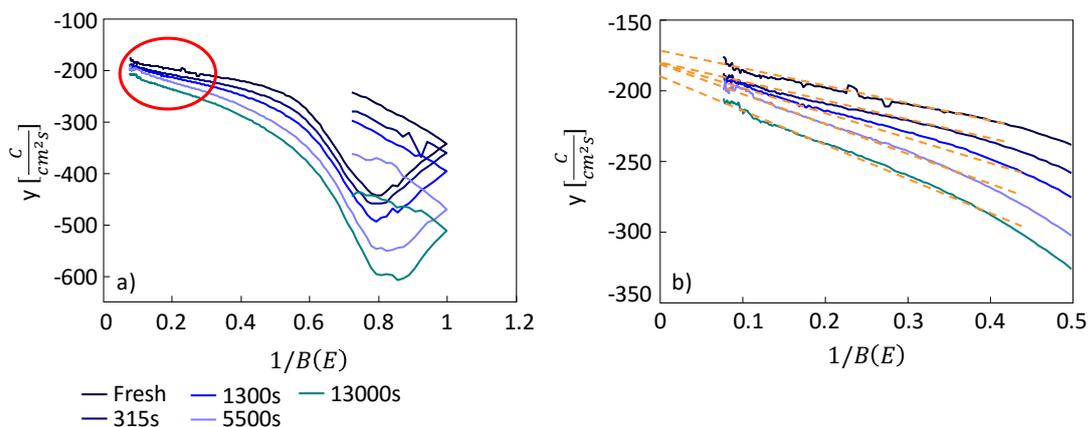


Figura 3.19 a) Andamento del valore y in funzione dell'inverso della funzione di Bessel normalizzata $B(E)$. Il cerchio indica la zona in cui può essere effettuata l'approssimazione a retta. In b) è riportato il dettaglio indicato dal cerchio. Le rette tratteggiate indicano l'approssimazione fatta al fine di calcolare l'intercetta. I grafici riportati fanno riferimento alla cella stressata con tipologia B-L, e soltanto alcuni passi di stress sono stati riportati.

Per determinare G_x , k_{SEP} e k_{REC} , il coefficiente $qG_xLP_{SEP}(E)$ viene espresso come il reciproco di una generica variabile y , cioè $\frac{1}{y}$. Esplicitando y si trova:

$$y = \frac{1}{qG_xLP_{SEP}(E)} = \frac{\left[\coth\left(\frac{V - V_{POS}}{2V_T}\right) - \frac{2V_T}{V - V_{POS}} \right]}{J - J_{DIFF}} \quad (3.13)$$

Noti V_{POS} e J_{DIFF} e le caratteristiche J-V sperimentali, è possibile calcolare y per ciascun valore della tensione V . Per come è stato definito, la sua espressione è:

$$y = \frac{1}{qG_xL} \left(1 + \frac{k_{REC}}{k_{SEP}} \right) \quad (3.14)$$

Sfruttando il fatto che $k_{SEP}(E) = k_{SEP0} \cdot B(E)$, la (3.14) è esprimibile in funzione di $B(E)$.

$$y = \frac{1}{qG_xL} + \frac{1}{qG_xL} \frac{k_{REC}}{k_{SEP0} \cdot B(E)} \quad (3.15)$$

È facile rendersi conto che quest'ultima equazione rappresenta una retta dipendente dalla variabile $\frac{1}{B(E)}$. Utilizzando i dati sperimentali, si ricava il grafico di Figura 3.19a. Quest'ultimo rappresenta una retta solo per valori piccoli di $\frac{1}{B(E)}$, che sono i punti evidenziati da un cerchio rosso nel grafico. Per questa regione, la curva di y può essere assimilata ad una retta che ha come intercetta il valore $g = \frac{1}{qG_xL}$.

È evidente, quindi, che da questo parametro è possibile estrapolare il termine di generazione dei polaroni G_x , e tracciarne il grafico in funzione del passo di stress. I valori ottenuti si assestano intorno ad un valore di 10^{21} , valore che è effettivamente in accordo con altri dati riportati in letteratura.

Per estrapolare i tassi di ricombinazione e separazione che permettono il calcolo di P_{SEP} è necessario lavorare sulla pendenza della retta appena calcolata. Quest'ultima è definibile come $m = \frac{1}{qGL} \left(\frac{k_{REC}}{k_{SEP0}} \right)$. È immediato notare che, ricordando la definizione di g ,

$$m = g \cdot \frac{k_{REC}}{k_{SEP0}} = g \cdot k_{RAPP} \quad (3.16)$$

Misurando dunque la pendenza della retta e conoscendo il valore dell'intercetta, è facile ricavare il valore k_{RAPP} , da cui:

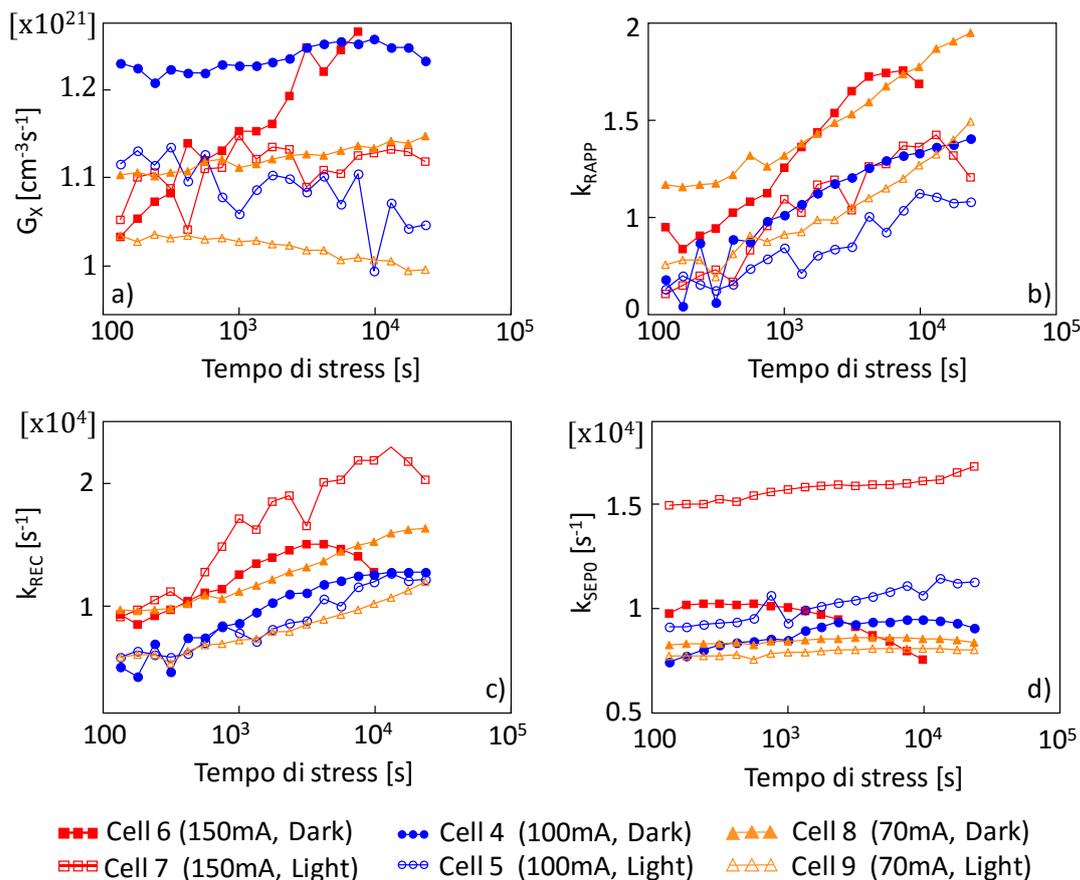


Figura 3.20 Cinetica dei parametri estratti dal modello. a) Generazione dei polaroni. b) Rapporto dei rate di ricombinazione e separazione, k_{REC}/k_{SEPO} . c) Rate di ricombinazione delle coppie elettrone/lacuna. d) Rate di separazione delle coppie elettrone/lacuna.

$$k_{REC} = k_{RAPP} \cdot k_{SEPO} \quad (3.17)$$

Il valore k_{SEPO} è però noto poiché, dalla teoria di Braun-Onsager, dipende solamente da valori già estrapolati, secondo la formula $k_{SEPO} = \frac{\langle \mu \rangle q}{\epsilon_0 \epsilon} \frac{3}{4\pi a^3} e^{\frac{\Delta E}{kT}}$.

Noti k_{SEP} e k_{REC} è possibile ora calcolare la probabilità di separazione.

3.6.2 Parametri estratti dal modello

Come descritto in precedenza, grazie al modello è stato possibile ricavare il tasso di generazione dei polaroni G_x e i tassi k_{REC} e k_{SEP} . I valori ricavati sono riportati in Figura 3.20 in funzione del tempo di stress. Il riquadro a) mostra la cinetica dei valori estratti di generazione di polaroni. Eccezion fatta per la generazione associata alla cella stressata con tipologia 150mA/cm², tutte gli stress non sembrano alterare la generazione delle celle. Apparentemente, questo potrebbe sembrare in contrasto con quanto si può osservare nelle caratteristiche di Figura 3.18. La fotocorrente, in regione di tensione inversa infatti, esibisce una diminuzione al crescere del

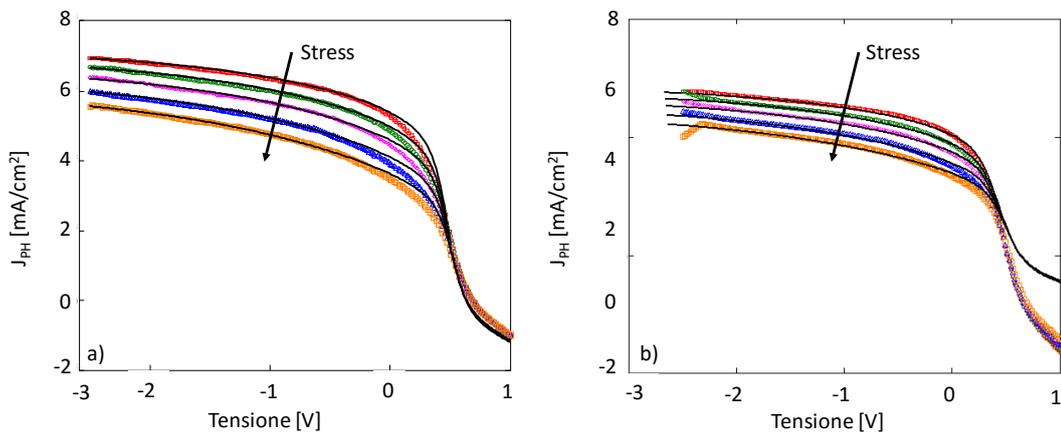


Figura 3.21 Le figure mostrano un confronto, nei vari passi di stress, tra i dati predetti dal modello (linee continue) e i dati sperimentali (simboli). Nella figura a) è riportato il grafico senza tenere in considerazione la resistenza serie, mentre nella figura b) si vede il grafico che tiene conto di una resistenza serie di 10Ω .

tempo di stress. Questa diminuzione sarebbe facilmente giustificata se anche G_x diminuisse. Tuttavia ciò non avviene, e la causa del calo della fotocorrente deve essere ricercata in altri fattori. Uno di questi fattori potrebbe essere, ad esempio, l'aumento della velocità di ricombinazione, ben visibile nel riquadro b). In questo grafico è infatti chiaro come, durante lo stress, la velocità di ricombinazione prevalga sulla velocità di separazione, causando così un calo generale della generazione di cariche libere. Questo fatto verrà nuovamente alla luce quando verranno analizzati i risultati del modello più complesso. Osservando i riquadri c) e d) ci si può rendere conto di come effettivamente lo stress porti la cella a favorire la ricombinazione di cariche separate, lasciando inalterata la velocità di separazione dei polaroni. Si nota ancora una volta che la cella stressata a $150\text{mA}/\text{cm}^2$ è quella che ha risentito maggiormente degli effetti della degradazione. Essa presenta infatti anche un calo nel rate di separazione.

3.6.3 Fit dei dati sperimentali

Questa tecnica di estrazione è stata applicata a tutte le celle stressate. A titolo di esempio viene mostrato di seguito il confronto tra i dati sperimentali e modello nella cella stressata a $70\text{mA}/\text{cm}^2$ in luce. Come si può vedere in Figura 3.21, esso è in grado di seguire la caratteristica J-V della fotocorrente per ogni passo di stress. Ciò è vero soprattutto nella regione di polarizzazione inversa, in cui non vi è contributo dovuto alla J_{DARK} . A partire da 0V il modello inizia a non seguire perfettamente l'andamento dei punti misurati sperimentalmente. Come è possibile notare tramite un rapido confronto fra la Figura 2.21a e la Figura 2.21b, questo errore è parzialmente correggibile considerando la presenza di una resistenza serie di 10Ω . La correzione, inoltre,

permette di ottenere un fit parzialmente migliore solamente nella regione operativa del dispositivo, mentre il modello diverge per valori di tensione più alta.

Come si vedrà nel Capitolo 5 il nuovo modello proposto porterà ad una migliore corrispondenza tra dati sperimentali e curva teorica anche nella regione centrale, che rappresenta la regione operativa del dispositivo.

Capitolo 4 Analisi delle celle modulo

4.1 Introduzione

Al fine di garantire una possibile industrializzazione della tecnologia del fotovoltaico organico, è necessario costruire dei moduli di celle solari. I moduli, come già spiegato nel corso del Paragrafo 3.4.1, andranno poi integrati all'interno di veri e propri pannelli solari destinati alla produzione di energia.

Le singole celle solari non possono essere caratterizzate da larga area a causa della conseguente insorgenza di problemi di resistenza serie con gli elettrodi trasparenti. Per ovviare a questo problema, dunque, i moduli di celle solari vengono costruiti collegando in serie più celle singole. Purtroppo anche questa soluzione introduce dei problemi legati sia al "risultato finale", ossia al buon funzionamento del modulo, sia alla facilità di comprensione dei meccanismi interni che governano il dispositivo.

Essendo ciascuna cella differente dalle altre, ognuna provoca una dispersione dei parametri che verrà analizzata nel corso di questo capitolo. Le misure attuabili per il modulo sono cumulative delle caratteristiche di ciascuna cella che compone il modulo, perché si limitano a rilevare tensione e corrente ai capi del collegamento serie delle 16 celle singole. Ciò implica che se, ad esempio, soltanto una cella è andata incontro a una degradazione particolarmente importante, la caratteristica di corrente rilevata ai capi del modulo non permette di comprenderlo. Per poter rilevare con precisione l'effetto di ogni singola cella sulla caratteristica del modulo occorrerebbero misure molto più approfondite che vanno ad analizzare il contributo di ogni cella solare sul modulo.

Frequenti possono inoltre essere i percorsi di shunt tra le celle. Essi hanno l'effetto deleterio di rendere approssimabile ad un corto circuito la cella solare interessata, applicando una sovratensione alle altre celle collegate in serie.

Queste sono soltanto due delle problematiche note. Analizzando i risultati di caratterizzazioni e stress è emerso che, almeno potenzialmente, il modulo può essere afflitto da innumerevoli altri problemi.

Nel corso di questo capitolo verranno analizzati i risultati di alcuni stress ISO standard effettuati sui moduli. Come è stato fatto per le celle singole, anche qui si andranno ad estrarre i parametri salienti dei dispositivi, andando a cercare di interpretarli nel modo migliore possibile. Oltre ai risultati attinenti a questa tipologia di stress, inoltre, verranno presentati i risultati legati a degli stress di tipo elettrico combinati con l'effetto della temperatura.

4.2 Struttura delle celle modulo

I moduli solari sono costituiti da 16 celle singole disposte in serie simili a quelle analizzate nel capitolo precedente. La principale differenza con le celle singole sta nel fattore di forma, che nei moduli è corto e largo, allo scopo di ridurre la resistenza serie di ciascuna cella, mentre nelle celle singole è praticamente quadrato. Nello specifico il fattore di forma è 0.5cm x 8cm (area 2cm²).

Il modulo è composto di diversi strati flessibili su cui sono depositati materiali di diversa natura, evidenziati nell'esplosivo di Figura 4.1. Ogni strato è ottenuto tramite tecniche proprie dell'elettronica organica (già presentate nel corso del Paragrafo 2.4). La struttura presenta due strati protettivi disposti ai lati della cella, e un solo lato ha la possibilità di contattare gli elettrodi tramite piccole strutture in metallo. Il cuore del modulo solare è la blend vera e propria, disposta su uno strato che ospita la miscelanza di P3HT e PCBM (identica a quella presentata nel Paragrafo 2.5.1). La blend è disposta fra altri due strati, uno in PEDOT:PSS, destinato al contatto con l'anodo, e uno in ossido di zinco (ZnO). Lo strato di ZnO viene a contatto con un ulteriore strato in PEDOT:PSS, realizzando il contatto destinato a fare da catodo alla singola cella solare. L'anodo di ogni singola cella viene poi contattato con il catodo tramite uno strato in strisce di carbonio, che appaiono di colore nero e attraverso le quali la carica viene condotta all'esterno del modulo fotovoltaico. Al fine di contattare le celle in serie, è necessario che il carbonio attraversi la sezione della cella (così come schematizzato in Figura 4.2).

Il carbon io ha il compito di contattare tra loro tutte le celle, ed appare di colore nero. Inoltre, ovviamente, serve a collegare le celle poste alle estremità del modulo ai contatti metallici posti ai lati del dispositivo.

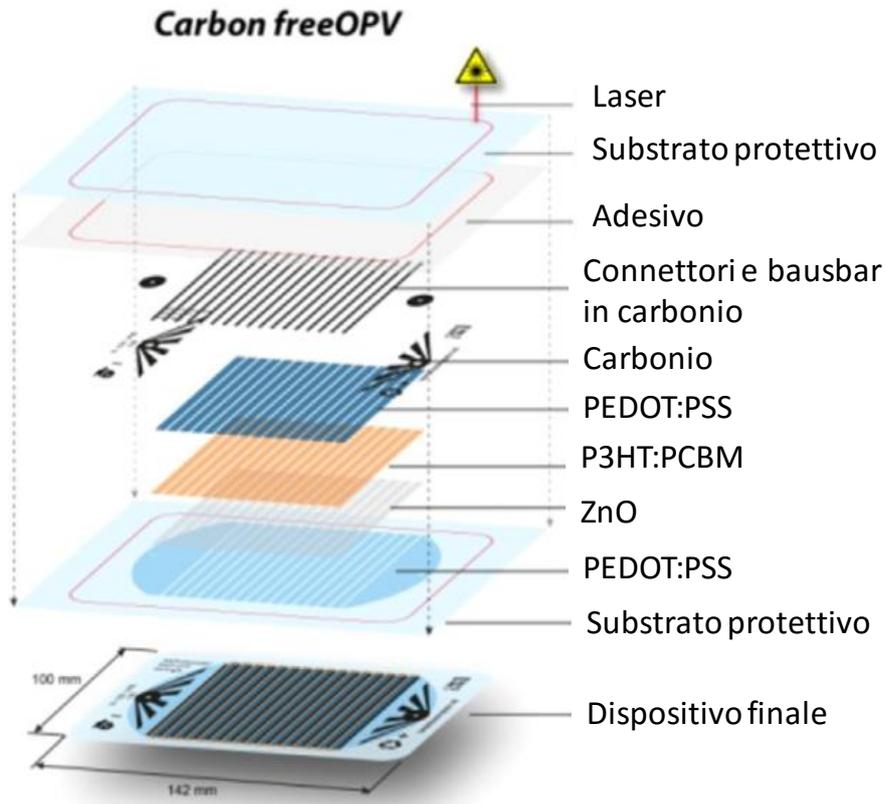


Figura 4.1 Strati componenti la cella polimerica modulo.

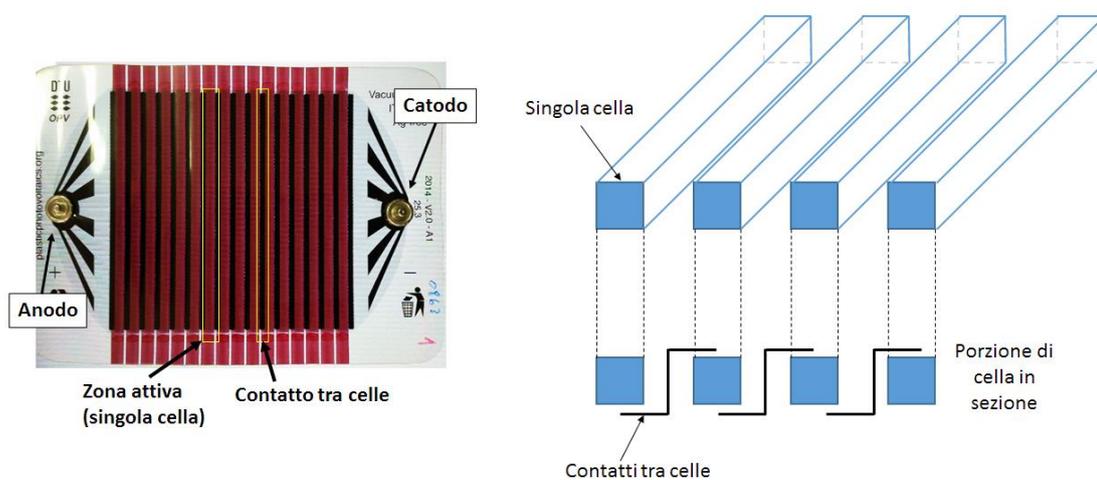


Figura 4.2 Modulo di celle solari. Si possono notare gli elettrodi ai lati e la distinzione tra la zona attiva di ciascuna singola cella (che appare di colore rosso) e contatto (che appare di colore nero). A sinistra è riportata schematicamente una porzione di modulo visto dall'alto e in sezione. I parallelepipedi indicano le singole celle, mentre le linee nere indicano la disposizione dei contatti tra cella e cella.

4.3 Descrizione degli stress effettuati

Come si accennava nel Paragrafo 3.4, gli stress che sono stati effettuati sulla cella sono finalizzati a studiare gli effetti sul dispositivo quando il pannello fotovoltaico di cui fa parte è esposto a condizioni operative reali, e può dunque incorrere in situazioni altamente sfavorevoli (ad esempio temperatura elevata o ombreggiatura parziale/completa). Lo studio degli effetti sulle celle singole da parte di queste condizioni sfavorevoli non è però sufficiente a descrivere il funzionamento del pannello completo, rappresentato in Figura 3.4 (in cui ciascun modulo è rappresentato dai diodi in serie, ossia da ciascuna “colonna” facente parte della “matrice” di diodi). Il collegamento di singole celle in serie, infatti, cambia le condizioni di polarizzazione rispetto a quanto ipotizzato nel capitolo precedente. Inoltre possono facilmente comparire effetti parassiti (come, ad esempio, resistenza parassite, capacità parassite e shunt).

Gli stress effettuati sui dispositivi per comprenderne i meccanismi di degradazione sono stress standard di tipo ISO. Come verrà approfondito nei prossimi paragrafi, questa tipologia di stress combina diversi fattori noti per degradare la cella (umidità, luce solare, temperatura). La seconda tipologia, invece, è più simile agli stress effettuati sulle celle singole. La procedura di misura segue quanto riportato in Figura 3.6.

4.3.1 Stress ISO

Gli stress ISO sono stati eseguiti nella stessa sede di produzione delle celle solari. Il fine principale di questi test è quello di sottoporre i moduli a condizioni operative più o meno estreme, necessari per valutarne la possibilità di commercializzazione. Queste tipologie di stress vanno a sottoporre la cella a particolari fattori ambientali che riguardano umidità, temperatura ed illuminazione [Dun14] [Ree11].

Nel complesso vi sono tre grandi tipologie di stress effettuati, illustrate e schematizzate in Tabella 4.1 e denominate, in breve, L2, L3 e D3. Le prime due si riferiscono a stress effettuati in condizioni di illuminazione più o meno intensa, mentre la terza si riferisce a stress in condizioni di buio. La temperatura viene sempre tenuta a valori abbastanza elevati, anche se, come si vedrà, non ancora sufficienti per un vero e proprio annealing. Per gli stress L2 e D3 essa è tenuta a 65°C, mentre per lo stress L3 viene portata ad 85°C. Diverso è per l'umidità, che è quasi assente nello stress L2, mentre è su valori medi per lo stress L3 (65%) e a valori elevati per lo stress D3 (85%). Il valore percentuale di umidità si riferisce all'umidità relativa, ossia al rapporto tra la quantità di vapore contenuta in una massa d'aria e la massima quantità di vapore contenibile in quella massa d'aria senza che avvenga condensazione (a parità di volume e pressione). Se l'umidità percentuale fosse del 100%, in quel volume d'aria si avrebbe sicuramente condensazione.

Tabella 4.1 Elenco degli stress ISO.

	L2	L3	D3
Temperatura (°C)	65	85	65
Umidità (%)	Bassa	50	85
Illuminazione (Sun)	1	0.7	0

Tabella 4.2 Nomi attribuiti allo stress a seconda della percentuale di degradazione dell'efficienza.

Nome	Efficienza (η/η_0)
T80	80%
T70	70%
T50	50%
T20	20%
Dead	0%

Ciascuna cella sottoposta a stress ISO è stata degradata per un certo periodo di tempo. A differenza degli stress su celle singole già analizzati, tuttavia, i tempi di stress non sono stati mantenuti costanti per ogni modulo. Sebbene le misure siano state compiute a intervalli regolari, infatti, lo stress su ogni modulo è stato interrotto dopo che l'efficienza era scesa oltre una certa soglia percentuale rispetto al valore di efficienza iniziale. I nomi e i valori di efficienza corrispondenti sono riportati in Tabella 4.2. In questo modo l'identificativo dello stress si compone di due parti: la prima indica le condizioni sotto cui viene effettuato lo stress, mentre la seconda indica il tempo di stress richiesto a raggiungere un certo valore di efficienza.

Un'altra differenza dagli stress effettuati su celle singole sta nel fatto che l'illuminazione avviene mediante un simulatore solare. Di conseguenza, i moduli in fase di stress non sono sottoposti soltanto a radiazioni nel visibile, bensì anche a radiazioni nel vicino ultravioletto e infrarosso. Ciò potrebbe risultare in fenomeni di degradazione nuovi e non presenti negli stress effettuati su celle singole.

In tutto i moduli sottoposti a stress sono 43. In aggiunta, come è possibile vedere, sono disponibili misure su celle portate ad un valore di efficienza prossimo allo 0%, definite Dead. Come per i precedenti stress, questa degradazione è stata eseguita su due o più celle per ogni tipologia di stress.

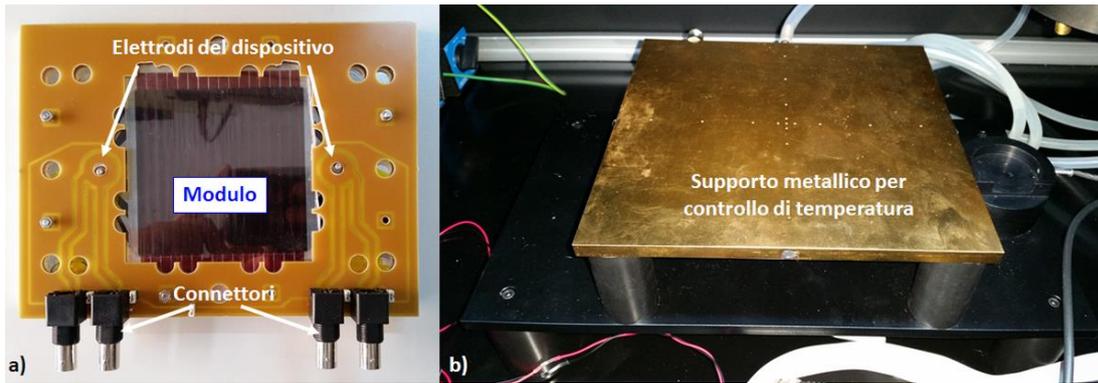


Figura 4.3 a) Portacampioni utilizzato per lo stress e la misura. I connettori permettono misure a quattro terminali. Si può vedere l'alloggiamento del modulo e la presenza degli elettrodi del dispositivo, b) Supporto metallico regolabile in temperatura.

Tabella 4.3 Procedura di stress elettrico/termico effettuato sulle celle polimeriche modulo.

Tensione	Illuminazione (Sun)	Temperatura (°C)
-120V	1	20
		30
		40
		50
		60

4.3.2 Stress elettrico in temperatura

Oltre agli stress ISO sopra descritti, su alcune celle non degradate (*fresh*) sono stati effettuati altri stress in laboratorio. Tali stress prevedono l'esposizione dei moduli a tensione inversa molto alta (120V), mantenendo fissa la temperatura e l'illuminazione (1Sun) durante la quale viene effettuata la degradazione.

Al fine di mantenere costante la temperatura durante lo stress, il modulo è stato fissato ad un porta campioni con base in alluminio (Figura 4.3a). Durante la procedura di stress, il porta campioni è stato appoggiato sopra un chuck termico, ossia un supporto metallico con quattro celle di Peltier integrate (Figura 4.3b). Per assicurare un miglior contatto tra il modulo flessibile e il porta campioni, il modulo è stato fissato e premuto contro il supporto in alluminio con una lastra di plexiglass trasparente in modo che non si raffreddasse, o si riscaldasse, più del dovuto. In questo modo, oltre a garantire maggiore controllo e uniformità della temperatura, il plexiglass funge da isolante termico verso l'alto, pur garantendo il passaggio di luce. La luce è stata invece prodotta da un LED bianco posto al di sopra del dispositivo. Il plexiglass è responsabile di un certo assorbimento della luce prodotta dalla sorgente LED. In modo da garantire che la quantità di fotoni

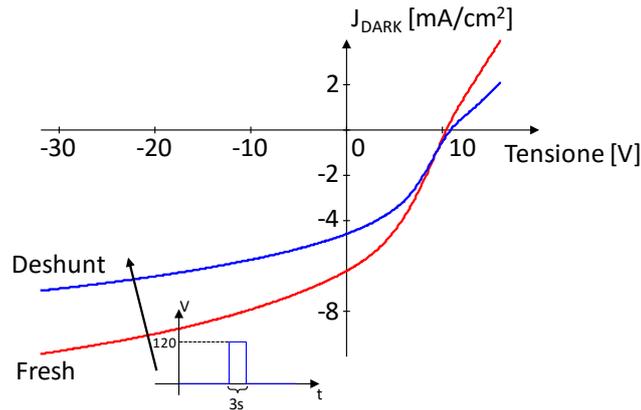


Figura 4.4 Correzione dello shunt tramite l'applicazione di un impulso di tensione della durata di circa 3 secondi.

che raggiungono la cella in caso di assenza del plexiglass fosse uguale alla quantità di fotoni che raggiungono la cella in presenza del plexiglass, il LED è stato calibrato opportunamente.

Durante lo stress, i moduli, mantenuti a tensione costante (-120V) e illuminati a 1Sun, sono stati posti a cinque temperature differenti. La Tabella 4.3 indica quali nomi sono stati attribuiti ai moduli e quale fosse la temperatura alla quale sono stati stressati. La durata complessiva dello stress è costante per ogni modulo (309800s, ossia 86 ore), mentre le misure sono state effettuate a intervalli di tempo logicamente distanziati l'uno dall'altro. Si noti che, per ragioni tecniche legate alla costituzione del setup di misura, ciascuna misura viene effettuata in presenza della stessa temperatura a cui è stato effettuato lo stress.

Il primo passo di stress, della durata di pochi secondi, è necessario al dispositivo per stabilizzare la propria condizione. Un tale impulso di tensione, infatti, è sufficiente ad eliminare lo shunt comune a tutti i moduli (nominalmente uguali), che va a modificare la caratteristica di corrente nella misura di J_{DARK} . Un esempio è riportato in Figura 4.4, dove si può notare che la corrente, in tensione inversa, scende di 2mA/cm^2 , mentre in regione di tensione diretta, si abbassa lievemente in corrispondenza delle alte tensioni.

4.4 Effetto degli stress ISO

Anche in questo caso l'analisi delle celle è stata compiuta misurando le caratteristiche J-V registrate durante lo stress e al suo termine (sia sotto illuminazione sia in buio). Dai grafici che ne derivano sono stati estratti numerosi altri parametri, secondo quanto fatto nel capitolo precedente con le celle singole.

Come si vedrà più avanti, l'estrapolazione dei parametri non può essere esatta a causa dei già enzionati effetti parassiti che compaiono in seguito al collegamento in serie di più celle singole.

Ulteriori problematiche derivano dal fatto che alcune celle che compongono il modulo possono essere interessate a cammini conduttivi di conducibilità molto elevata (i cosiddetti shunt) o potrebbero soffrire di una tensione di accensione diversa da quella delle altre celle collegate in serie.

4.4.1 Caratteristiche J-V

In Figura 4.5 sono riportate le caratteristiche J-V dei moduli stressati con la stessa tipologia (indicata nell'angolo in alto a sinistra di ciascun grafico). Le misure sono state effettuate

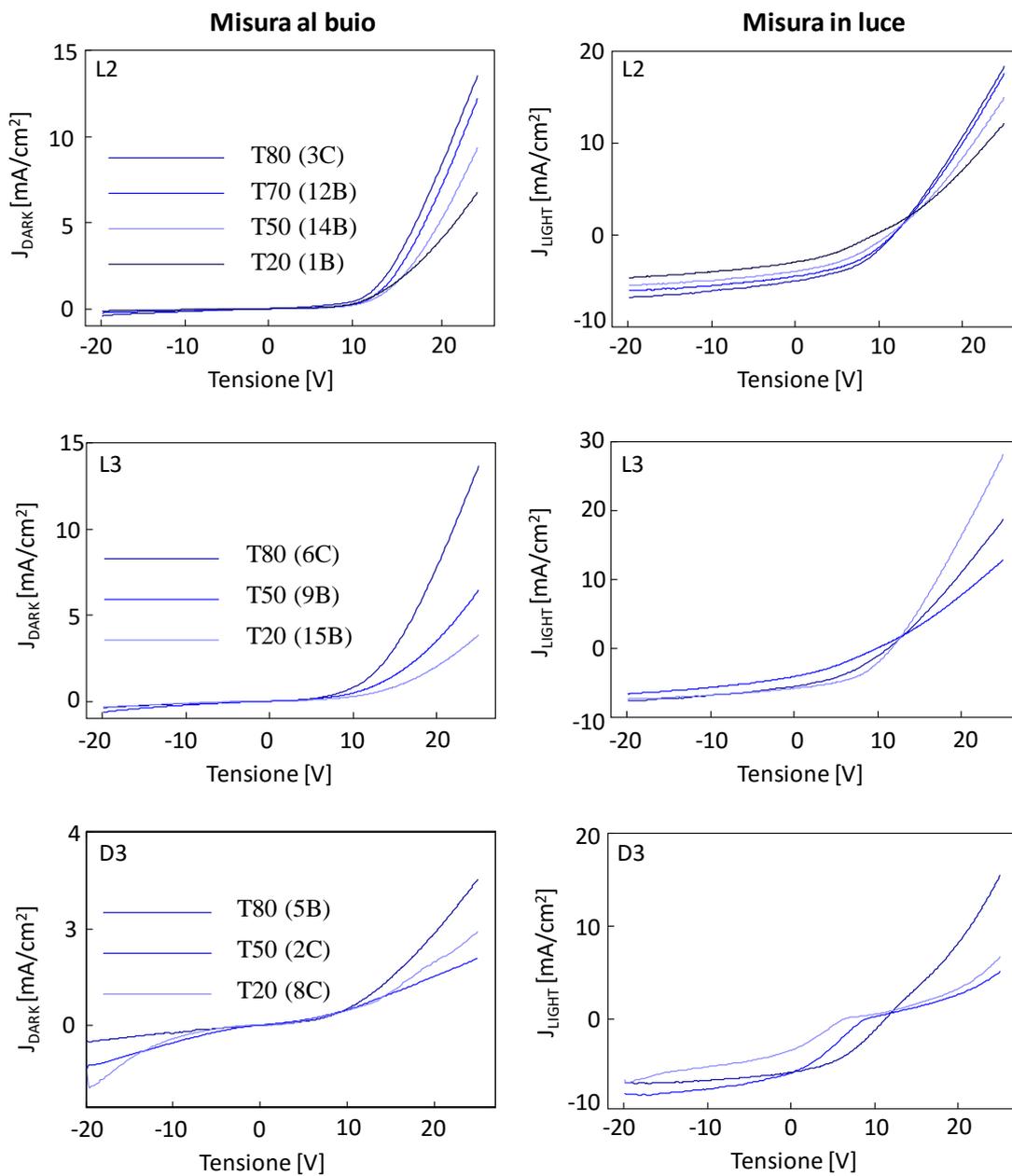


Figura 4.5 Caratteristiche J-V effettuate in condizioni di buio e di luce. In ogni gruppo di curve di ciascun grafico, ogni colore si riferisce a una cella diversa stressata con la stessa tipologia, ma portata a punti di degradazione finale differenti.

al termine dello stress sia in condizione di luce (1Sun) che in condizione di buio, per tensioni che variavano in un intervallo compreso tra -20V e +25V.

Le curve presenti all'interno di ogni grafico rappresentano ognuna una cella diversa, portata però ad un punto di degradazione differente. La misura effettuata al buio, corrispondente alla prima colonna di Figura 4.5, presenta talvolta una corrente abbastanza alta in condizioni di tensione inversa. Questo comportamento non dovrebbe verificarsi per una cella ideale, e il motivo della sua presenza è da ricercarsi nella presenza di shunt, ossia cammini conduttivi ad alta conducibilità eliminabili fornendo alla cella un impulso di tensione abbastanza alta. In questo modo lo shunt sarà forzato a condurre molta corrente e, di conseguenza, dissiperà molta potenza e calore. Ciò è sufficiente a "bruciare" il cammino conduttivo, modificando la struttura polimerica e impedendo alla corrente di passare.

I grafici riportati mostrano che gli stress di tipologia L2 e L3 vanno ad agire principalmente sulle caratteristiche misurate in light. Per quanto riguarda le J_{DARK} , infatti, si osserva una diminuzione ordinata della corrente condotta in tensione inversa: ad ogni passo di stress si può infatti vedere come la corrente si riduca. Altrettanto non si può dire per le curve estrapolate una volta illuminate le celle: esse, infatti, sembrano mostrare un andamento non prevedibile della fotocorrente. Lo stress D3, a differenza degli altri due tipi di stress, presenta invece un andamento molto più disordinato: al crescere del tempo di stress, infatti, la corrente J_{DARK} non segue un andamento preciso. Addirittura, in regione di tensione inversa, la corrente condotta quando l'efficienza si è ridotta dell'80% è più alta rispetto ai casi precedenti. D'altro canto è possibile anche notare come la porzione di corrente in regione inversa sia quasi simmetrica rispetto alla corrente in regione diretta. Questo potrebbe essere segno della perdita della caratteristica rettificante delle celle solari, che si trasformano progressivamente in resistenze con caratteristiche simmetriche.

La corrente J_{LIGHT} prodotta in seguito allo stress D3 presenta la caratteristica che subisce maggiori variazioni in assoluto. Non solo, infatti, la corrente cala fino quasi a raggiungere la J_{DARK} , ma la forma della curva stessa risulta compromessa.

È evidente, dunque, come lo stress D3 alteri pesantemente lo stato della cella. Confrontando le condizioni imposte dagli stress si può vedere che questa tipologia di stress è l'unica ad imporre un valore di umidità molto alto. Evidentemente tale fattore è da ritenere il principale responsabile di una così marcata degradazione del dispositivo.

Nel seguito, per le celle Dead, viene mostrato come il procedimento di degradazione si riflette sulle curve J-V. I tempi di ciascuna misurazione sono indicati nelle legende. Il momento dell'ultima misura indica il tempo totale di stress a cui è stata sottoposta la cella prima di divenire

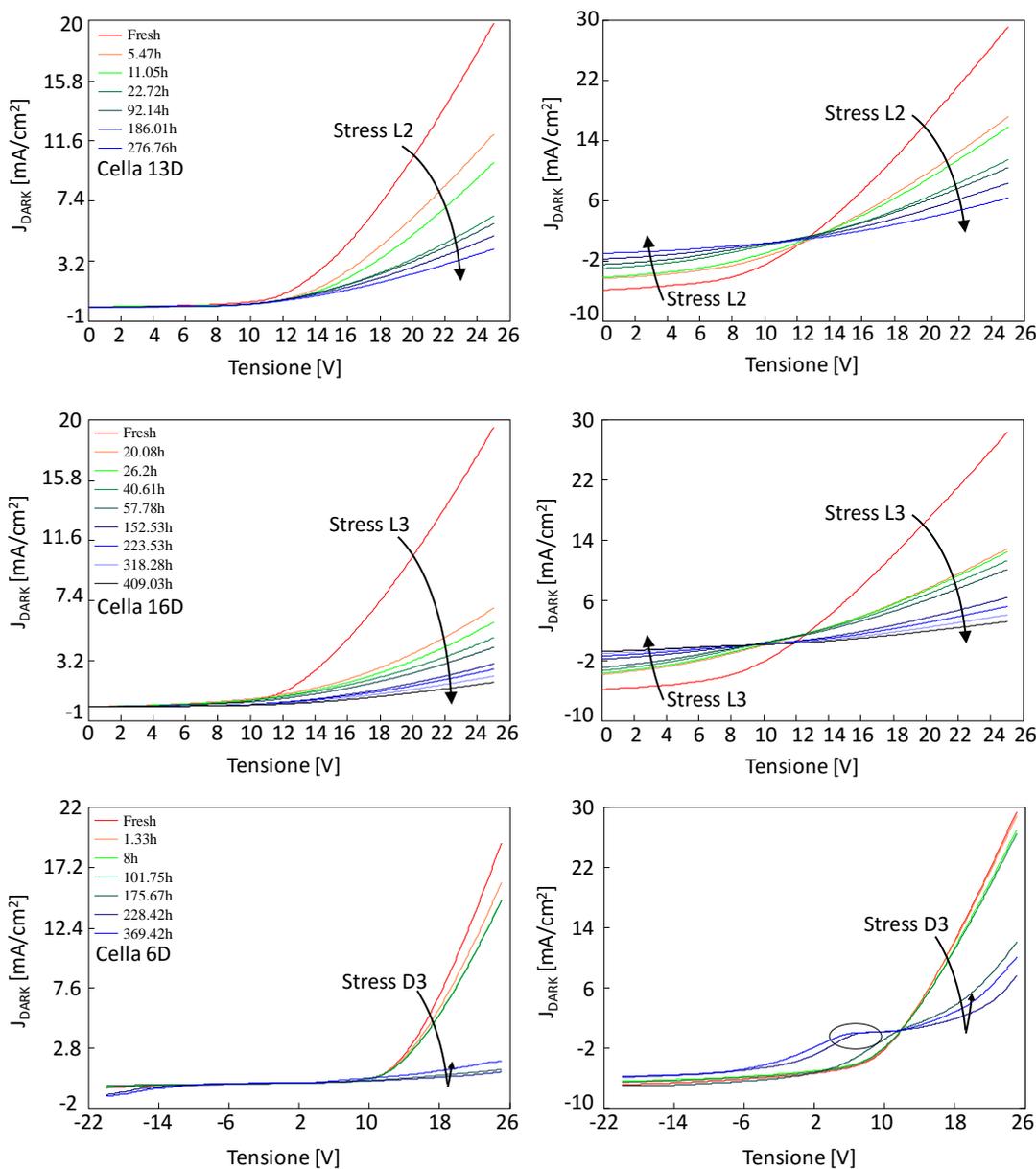


Figura 4.6 Andamento delle curve J-V ad ogni passo di stress, per ogni tipologia di stress.

completamente inutilizzabile (dalle 280 ore alle 400 ore). Si può facilmente notare che, come predetto, gli stress L2 ed L3 provocano una diminuzione “ordinata” della corrente (ossia, all’avanzare del tempo di stress, essa diminuisce sia in regione di tensione diretta che in regione di tensione inversa). L’eccezione si ha per lo stress di tipologia D3. Come si diceva precedentemente, la corrente non segue uno schema preciso negli ultimi passi di stress: in queste ultime ore, infatti, la caratteristica J-V sembra tendere a valori leggermente più elevati. Si conferma, inoltre, la comparsa di una forma dissimile alle altre, che presenta un comportamento somigliante a quello di un flesso in corrispondenza degli 8V (nella caratteristica in Light).

4.4.2 Corrente di cortocircuito (J_{CC}) e tensione di circuito aperto (V_{OC})

Esattamente come fatto per le celle singole, anche con i moduli è stato possibile estrarre i valori di corrente di cortocircuito (J_{CC}) e di tensione di circuito aperto (V_{OC}). Ancora una volta si ribadisce che questi valori non corrispondono esattamente alle condizioni in cui tutte le 16 celle costituenti il modulo si trovano in cortocircuito (tensione applicata pari a zero) o in circuito aperto (corrente nulla).

Nel caso della condizione di cortocircuito, infatti, il dispositivo di misura impone tensione nulla ai capi della serie di celle solari. Nel caso ideale, in condizioni di illuminazione, ciascuna cella dovrebbe fornire la stessa corrente in corrispondenza della tensione nulla. Nella realtà le cose vanno diversamente: supponendo l'assenza di shunt, quando il dispositivo viene illuminato, ciascuna cella solare non fornisce lo stesso valore di corrente a causa delle diverse capacità di fotogenerare portatori. La serie, dunque, si porta nelle condizioni di condurre un valore intermedio di corrente, tale per cui ciascuna cella si polarizza a valori di tensione diversi da 0. Il risultato, dunque, è che il modulo risulta polarizzato a tensione nulla, ma la corrente erogata non è quella di cortocircuito di ogni cella.

Considerazioni analoghe valgono nel caso di tensione di circuito aperto sul modulo. Al fine di ottenere una corrente nulla all'interno della serie di celle, l'apparato di misura deve forzare una corrente uguale ed opposta a quella generata. In condizioni ideali, in cui la caratteristica J-V di ogni cella è identica, la tensione di polarizzazione di ogni dispositivo dovrebbe essere $\frac{V_{OC}}{16}$. Ancora una volta, però, la capacità di ogni cella di generare portatori e di condurli è differente. Di conseguenza, ogni cella si porta ad un valore di tensione differente da quello registrato all'estremità della serie, col risultato che la condizione di circuito aperto (e quella di cortocircuito) di cui si parla in questo paragrafo fa riferimento soltanto al modulo e non alle singole celle. Ciò può comunque essere una buona indicazione per comprendere il funzionamento del modulo visto come un'unica cella solare. In Figura 4.7 sono rappresentate tre curve J_{LIGHT} ottenute dalle misurazioni sulle celle singole (in condizioni di cella fresh, ossia non ancora stressata). Come già rilevato, le tre celle presentano una diversa capacità di generare corrente, e in tensione inversa seguono un andamento lineare crescente. Il punto di intersezione di ciascuna curva con l'asse delle ordinate indica la corrente di cortocircuito della rispettiva cella solare, mentre la pendenza in regione inversa (indicata in figura come g_i) ne rappresenta la conduttanza. Poiché la corrente erogata dal modulo di celle deve essere uguale per tutte le celle che lo compongono, allora:

$$I = I_{CCi} + g_i V_i$$

Cioè ogni cella deve polarizzarsi alla tensione V_i per poter erogare la corrente I . Tale tensione sarà ovviamente data da:

$$V_i = \frac{I - I_{CCi}}{g_i} = r_i(I - I_{CCi})$$

La somma delle tensioni a cui si porta ciascuna cella dovrà fornire la tensione a cui è sottoposto l'intero modulo, cioè 0. Di conseguenza la corrente fornita dal modulo in condizioni di cortocircuito dovrà essere:

$$I = \frac{\sum r_i I_{CCi}}{\sum r_i} \quad (4.1)$$

Il ragionamento vale, ovviamente, soltanto nel caso in cui tutte le caratteristiche delle celle siano simili tra loro, e suggerisce che la corrente totale sia una media pesata delle correnti di

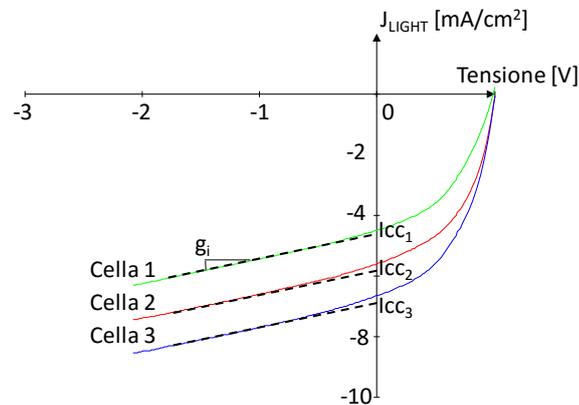


Figura 4.7 Tre diverse celle singole con differente capacità di generare corrente.

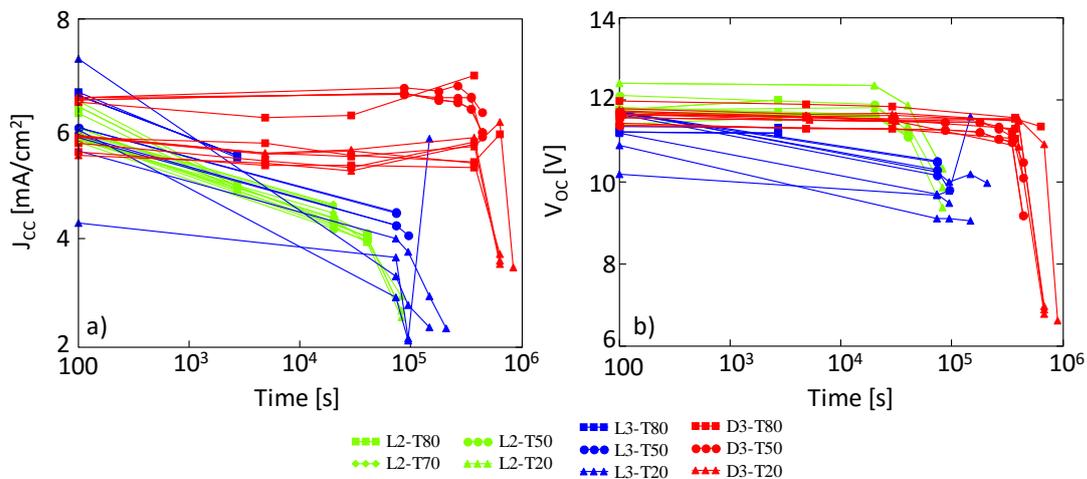


Figura 4.8 Andamento della corrente di cortocircuito (a) e della tensione di circuito aperto (b) in funzione della tipologia e del tempo di stress.

cortocircuito di ciascuna cella. Il peso attribuito a ciascuna corrente è legato alla resistenza posta dalle celle stesse in regione di tensione inversa. Purtroppo questo ragionamento può rimanere soltanto teorico. Un'applicazione più approfondita richiederebbe l'accesso, ossia la possibilità di contattare, alle singole celle componenti il modulo.

La Figura 4.8 mostra l'andamento dei parametri di corrente di cortocircuito e tensione di circuito aperto per diversi istanti di ciascuno stress. Ovviamente, a causa della diversità dei moduli e dell'intrinseca diversità delle singole celle che li compongono, le cinetiche non si presentano pulitissime. È comunque evidente come tutte le celle appartenenti alla stessa tipologia di stress seguano lo stesso trend.

La J_{CC} , mostrata in Figura 4.8a, mostra come gli stress L2 ed L3 degradino la cella in maniera abbastanza lenta inizialmente (infatti il valore di corrente di cortocircuito passa da circa 6.5mA a 4.5mA in 20000-30000 secondi), e molto più rapida dopo che sono trascorsi dai 50000 ai 10^5 secondi. Per quanto riguarda lo stress D3, invece, l'effetto risulta molto differente. J_{CC} , infatti, si mantiene fissa allo stesso valore fino agli ultimi passi di stress (corrispondenti a circa $3 \cdot 10^5$ s), per poi calare drasticamente in un centinaio di ore. Le conclusioni che si possono trarre da questo andamento sono le stesse che sono state avanzate precedentemente per le caratteristiche JV: l'umidità sembra non degradare la cella nelle prime fasi dello stress, probabilmente grazie all'impermeabilità dello strato protettivo. Dopo molte ore, tuttavia, essa penetra fino al substrato e, in combinazione con la temperatura, inizia un rapido processo di degradazione del dispositivo. Il ritardo con cui si osserva il degrado può essere correlato col tempo richiesto all'aria o al vapore acqueo a penetrare lo strato di incapsulamento.

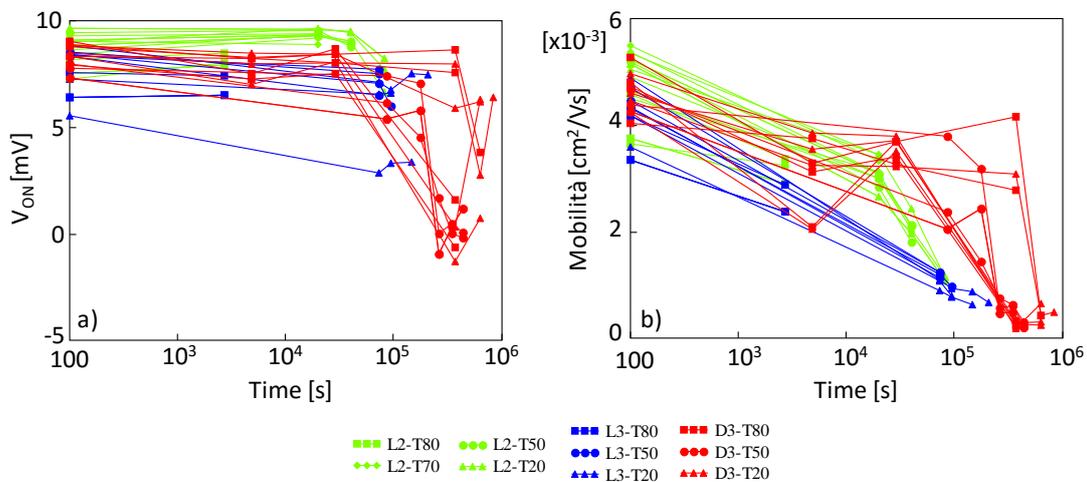


Figura 4.9 Andamento della tensione di accensione (a) e della mobilità (b) in funzione della tipologia e del tempo di stress.

Lo stress L2, invece, sembra degradare più rapidamente il modulo rispetto a quanto non faccia lo stress di tipo L3. Poiché la degradazione è ben visibile molto prima che l'effetto dell'umidità si manifesti, l'abbassamento dei valori dei parametri può essere ricollegato ad una differente temperatura ed illuminazione.

4.4.3 Tensione di accensione (V_{ON}) e mobilità (μ)

I grafici in Figura 4.9 indicano l'andamento della tensione di accensione V_{ON} e della mobilità estrapolate per i moduli. I tre stress non agiscono in maniera molto differente sulle tre celle, e gli andamenti dei parametri estrapolati appartengono tutti alle stesse fasce di valori.

La mobilità è stata estrapolata posizionandosi sul punto di flesso esibito dalla corrente in buio, come descritto nel Paragrafo 3.3.1. Come era facile attendersi, la mobilità cala allo scorrere del tempo di stress. Ciò è confermato da quanto osservato sulle curve J_{DARK} -V di Figura 4.6, in cui la pendenza della curva che descrive la corrente decresce, in regione diretta, ad ogni passo di stress.

Ancora una volta lo stress D3 si dimostra essere quello che meno va ad influire sui moduli nei primi 10^5 s di stress (circa 28 ore). Dopodiché sia la mobilità che la tensione di accensione decrescono rapidissimamente, ripetendo quanto fatto per la tensione di accensione e la corrente di cortocircuito. Gli stress L2 ed L3 presentano un andamento decrescente in ogni momento dello stress, sia per quanto riguarda μ che per quanto riguarda V_{ON} . Entrambi i parametri sono caratterizzati da una velocità di degradazione maggiore nello stress L3 rispetto allo stress L2. Tutte queste osservazioni confermano quanto detto nel paragrafo precedente.

4.4.4 Fotocorrente

La fotocorrente viene calcolata come riportato nel paragrafo 3.5.7 a partire dalle caratteristiche J_{LIGHT} e J_{DARK} misurate per i moduli e già rappresentate in Figura 4.6. Essa è rappresentata, in Figura 4.10, per gli stessi passi di stress già precedentemente riportati, e riguarda moduli che sono stati degradati fino al raggiungimento della completa rottura, testimoniata in molti casi da una curva di fotocorrente praticamente piatta. Gli stress L2 ed L3 provocano una diminuzione della corrente progressiva, come testimoniato dalle frecce riportate in Figura. Al contrario, lo stress D3 introduce un certo grado di disordine nell'abbassamento delle curve che descrivono la fotocorrente.

Notevole è il fatto che tutti gli stress, fin dal primo passo, non mantengono la forma iniziale della caratteristica, e ne modificano la concavità in regione diretta. Ancora una volta emergono differenze tra gli stress effettuati in Light e quelli effettuati in Dark. Nel primo caso, infatti, le curve

vengono deformate più lievemente rispetto a quanto avvenga nello stress D3, ma il valore di J_{PH} corrispondente alla tensione più alta subisce un calo molto rapido e costante, così come avviene per J_{CC} , come testimoniato in precedenza. È possibile dunque affermare che la capacità di generare corrente della cella viene alterata in modo molto pesante. Lo stress D3, nonostante modifichi molto la forma della curva, mantiene la corrente a valori abbastanza elevati, suggerendo la preservazione di una buona capacità di generazione. Tutte le caratteristiche presentano un calo della prestazione dopo le prime 170 ore di stress, esibendo una caratteristica che non può più essere accettabile per l'uso del dispositivo¹². Questo andamento è visibile anche nella caratteristica J_{LIGHT} , mentre risulta assente in J_{DARK} , segno che, effettivamente, ciò che va a degradare il Fill Factor (come verrà analizzato nel prossimo paragrafo) è la capacità della cella di generare portatori.

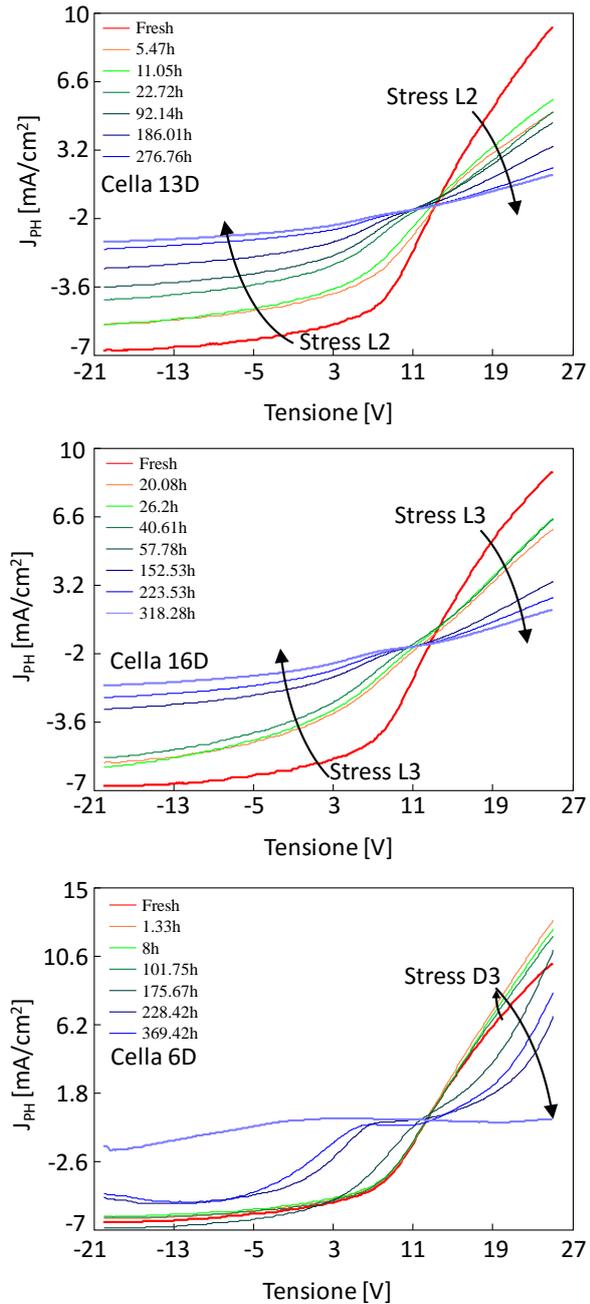


Figura 4.10 Fotocorrente in corrispondenza di vari passi di stress.

4.4.5 Fill Factor ed efficienza

La Figura 4.11 mostra l'andamento di Fill Factor ed efficienza. Per ottenere i valori riportati in figura sono state utilizzate le formule riportate nel Paragrafo 2.5.3. I valori, per dispositivi non ancora degradati, si attestano tutti attorno al 40% per quanto riguarda il Fill Factor, e attorno al 2% per quanto riguarda l'efficienza. Ciò è quantitativamente in linea con quanto trovato per le

¹² Si vede chiaramente, infatti, che la forma della fotocorrente non rispecchia più la classica forma prevista dal modello di Sokel-Hughes.

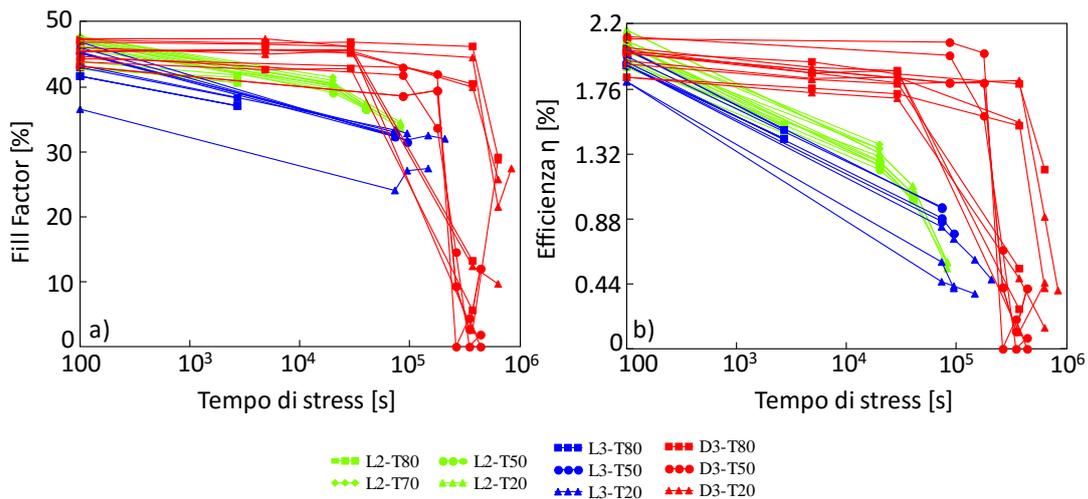


Figura 4.11 Andamento del Fill Factor (a) e dell'efficienza (b) in funzione della tipologia e del tempo di stress.

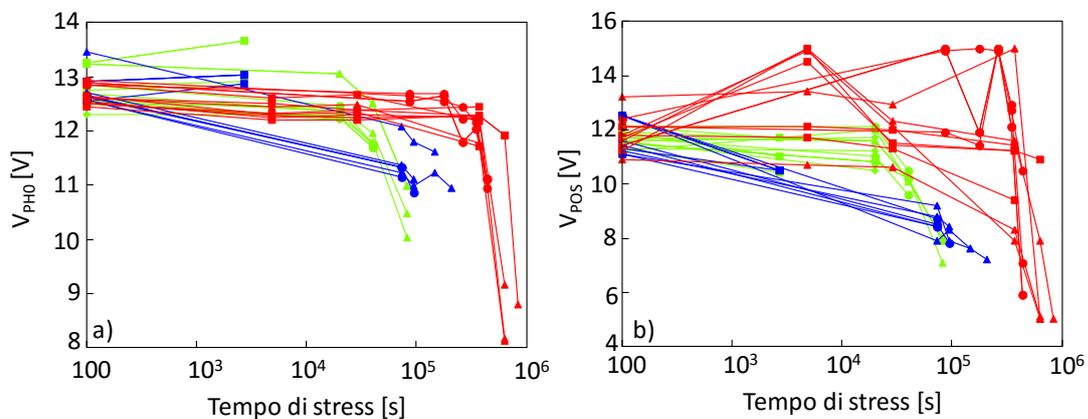


Figura 4.12 a) Andamento della tensione di annullamento della fotocorrente, V_{PH0} e (b) andamento della tensione in corrispondenza della quale la fotocorrente esibisce un flessa, V_{POS} (b) in funzione della tipologia e del tempo di stress.

celle singole nel 2.1. È interessante vedere come i parametri vengono degradati con il crescere del tempo di stress. Gli stress effettuati in condizioni di illuminazione presentano infatti un graduale calo di Fill Factor ed efficienza. Il primo, in particolare, non decresce particolarmente durante gli stress L2 e L3, conseguenza del fatto che la caratteristica J_{LIGHT} non risulta molto deformata. Diverso è il discorso per le cinetiche registrate in seguito ad una degradazione di tipologia D3. Come ci si poteva attendere dalle precedenti osservazioni sui parametri elettrici, il Fill Factor del modulo decresce rapidamente dopo circa 25 ore di stress a causa della deformazione avvenuta sulla caratteristica J_{LIGHT} . Nonostante ciò, l'efficienza dei dispositivi stressati D3 si mantiene su valori più elevati rispetto a quella dei dispositivi stressati con tipologia L2 o L3: quando i dispositivi stressati con questa tipologia hanno raggiunto la fine del loro ciclo vitale, infatti, i dispositivi D3 risultano ancora caratterizzati da valori abbastanza elevati dei parametri.

Non è necessario discutere molto l'andamento dei parametri V_{PH0} e V_{ZF} , già definiti nel Capitolo 12.1. Essi, infatti, seguono le cinetiche già descritte per i precedenti parametri estratti. Anche in questo caso valgono le considerazioni fatte per V_{OC} e per J_{SC} : i valori si riferiscono al caso in cui la tensione si divida equamente in tutte le celle. Non è infatti assicurato che la tensione a cui si manifesta il flesso sia data in egual misura da ciascuna cella. Ciò equivale a dire che, nonostante la caratteristica della corrente erogata dai moduli esibisca un punto di flesso, non è detto che ciascuna cella a quella stessa tensione manifesti un flesso nella propria caratteristica di fotocorrente. Allo stesso modo, la tensione a cui si annulla la fotocorrente V_{PH0} , non è suddivisa equamente tra le 16 celle che compongono il modulo.

A differenza di quanto succedeva con gli stress di tipo elettrico applicati alle celle singole, i cui risultati sono riportati nel Paragrafo 3.5.7, qui V_{POS} diminuisce con tutti gli stress. Nonostante tale parametro sia riferito alla caratteristica J-V dell'intero modulo solare, è possibile supporre che lo stesso andamento sia rilevabile in ciascuna cella che lo compone. Nell'interpretazione col diagramma a bande già proposta per le celle singole, ciò significa che, all'avanzare dello stress, sarà necessario fornire sempre meno tensione al modulo e alle celle per arrivare in condizione di bande piatte nella zona attiva del dispositivo (regione QFB). Questo si traduce in un aumento della somma dei valori di tensione di ciascuna barriera di potenziale nei punti di contatto con gli elettrodi (ossia ai margini della zona attiva). Seguendo il ragionamento già esposto in precedenza, è possibile dunque supporre che il drogaggio della zona attiva sia complessivamente calato per effetto, probabilmente, della temperatura o dell'illuminazione nell'ultravioletto¹³. Questo ragionamento è in accordo con il lieve aumento di Φ_B osservato nelle celle singole nel Capitolo precedente, ma è difficile spiegare fisicamente un tale fenomeno. Un'ipotesi più probabile, attribuisce la causa dell'aumento delle barriere al catodo in Ossido di zinco. Tale materiale, infatti, presenta una certa sensibilità ai raggi UV, e potrebbe aver modificato la propria funzione lavoro, risultando in un maggior dislivello fra il livello di Fermi del substrato e l'elettrodo. Questa ipotesi è ulteriormente avvalorata da quanto si può osservare in Figura 4.12a, che mostra l'andamento di V_{PH0} .

4.4.6 Parametri estratti dal modello: k_{REC} , k_{SEP} e G

Il modello proposto da Limpinsel et al. può essere applicato anche per i moduli solari in oggetto. A differenza di quanto ottenuto nelle celle singole, tuttavia, qui l'andamento dei dati sperimentali è difficile da seguire a causa della più articolata tipologia di stress e del fatto che le

¹³ Si ricorda che, a differenza delle celle singole, i moduli sono stati degradati sfruttando un vero e proprio simulatore solare. La conseguenza di ciò è che questi ultimi dispositivi sono stati degradati anche per mezzo di radiazioni UV.

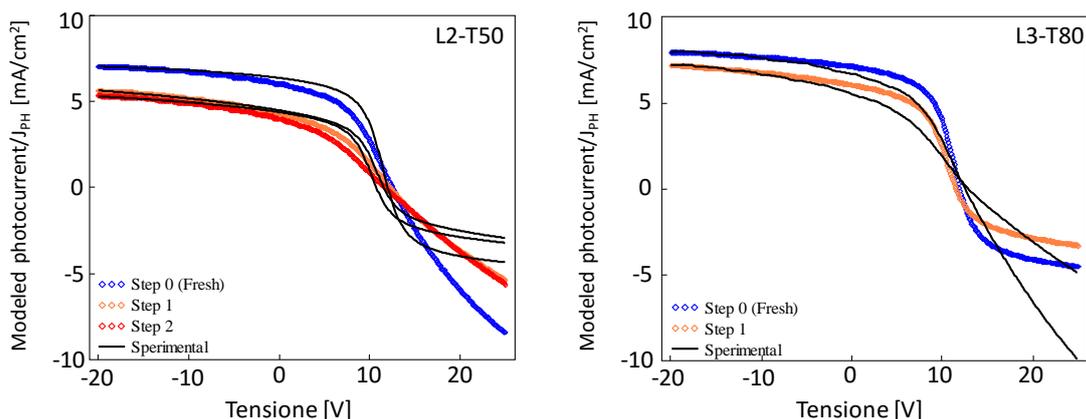


Figura 4.13 Fit col modello impiegato nelle celle singole sui dati sperimentali di fotocorrente ricavati dai moduli.

16 celle in serie, come già detto, presentano numerosi effetti parassiti non contemplati nello sviluppo del modello. In Figura 4.13 si può vedere come il modello riesca a predire i valori di fotocorrente soltanto per valori di tensione inferiore ai -10V, mentre nella regione operativa e nella regione diretta sia soltanto in grado di indicare l'andamento approssimativo della corrente. È chiaro, quindi, che anche i parametri G_x , k_{REC} e k_{SEP} estratti e riportati in Figura 4.14 non potranno che essere rappresentativi delle singole celle che rappresentano il modulo. È possibile tuttavia

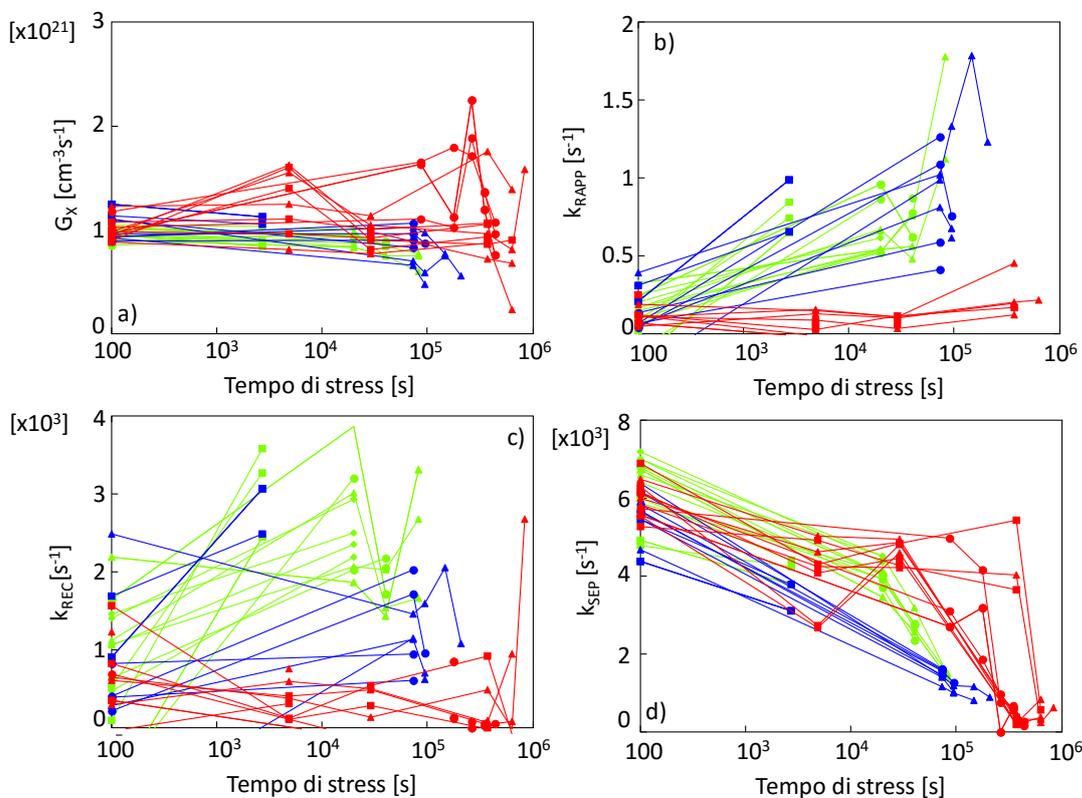


Figura 4.14 Cinetica dei parametri estratti dal modello. A) Generazione dei polaroni. B) Rapporto dei rate di ricombinazione e separazione, k_{REC}/k_{SEP0} . C) Rate di ricombinazione delle coppie elettrone/lacuna. D) Rate di separazione delle coppie elettrone/lacuna.

estrapolare ancora una volta la tendenza di G_x a rimanere circa costante ad un valore prossimo a $1021\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, mentre il rapporto $k_{\text{REC}}/k_{\text{SEP}}$ aumenta all'aumentare del tempo di stress. Tuttavia a differenza degli stress elettrici svolti sulle celle singole, in cui k_{SEP} restava circa costante, gli stress ISO L2, L3 e D3 comportano una diminuzione del tasso di separazione k_{SEP} piuttosto che un aumento della ricombinazione. Ciò si correla direttamente al calo della mobilità evidenziato in Figura 4.9.

A differenza di quanto avveniva negli stress effettuati sulle celle singole, qui la capacità di generazione della cella subisce un lieve calo, specialmente per quanto riguarda gli effetti effettuati in condizioni di luce. Il parametro G_x , comunque, si assesta, prima dell'inizio della degradazione, attorno ad un valore di $10^{21}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, esattamente come nelle celle singole. Il rate di separazione dei polaroni, k_{SEP} , subisce una pesante diminuzione per ogni tipo di stress, e passa da valori di circa $6 \cdot 10^3$ fino all'annullamento, o quasi. Ciò evidenzia il fatto che il modulo, giunto agli ultimi passi di stress nelle tipologie T20 (e in alcuni casi anche T50), perde completamente la capacità di generare cariche libere, nonostante modifichi di poco la propria capacità di generare polaroni. Questo comportamento giustifica la deformazione della curva nella caratteristica della fotocorrente (Figura 4.10), che agli ultimi passi di stress risulta quasi completamente piatta.

A deteriorare il buon funzionamento della cella vi è anche il tasso di ricombinazione, che durante lo stress subisce un incremento per qualsiasi tipologia di stress. La cosa è visibile praticamente soltanto negli stress L2 e L3, mentre lo stress D3 va ad agire su questo parametro soltanto lievemente, e nelle ultime ore del processo di degradazione.

4.5 Risultati degli stress elettrici effettuati in temperatura

I parametri presentati in questo paragrafo sono relativi allo stress effettuato in laboratorio sui moduli di celle solari. Anche in questo caso, come sempre fatto, si parte dall'analisi delle curve $J_{\text{PH}}-V$, che non verranno mostrate integralmente in modo da riservare maggiore attenzione direttamente ai parametri estratti. Tra questi, inoltre, verranno mostrati soltanto V_{OC} , I_{SC} e mobilità, che rappresentano un andamento significativo dello stato di degradazione della cella.

Per una descrizione della procedura di stress elettrico in temperatura dei moduli si veda il Paragrafo 4.3.2.

4.5.1 Caratteristiche J-V

La Figura 4.15 mostra due differenti caratteristiche di corrente estrapolate da moduli stressati a 20°C e a 60°C . È immediato accorgersi che la caratteristica che risente maggiormente

dello stress è la seconda, in cui si nota che sia J_{LIGHT} che J_{DARK} cambiano significativamente sin dai primi passi di stress.

4.5.2 Corrente di cortocircuito e tensione di circuito aperto

La Figura 4.16 mostra l'andamento di V_{OC} e di I_{SC} nel corso dello stress (normalizzati rispetto al valore letto immediatamente dopo aver bruciato gli shunt). Com'era facilmente intuibile dalle caratteristiche di corrente mostrate nel precedente paragrafo, la corrente di cortocircuito decresce in funzione della temperatura a cui è stato effettuato lo stress.

A basse temperature (20°C, 30°C, 40°C) lo stress degrada sensibilmente il modulo solare soltanto dopo un certo intervallo di tempo durante il quale la I_{SC} rimane circa costante. Tale tempo si riduce man mano che la temperatura aumenta. Successivamente I_{SC} decresce sempre con la stessa pendenza in funzione di $\log(t)$. Il ruolo della temperatura sembra riflettersi solo nella velocità di degradazione della cella: più la temperatura è alta, minore è il tempo necessario per ottenere un certo livello di degradazione.

Per quanto riguarda gli stress effettuati a 50°C e 60°C, la temperatura determina molto più pesantemente l'andamento della corrente di cortocircuito. Sin da subito, infatti, il dispositivo

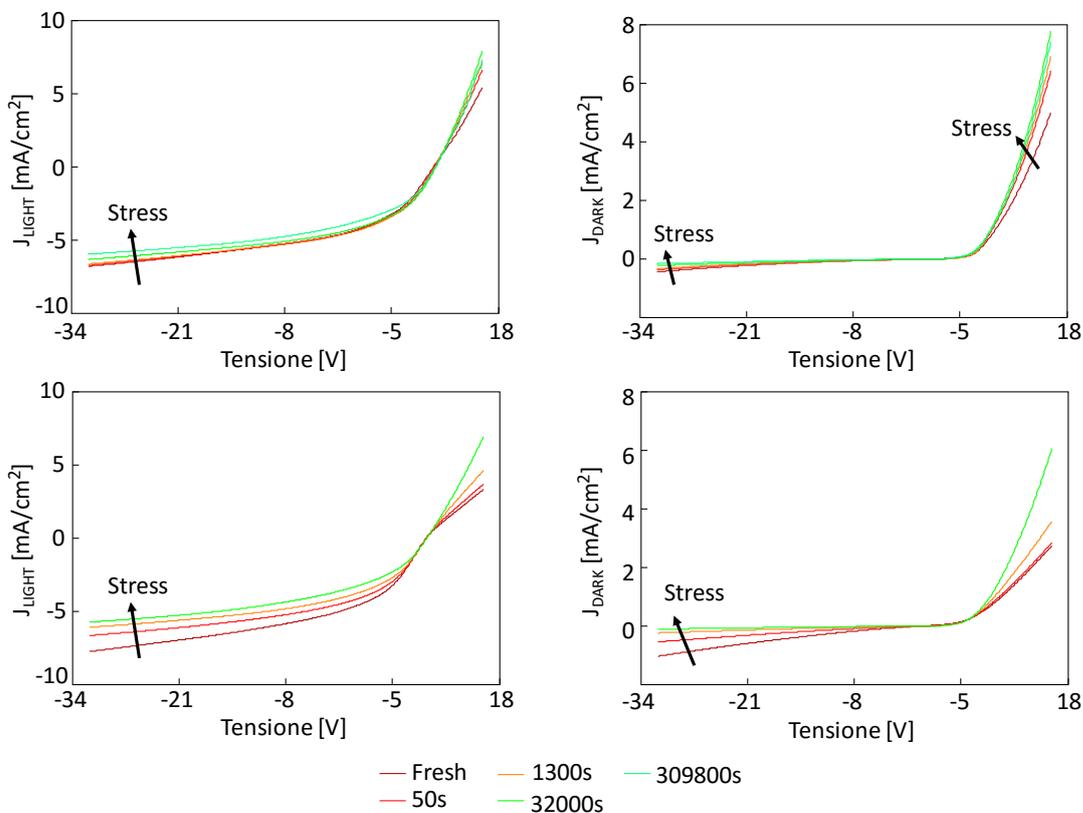


Figura 4.15 Caratteristiche J-V relative a due differenti moduli di celle solari durante lo stress a 20°C e a 60°C.

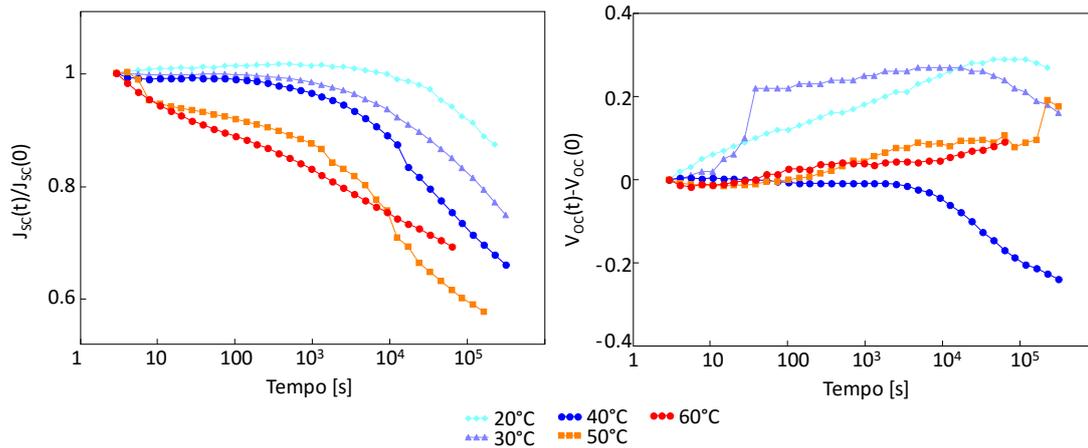


Figura 4.16 Dinamica della corrente di cortocircuito e della tensione di circuito aperto (normalizzate) nel corso dello stress.

va incontro a degradazione, che procede con la stessa velocità per i due tipi di stress fino al raggiungimento dei 1000 secondi. Dopodiché la cella degradata a 50°C vede un calo drastico di J_{sc} , che comincia a degradare più velocemente del tratto iniziale, e con la stessa velocità degli stress effettuati a 30°C, 40°C o 50°C (probabilmente perché legata all'effetto di tensione ed illuminazione). La curva associata allo stress effettuato a 60°C presenta una velocità di degradazione comparabile (o un po' inferiore) allo stress a 50°C: la corrente J_{sc} decresce sempre con la stessa velocità, mantenendo valori superiori a quelli misurati durante lo stress a 50°C (nonostante nei primi passi di stress la temperatura provochi un certo grado di abbassamento di corrente di cortocircuito). Questo suggerisce un certo grado di annealing all'interno della cella solare.

Per quanto riguarda la tensione di circuito aperto, il grafico in Figura 4.16 mostra come essa rimanga costante durante tutto il periodo di stress. Il valore normalizzato, infatti, varia al massimo del 2%.

4.5.3 Mobilità

L'andamento della mobilità è riportato in Figura 4.17. Prima di analizzare la dinamica del parametro è opportuno notare che i dati sperimentali sono stati ricavati con la cella sottoposta alla stessa temperatura di stress. Di conseguenza il valore di mobilità riportato potrebbe risentire dell'effetto della temperatura.

Anche in questo caso è possibile suddividere il comportamento delle celle in due gruppi. Gli stress effettuati a temperature basse (20°C, 30°C, 40°C) non hanno infatti una grossa influenza sulla dinamica della mobilità, che resta sempre all'incirca costante o cresce per non più del 50%. Diversamente gli stress effettuati a 50°C o 60°C comportano una crescita del parametro, che si

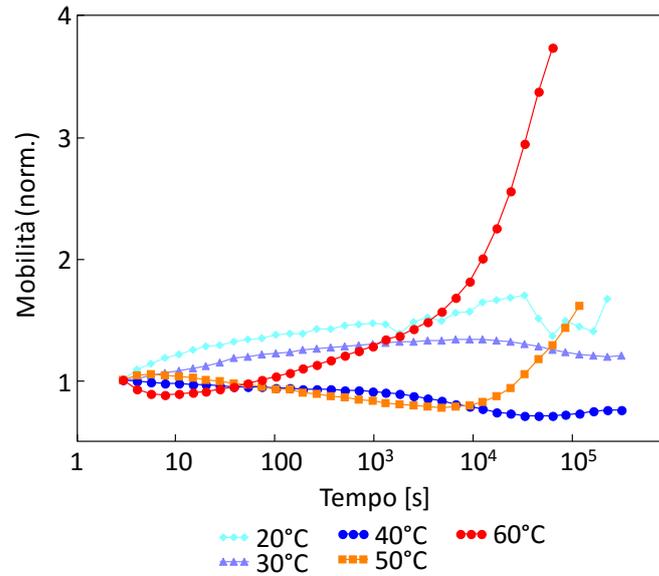


Figura 4.17 Andamento della mobilità durante il processo di stress. Il valore è stato normalizzato a quello successivo al passo di deshunt.

manifesta soprattutto nella fase finale dello stress a 50°C. Nel secondo caso (stress a 60°C), invece, l'aumento si manifesta sin da subito, e presenta una crescita di quasi quattro volte rispetto al valore iniziale. Questo, ovviamente, in accordo con quanto mostrato dalla caratteristica $J_{\text{DARK-V}}$, che aumenta la propria pendenza in tensione diretta.

La crescita della mobilità a 60°C e a 50°C è legato all'annealing a cui si faceva riferimento anche in merito alla corrente di cortocircuito. Anche in questo caso lo stress manifesta i suoi effetti dopo un certo periodo rispetto alla prima misura, specialmente per quanto riguarda le celle stressate a 50°C. Nelle celle stressate a 60°C, invece, l'effetto è molto marcato ed esercita un effetto determinante dopo 10000 secondi, mentre si riflette in un parziale annealing nel periodo precedente. In condizioni di alta temperatura, infatti, i polimeri possono disporsi in modo da miscelarsi in modo migliore, garantendo una maggior interfaccia di contatto tra accettore e donatore. Questo può tradursi in un aumento della mobilità all'interno della zona attiva.

Capitolo 5 Modello

5.1 Introduzione al modello

Come è stato ampiamente analizzato in precedenza, in letteratura sono presenti molti modelli in grado di simulare l'andamento della fotocorrente in una misura di tipo J-V. Il primo modello, il più semplice, è quello di Sokel-Hughes, poi esteso grazie a Braun e Onsager e agli studi di Limpinsel et al. La presenza di accumuli di carica alle interfacce con gli elettrodi, come si ha avuto modo di vedere, genera un piegamento nelle bande energetiche che descrivono il potenziale all'interno della zona attiva della cella solare. Questi piegamenti sono i maggiori responsabili della presenza di una corrente di diffusione in condizione di QFB, che Limpinsel et al. aveva supposto essere costante al variare della tensione (e quindi comportava una traslazione rigida della curva che descrive la fotocorrente). La spiegazione fisica proposta dagli autori è senza dubbio ottima, ed è la base che permette di comprendere i meccanismi che stanno dietro la degradazione delle celle solari (in particolare la discussione riguardante le barriere che si formano nelle regioni di interfaccia), ma si tratta di una spiegazione soltanto qualitativa. Essa, inoltre, fa uso di artifici matematici (come la somma di un contributo costante di corrente o la tensione V_{POS}) che nascono dall'osservazione delle discrepanze tra dati sperimentali e valori simulati.

Di qui la necessità di un modello matematico che tenga da conto la presenza di tutti i fattori caratterizzanti le celle polimeriche, migliorando e completando i modelli (spesso poco più che empirici) presenti in letteratura. Quello proposto in questo capitolo è un modello frutto dell'analisi dei dati analizzati in seguito ai numerosi tipi di stress effettuati, e parte da premesse matematiche e fisiche molto semplici. Molte di queste sono state già pensate in modelli precedenti, ma non tenute veramente da conto al momento dello sviluppo del modello in modo analitico. Un esempio su tutti è la presenza dei piegamenti del potenziale nelle regioni di

interfaccia: nonostante il modello di Limpinsel dia qualche informazione a riguardo, non ne tiene matematicamente conto, né è in grado di separare gli effetti singoli di anodo e catodo.

Un altro miglioramento di questo modello rispetto ai precedenti è la quantità di informazioni che si è in grado di estrapolare. Il modello, infatti, non si limita a generare una curva di fotocorrente in corrispondenza della tensione applicata alla cella, bensì permette di simulare l'andamento della concentrazione dei portatori, della corrente di diffusione e di deriva, il diagramma a bande e così via. La più grande innovazione, però, sta nel fatto che permette di monitorare l'effetto delle barriere sulla caratteristica di fotocorrente e di comprendere, tramite confronto con dati sperimentali, di capire quale delle due barriere stia andando incontro a degradazione durante il ciclo vitale.

Nei prossimi paragrafi si andrà a comprendere meglio come tale modello sia stato sviluppato, e quali siano effettivamente le sue potenzialità.

5.2 Ipotesi semplificative

Lo sviluppo del modello richiede di risolvere le equazioni di continuità di elettroni e lacune all'interno della zona attiva della cella. Se si volessero considerare tutti i contributi che interessano i portatori all'interno del dispositivo, le equazioni governanti i processi fisici sarebbero irrisolvibili in modo analitico e, oltretutto, si avrebbe un'ingente quantità di parametri di fit (ossia di parametri di input da fornire al modello per ottenere le simulazioni), che andrebbe ad intaccare la chiarezza del modello. Per questi motivi si è deciso di introdurre per prima cosa delle ipotesi che permettessero di semplificare il più possibile i conti successivi senza sacrificare la fedeltà alla realtà. In breve, le ipotesi introdotte sono le seguenti:

1. La cella solare è stata considerata non drogata. Per questo motivo i portatori che sono coinvolti nella generazione di fotocorrente sono soltanto quelli fotogenerati. Inoltre, all'applicazione di tensione, non è possibile che compaiano regioni di carica spaziale (RCS) all'interfaccia tra accettori e donatori.
2. Come evidenziato dagli studi di Limpinsel, all'interfaccia tra materiale attivo e catodo si viene a formare un accumulo di cariche negative (regione R1), mentre all'interfaccia tra strato attivo e anodo si viene a formare un accumulo di cariche positive (regione R3). Si assume che il profilo di carica in queste regioni segua un andamento "a gradino". Nella regione centrale, invece, il campo è supposto costante (regione R2).

Oltre alla condizione appena descritta, inoltre, è stata simulata una condizione in cui le cariche accumulate presentino un andamento più realistico, ossia esponenziale.

3. La probabilità di separazione, definita dal modello di Braun-Onsager, viene supposta costante all'interno di tutto il film, e dipendente dallo stesso campo elettrico E_0 presente nelle regioni più profonde del bulk (ossia quelle non interessate ad accumulo di carica).
4. La concentrazione di carica nelle regioni di barriera è indipendente dall'illuminazione (cioè la carica accumulata alle interfacce domina sulla carica generata). Di conseguenza, l'illuminazione non altera la forma del diagramma a bande.
5. Quando la tensione applicata è invertita ($V < 0$), o quando vale poche decine di mV in diretta, il bias non altera la distribuzione di carica nelle zone profonde del bulk della cella solare. Differentemente, quando la tensione è diretta e il voltaggio è abbastanza elevato, si osserva che l'iniezione altera lo stato dei portatori all'interno del film.
6. L'assorbimento di luce, e la conseguente generazione di coppie polaroniche e di coppie elettrone/lacuna, non è costante in tutta la zona attiva della cella. Essa presenta, infatti, un massimo in prossimità dell'interfaccia illuminata e cala esponenzialmente man mano che si addentra nel substrato.
7. La ricombinazione bimolecolare è trascurata (il che vale a dire che, nel modello di Braun-Onsager, $R=0$), come nei precedenti modelli.

Due di queste ipotesi, la 2 e la 5, sono di fondamentale importanza, e vengono ulteriormente spiegate nei prossimi due paragrafi. Esse, infatti, rappresentano una delle maggiori rotture coi modelli noti.

5.2.1 Ipotesi sull'accumulo di carica

Come è stato più volte ripetuto, nelle regioni della zona attiva a contatto con gli elettrodi si vengono a formare delle barriere di potenziale. Esse sono dovute ad un accumulo di carica legato al disallineamento tra le funzioni lavoro degli elettrodi e i livelli di Fermi della zona attiva. Supponendo, dunque, che non si vengano a formare regioni di svuotamento di carica, la zona attiva può essere suddivisa in tre regioni, soltanto due delle quali interessate ad un accumulo di carica.

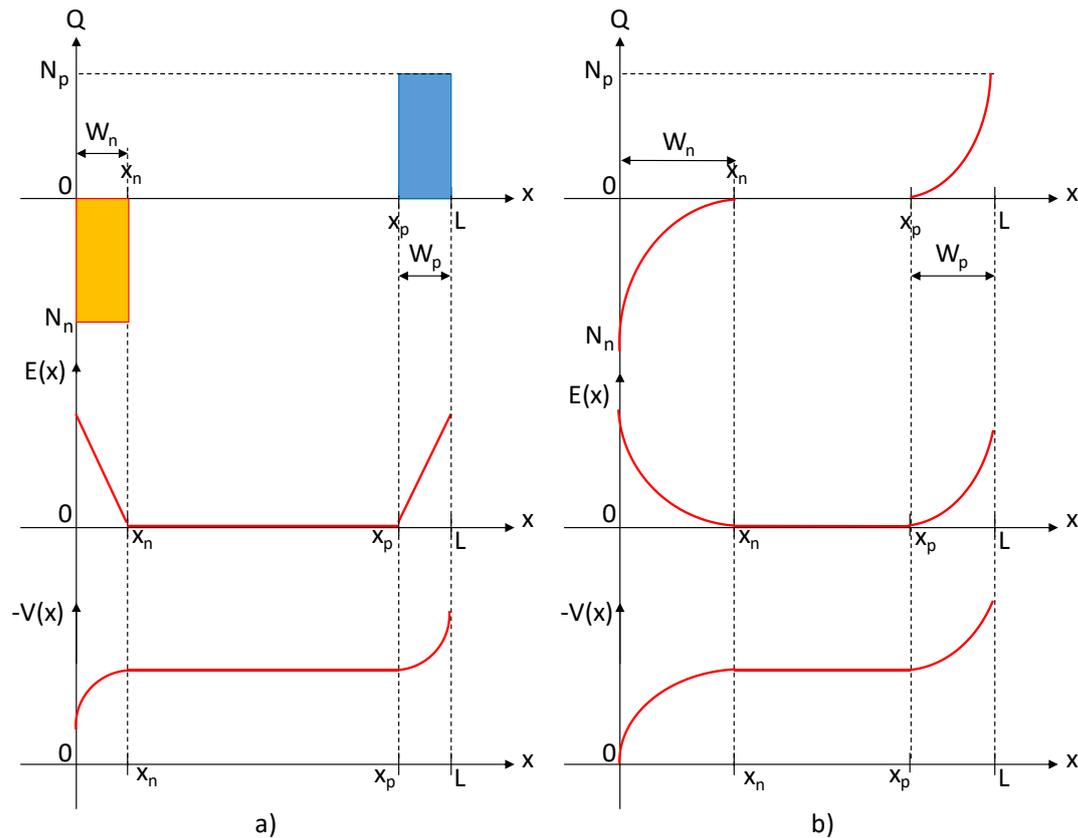


Figura 5.1 Andamento dei profili di carica, campo elettrico e tensione nei casi di a) Profilo di carica con distribuzione a gradino, b) profilo di carica con distribuzione esponenziale (seno iperbolico). Le figure sono tutte riferite alla condizione di quasi Flat Band (ossia quando $V=V_{POS}$).

Si suppone che la regione centrale non sia interessata a svuotamento di carica (cioè non compaiano regioni di carica spaziale). Questo in virtù del fatto che si suppone che il film non sia pesantemente drogato. Variando la polarizzazione applicata alla cella, soltanto le bande energetiche legate agli strati più interni subiscono piegamento, mentre le regioni di interfaccia vedono invariata la loro altezza di barriera.

Il profilo di carica in corrispondenza delle barriere può essere pensato come costituito da due possibili distribuzioni, entrambe illustrate nei grafici di Figura 5.1. In tutti i casi riportati, la cella fotovoltaica si trova in una condizione di tensione applicata tale da portarla nella condizione di Quasi Flat Band ampiamente descritta in precedenza.

La prima, e più semplice, distribuzione presenta un andamento della carica “a gradino”. Di conseguenza il valore di carica nelle tre regioni vale:

$$Q = \begin{cases} qN_n & x < x_n \\ 0 & x_n < x < x_p \\ qN_p & x > x_p \end{cases} \quad (5.1)$$

Per la legge di Gauss

$$E(x) = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \int_0^x \rho(x) dx + E_0 \quad (5.2)$$

Il campo elettrico è caratterizzato da una distribuzione lineare a tratti:

$$E(x) = \begin{cases} E_0 - \frac{qN_n}{\varepsilon \varepsilon_0} (x - x_n) & x < x_n \\ E_0 & x_n < x < x_p \\ E_0 + \frac{qN_p}{\varepsilon \varepsilon_0} (x - x_p) & x > x_p \end{cases} \quad (5.3)$$

Dove E_0 indica il valore del campo elettrico nelle regioni centrali del film della cella solare. Questo valore è nullo nel caso in cui ci si trovi in condizioni di Quasi Flat Band, ossia nel caso in cui la tensione applicata al dispositivo sia pari alla tensione V_{POS} . In generale, l'andamento del campo elettrico è di tipo lineare nelle regioni di barriera, mentre risulta costante nelle zone centrali del film (ed è nullo nelle condizioni di polarizzazione $V=V_{POS}$). Questa è una prima grande differenza con le ipotesi avanzate da Sokel per lo sviluppo del suo modello, in cui il campo elettrico era ritenuto ovunque costante.

Sapendo che la tensione in presenza di campo elettrico si trova risolvendo la seguente equazione:

$$V(x) = - \int_0^x E(x) dx \quad (5.4)$$

allora la tensione nelle tre regioni assumerà i seguenti valori:

$$-V(x) = \begin{cases} E_0 x + \frac{qN_n}{\varepsilon} x_n x - \frac{qN_n}{2\varepsilon} x^2 & x < x_n \\ E_0 x + \frac{qN_n}{2\varepsilon} x_n^2 & x_n < x < x_p \\ E_0 x - \frac{qN_p}{\varepsilon} x_p x + \frac{qN_p}{2\varepsilon} x^2 & x > x_p \end{cases} \quad (5.5)$$

A causa della presenza del termine di secondo grado nelle regioni di interfaccia, le bande energetiche (aventi la stessa forma della curva nel grafico che riporta il valore $-V(x)$) si piegano in modo parabolico. Nelle regioni interne del film, invece, le bande seguono un andamento lineare crescente o decrescente a seconda del verso del campo elettrico E_0 , che varia a seconda della tensione applicata al dispositivo.

La seconda distribuzione prevede che le cariche si dispongano all'interno del film con un andamento esponenziale, come riportato in Figura 5.1b. In questa condizione non è possibile

definire una regione in cui la carica si annulli completamente, a causa del comportamento asintotico della funzione esponenziale. È comunque possibile individuare delle regioni, estese diversamente dal caso della distribuzione costante, all'interno delle quali la concentrazione di carica è maggiore di un certo valore.

Il campo elettrico e il potenziale all'interno del film seguiranno anch'essi la distribuzione esponenziale, in relazione alla distribuzione simulata di carica. I risultati ottenuti applicando questa ipotesi verranno esposti alla fine del capitolo.

5.2.2 Ipotesi sull'assorbimento esponenziale

L'assorbimento della luce quando penetra all'interno di un materiale è matematicamente descritto dall'involuppo di funzioni con andamento esponenziale decrescente il cui coefficiente di smorzamento dipende dalla lunghezza d'onda della luce coinvolta. Per una zona attiva composta da un miscuglio di PCBM e P3HT, come nel caso in questione, il picco di assorbimento, corrispondente ad una lunghezza d'onda di circa 500nm, è di circa $\frac{1}{120nm} = 8.33 \cdot 10^6 nm^{-1}$. In questo modello semplificato si è scelto di approssimare l'assorbimento ad un comportamento esponenziale decrescente con costante di smorzamento $\alpha = 8.33 \cdot 10^6 nm^{-1}$. Nell'equazione (5.6) è matematicamente illustrato l'andamento dell'assorbimento all'interno della zona attiva.

$$G_{np}(x) = G_0 e^{-\alpha x} \quad (5.6)$$

Dove il tasso di generazione G_0 indica il rate di generazione di coppie elettrone/lacuna all'interfaccia illuminata.

Come noto, all'assorbimento di un fotone consegue la generazione di un eccitone (con tasso G), mentre la generazione di un eccitone dà luogo alla generazione di una coppia di polaroni legati (con tasso G_x proporzionale a G). Per il modello di Braun-Onsager il tasso di generazione G_{np} di coppie elettrone lacuna è direttamente proporzionale a G_x e, di conseguenza, a G . Di conseguenza è possibile legare direttamente l'assorbimento dei fotoni prima descritto con la generazione dei polaroni: i due andamenti saranno quindi gli stessi.

Qualitativamente, si può affermare che in prossimità dell'interfaccia illuminata sono generati molti più portatori rispetto a quanti ne

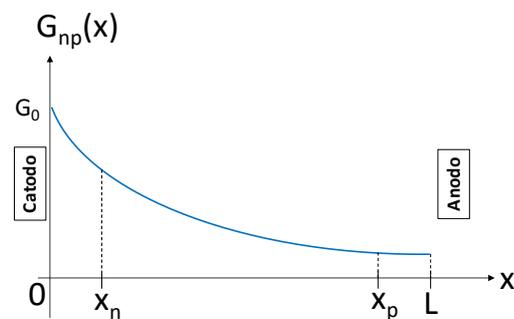


Figura 5.2 Andamento matematico della generazione dei portatori all'interno del film organico della cella solare.

vengano generati in prossimità dell'interfaccia non illuminata. Fatto centrale di tutta la successiva analisi, inoltre, è che le cariche vengono generate in ogni punto del film, compresa la zona di piegamento tipica delle barriere.

Si noti infine che anche questa ipotesi differisce da quanto fatto da Sokel e Hughes, secondo cui la generazione all'interno del film è ovunque costante [Lee10].

5.3 Trattazione matematica del modello a distribuzione di carica costante

5.3.1 Equazione di partenza

La base dello sviluppo del modello è da ricercarsi nell'equazione che descrive l'entità della corrente di elettroni e di lacune all'interno della cella solare. Essa, scritta per entrambi i tipi di portatori, è:

$$\begin{aligned} J_n &= q\mu_n E(x)n(x) + qV_T\mu_n \frac{dn}{dx} \\ J_p &= q\mu_p E(x)p(x) - qV_T\mu_p \frac{dp}{dx} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Derivando le due equazioni si ottengono le equazioni di continuità, secondo cui:

$$\begin{aligned} \frac{dJ_n}{dx} &= R - G_n \\ \frac{dJ_p}{dx} &= R - G_n \end{aligned} \quad (5.8)$$

Dove G_n e G_p indicano rispettivamente il tasso di generazione di elettroni e di lacune (ovviamente, in questo caso, $G_n=G_p=G_{np}$, che rappresenta il tasso già descritto precedentemente in relazione all'assorbimento di tipo esponenziale decrescente), mentre R indica il tasso di ricombinazione delle coppie elettrone/lacune, supposto assente per semplicità ($R \approx 0$).

Sostituendo le (5.7) nelle (5.8) si ottiene:

$$\begin{aligned} \mu_n n(x) \frac{dE(x)}{dx} + \mu_n E(x) \frac{dn(x)}{dx} + V_T \mu_n \frac{d^2 n(x)}{dx^2} &= -G_n \\ \mu_p p(x) \frac{dE(x)}{dx} + \mu_p E(x) \frac{dp(x)}{dx} - V_T \mu_p \frac{d^2 p(x)}{dx^2} &= G_p \end{aligned} \quad (5.9)$$

Si tratta dunque di due equazioni differenziali che descrivono il contributo di deriva e di diffusione all'interno del film organico. Le due equazioni differenziali del secondo ordine a

coefficienti variabili, sono risolvibili separatamente per ciascuna delle tre regioni definite nel Paragrafo 5.2.

Equazione per le regioni R1 ed R3

Per risolvere le (5.9), si nota preliminarmente che nella regione R1 e nella regione R3 il campo elettrico è analiticamente descritto da un'equazione lineare ($E(x) = mx + q$). Andando a sostituire nelle (5.9) normalizzate per V_T , si ottengono due equazioni del secondo ordine a coefficienti variabili la cui generica espressione è riportata nelle equazioni (5.10):

$$\begin{aligned} \frac{d^2n(x)}{dx^2} + a_i x \frac{dn(x)}{dx} + a_i n(x) &= -\frac{G_n}{\mu_n V_T} \\ \frac{d^2p(x)}{dx^2} + a_i x \frac{dp(x)}{dx} + a_i p(x) &= -\frac{G_p}{\mu_p V_T} \end{aligned} \quad (5.10)$$

Il termine q (termine noto dell'equazione generica analitica del campo elettrico) non entra nell'equazione poiché può essere azzerato con una semplice traslazione della curva che descrive il campo elettrico (come verrà illustrato in seguito). Dove la seconda equazione, riferita alla concentrazione di lacune, è stata moltiplicata per -1 . Il coefficiente a_i corrisponde al coefficiente angolare di $E(x)$ nella regione R1 ed R3 e, per come è stata scritta l'equazione, il segno di a_i cambia a seconda se ci si sta riferendo al caso degli elettroni o al caso delle lacune¹⁴:

Elettroni	Lacune	Regione
$a_1(x) = -\frac{qN_n}{V_T \varepsilon}$	$a_1(x) = \frac{qN_n}{V_T \varepsilon}$	R1
$a_3(x) = \frac{qN_p}{V_T \varepsilon}$	$a_3(x) = -\frac{qN_p}{V_T \varepsilon}$	R3

I termini $G_n=G_p$, sono le stesse funzioni definite nel Paragrafo 5.2.2, ossia $G_n(x) = G_p(x) = G_0 e^{-\alpha x}$.

Equazione per la regione R2

Un discorso a parte merita la regione R2 in cui il campo elettrico è costante. Sostituendo nelle equazioni (5.9) il valore di campo elettrico costante, infatti, si ottiene che il termine che coinvolge la derivata del campo elettrico ($\frac{dE(x)}{dx}$) si annulla, rendendo l'equazione di partenza più semplice. Di conseguenza, nella regione R2, le concentrazioni sono governate dalle seguenti equazioni differenziali:

¹⁴ La distinzione dei coefficienti nel caso di elettroni e di lacune sarà utile in seguito, quando si andranno ad esporre le soluzioni di queste equazioni.

$$a_2 \frac{dn(x)}{dx} + \frac{d^2n(x)}{dx^2} = -\frac{G_n}{\mu_n V_T} \quad (5.11)$$

$$a_2 \frac{dp(x)}{dx} + \frac{d^2p(x)}{dx^2} = -\frac{G_p}{\mu_p V_T}$$

Dove $a_2 = \frac{E_0}{V_T}$ per gli elettroni, mentre $a_2 = -\frac{E_0}{V_T}$ per le lacune.

5.3.2 Soluzioni dell'equazione

La risoluzione delle equazioni differenziali nelle tre regioni passa, ovviamente, per il calcolo di una soluzione all'omogenea associata e di una soluzione particolare (che soddisfi perciò le equazioni (5.14) e (5.15)). Esse permettono di scrivere le funzioni che descrivono le concentrazioni di elettroni e lacune nel seguente modo:

$$n(x) = \begin{cases} A_{R1}n1_{R1}(x) + B_{R1}n2_{R1}(x) + n0_{R1}(x) & \text{in } R1 \\ A_{R2}n1_{R2}(x) + B_{R2}n2_{R2}(x) + n0_{R2}(x) & \text{in } R2 \\ A_{R3}n1_{R3}(x) + B_{R3}n2_{R3}(x) + n0_{R3}(x) & \text{in } R3 \end{cases} \quad (5.12)$$

$$p(x) = \begin{cases} C_{R1}p1_{R1}(x) + D_{R1}p2_{R1}(x) + p0_{R1}(x) & \text{in } R1 \\ C_{R2}p1_{R2}(x) + D_{R2}p2_{R2}(x) + p0_{R2}(x) & \text{in } R2 \\ C_{R3}p1_{R3}(x) + D_{R3}p2_{R3}(x) + p0_{R3}(x) & \text{in } R3 \end{cases}$$

In cui la notazione $n1_{Ri}$ e $n2_{Ri}$ indica (con $i=1,2,3$) la soluzione omogenea dell'equazione (5.10) o (5.11) nella regione i , mentre $n0_{Ri}$ indica la soluzione particolare. Lo stesso si può dire per le notazioni $p1_{Ri}$, $p2_{Ri}$, $p0_{Ri}$, che esprimono le soluzioni per le equazioni che governano l'andamento della concentrazione delle lacune. I coefficienti A_{Ri} , B_{Ri} , C_{Ri} , D_{Ri} sono invece dei coefficienti che vanno ricavati applicando le opportune condizioni al contorno riguardanti la continuità delle variabili di stato e della corrente all'interno della zona attiva. Questo passaggio verrà illustrato nel seguito.

Soluzioni omogenee

Le equazioni (5.10) e (5.11) hanno come omogenea associata le seguenti espressioni:

<p>Omogenea associata alle (5.10)</p> $\frac{d^2n(x)}{dx^2} + a_i x \frac{dn(x)}{dx} + a_i n(x) = 0$ $\frac{d^2p(x)}{dx^2} + a_i x \frac{dp(x)}{dx} + a_i p(x) = 0$	<p>Omogenea associata alle (5.11)</p> $a_2 \frac{dn(x)}{dx} + \frac{d^2n(x)}{dx^2} = 0$ $a_2 \frac{dp(x)}{dx} + \frac{d^2p(x)}{dx^2} = 0$	(5.13)
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------

Dove $i=1,3$. Si ricorda, inoltre, che i coefficienti a_1 e a_3 variano in segno per le equazioni riferite al caso degli elettroni e delle lacune. Ciascuna di esse ammette due soluzioni per ogni portatore e per ogni regione, calcolabili tramite applicazione del metodo di d'Alembert.

Dopo alcuni calcoli, nelle regioni R1 ed R3 si ricava che la loro forma è la seguente:

$$\begin{aligned}
 n1_{R1}(x) &= p1_{R1}(x) = e^{-\frac{a_1(x-x_1)^2}{2}} \\
 n2_{R1}(x) &= p2_{R1}(x) = \sqrt{-\frac{\pi}{2a_1}} e^{-\frac{a_1(x-x_1)^2}{2}} \operatorname{erf}\left(x\sqrt{-\frac{a_1}{2}}\right) \\
 n1_{R3}(x) &= p1_{R3}(x) = e^{-\frac{a_3(x-x_3)^2}{2}} \\
 n2_{R3}(x) &= p2_{R3}(x) = \sqrt{-\frac{\pi}{2a_3}} e^{-\frac{a_3(x-x_3)^2}{2}} \operatorname{erf}\left(x\sqrt{-\frac{a_3}{2}}\right)
 \end{aligned} \tag{5.14}$$

Dove a_i assume lo stesso significato descritto precedentemente (con la distinzione tra il caso degli elettroni e il caso delle lacune, introdotta al fine di sfoltire l'elenco delle soluzioni), mentre la funzione $\operatorname{erf}(x)$ indica il seguente integrale:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \tag{5.15}$$

che non è altro che l'integrale della classica funzione Gaussiana normalizzata per un termine $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$. La funzione è indubbiamente complicata, e non rientra tra le funzioni standard tipicamente utilizzate, ma il suo valore può essere facilmente calcolato tramite l'utilizzo di un calcolatore. Si tratta quindi di una funzione del tutto analitica. Le $n2_{Ri}(x)$ possono essere riscritte in questo modo:

$$n2_{Ri}(x) = \int_0^x e^{\frac{a_2}{2}(t^2-x^2)} dt$$

I valori x_1 e x_3 provocano una traslazione della soluzione all'interno della zona attiva e i due valori equivalgono al valore spaziale in cui il campo elettrico presente nelle regioni R1 ed R3 si dovrebbe annullare. Questi valori possono essere facilmente ricavati dalle equazioni (5.3) imponendo l'uguaglianza a zero e invertendo la formula per ricavare x :

$$\begin{aligned}
 x_1 &= W_n + \frac{E_0 \varepsilon \varepsilon_0}{q N_n} \\
 x_3 &= L - W_p - \frac{E_0 \varepsilon \varepsilon_0}{q N_p}
 \end{aligned} \tag{5.16}$$

L'introduzione di questi termini assicura la continuità della soluzione all'interno della zona attiva e permette di non considerare il termine noto q nelle equazioni (5.10) e (5.11).

Per quanto riguarda le soluzioni omogenee delle (5.11), si ha un'espressione più semplice ed immediata. Esse, infatti, sono:

$$\begin{aligned} n_1(x) &= p_1(x) = 1 \\ n_2(x) &= p_2(x) = e^{-\alpha_2 x} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Ciò può essere facilmente provato sostituendo le soluzioni nelle (5.11), e verificando che siano soddisfatte.

Soluzioni particolari

Le soluzioni particolari sono leggermente più difficili da calcolare, e richiedono una soluzione differente per ciascuna delle tre regioni in cui è stata suddivisa la zona attiva. Ciascuna delle equazioni:

$$\begin{array}{ll} \text{(5.10) (R1 ed R3)} & \text{(5.11) (R2)} \\ \frac{d^2 n(x)}{dx^2} + a_i x \frac{dn(x)}{dx} + a_i n(x) = -\frac{G_0}{\mu_n V_T} e^{-\alpha x} & a_2 \frac{dn(x)}{dx} + \frac{d^2 n(x)}{dx^2} = -\frac{G_0}{\mu_n V_T} e^{-\alpha x} \\ + \frac{d^2 p(x)}{dx^2} + a_i x \frac{dp(x)}{dx} + a_i p(x) = -\frac{G_0}{\mu_p V_T} e^{-\alpha x} & a_2 \frac{dp(x)}{dx} + \frac{d^2 p(x)}{dx^2} = -\frac{G_0}{\mu_p V_T} e^{-\alpha x} \end{array}$$

Ammette una soluzione particolare, calcolabile attraverso il metodo della variazione delle costanti. Il metodo prevede, data un'equazione differenziale del secondo ordine a coefficienti variabili $y''(x) + a(x)y'(x) + b(x)y(x) = g(x)$, una sua soluzione particolare ha la forma $y_p(x) = c_1(x)y_1(x) + c_2(x)y_2(x)$, dove y_1 e y_2 sono soluzioni omogenee dell'equazione di partenza, mentre i coefficienti c_1 e c_2 sono ottenibili integrando i seguenti valori:

$$c_1'(x) = -\frac{y_2(x)g(x)}{y_2'(x)y_1(x) - y_1'(x)y_2(x)} \quad c_2'(x) = -\frac{y_1(x)g(x)}{y_2'(x)y_1(x) - y_1'(x)y_2(x)}$$

A denominatore è possibile riconoscere il Wronskiano di $y_1(x)$ e di $y_2(x)$.

I due coefficienti sono calcolabile grazie al fatto che si possiede un'espressione per le soluzioni omogenee e si ha una funzione $g(x)$ che funge da termine noto. Calcolando le derivate delle soluzioni omogenee e applicandone l'espressione alle formule che permettono di calcolare i coefficienti $c(x)$, si ricava che:

$$c_1'(x) = -\frac{G_0}{\mu V_T} e^{-\alpha x} \int_0^x e^{\frac{\alpha}{2} t^2} \quad c_2'(x) = -\frac{G_0}{\mu V_T} e^{-\alpha x} \quad (5.18)$$

Dove è stato reso implicito il fatto che la mobilità μ si possa riferire sia agli elettroni che alle lacune a seconda dei casi e che il coefficiente a sia applicato alla regione in questione.

Integrando le (5.18) si ricavano le soluzioni particolari nelle regioni R1 ed R3. Esse sono

$$\begin{aligned}
 n0_{R1} &= -\frac{G_0}{V_T \mu_n} \frac{1}{\lambda} \sqrt{-\frac{\pi}{2a_1}} e^{\frac{\lambda^2 - a_1^2 (x-x_1)^2}{2a_1}} \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda - a_1(x-x_1)}{\sqrt{-2a_1}}\right) \\
 p0_{R1} &= -\frac{G_0}{V_T \mu_p} \frac{1}{\lambda} \sqrt{-\frac{\pi}{2a_1}} e^{\frac{\lambda^2 - a_1^2 (x-x_1)^2}{2a_1}} \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda - a_1(x-x_1)}{\sqrt{-2a_1}}\right) \\
 n0_{R3} &= -\frac{G_0}{V_T \mu_n} \frac{1}{\lambda} \sqrt{-\frac{\pi}{2a_3}} e^{\frac{\lambda^2 - a_3^2 (x-x_3)^2}{2a_3}} \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda - a_3(x-x_3)}{\sqrt{-2a_3}}\right) \\
 p0_{R3} &= -\frac{G_0}{V_T \mu_p} \frac{1}{\lambda} \sqrt{-\frac{\pi}{2a_3}} e^{\frac{\lambda^2 - a_3^2 (x-x_3)^2}{2a_3}} \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda - a_3(x-x_3)}{\sqrt{-2a_3}}\right)
 \end{aligned} \tag{5.19}$$

La convenzione per i nomi dati a ciascuna soluzione è identica a quella usata precedentemente per le soluzioni omogenee.

Una soluzione particolare delle equazioni (5.11) può essere trovata ancora una volta col metodo di variazione delle costanti, oppure, più semplicemente, notando che la soluzione deve essere di tipo esponenziale. Essa vale:

$$\begin{aligned}
 n0_{R2} &= \frac{G_0}{V_T \mu_n} \cdot \frac{1}{\alpha^2 - a_2 \alpha} e^{-\alpha x} \\
 p0_{R2} &= \frac{G_0}{V_T \mu_p} \cdot \frac{1}{\alpha^2 - a_2 \alpha} e^{-\alpha x}
 \end{aligned} \tag{5.20}$$

5.3.3 Condizioni al contorno

I sistemi di equazione (5.12) permettono, una volta risolti, di calcolare i coefficienti A, B, C e D. Questo è possibile fissando alcune condizioni al contorno, fornite da 6 equazioni per ciascun tipo di portatore (tante quante sono i coefficienti da determinare):

- Il valore della concentrazione di carica agli elettrodi, supposta nulla:

$$\begin{aligned}
 A_{Ri} n1_{Ri}(0) + B_{Ri} n2_{Ri}(0) + n0_{Ri} &= 0 & C_{Ri} p1_{Ri}(0) + D_{Ri} p2_{Ri}(0) + p0_{Ri} &= 0 \\
 A_{Ri} n1_{Ri}(L) + B_{Ri} n2_{Ri}(L) + n0_{Ri} &= 0 & C_{Ri} p1_{Ri}(L) + D_{Ri} p2_{Ri}(L) + p0_{Ri} &= 0
 \end{aligned}$$

- Il valore delle concentrazioni nei punti di "raccordo" delle curve che ne descrivono l'andamento. In questo modo si trovano due ulteriori equazioni riferite agli elettroni e due equazioni riferite alle lacune. Un esempio è:

$$\begin{aligned}
 A_{R1} n1_{R1}(x_n^- - x_1) + B_{R1} n2_{R1}(x_n^- - x_1) + n0_{R1}(x_n^- - x_1) \\
 = A_{R2} n1_{R2}(x_n^+) + B_{R2} n2_{R2}(x_n^+) + n0_{R2}(x_n^+)
 \end{aligned}$$

$$A_{R2}n_{R2}(x_p^-) + B_{R2}n_{R2}(x_p^-) + n_{R2}(x_n^-) \\ = A_{R3}n_{R3}(x_n^+ - x_3) + B_{R3}n_{R3}(x_n^+ - x_3) + n_{R3}(x_n^+ - x_3)$$

Si noti che è stata effettuata la traslazione in x_1 o in x_3 a seconda della regione in cui si sta effettuando la valutazione della concentrazione. Quando si va a calcolare una concentrazione nelle regioni centrali del bulk, non si effettua alcuna traslazione.

Un'equazione simile viene imposta per le lacune.

- Le ultime due equazioni derivano dall'imporre la continuità alla corrente di elettroni e di lacune all'interno della zona attiva. Partendo dalle equazioni della corrente:

$$J_n = \mu_n E(x)n(x) + \mu_n V_T \frac{dn(x)}{dx}$$

$$J_p = \mu_p E(x)p(x) + \mu_p V_T \frac{dp(x)}{dx}$$

E imponendo $J_n=J_p$ nei punti di spezzamento si ricava, per gli elettroni:

$$\frac{dn(x_n^- - x_1)}{dx} + \frac{E(x_n^- - x_1)}{V_T} n(x_n^- - x_1) = \frac{dn(x_n^+)}{dx} + \frac{E(x_n^-)}{V_T} n(x_n^+)$$

$$\frac{dn(x_p^- - x_3)}{dx} + \frac{E(x_p^- - x_3)}{V_T} n(x_p^- - x_3) = \frac{dn(x_p^+)}{dx} + \frac{E(x_p^-)}{V_T} n(x_p^+)$$

Mentre, per le lacune:

$$\frac{dp(x_n^-)}{dx} + \frac{E(x_n^-)}{V_T} p(x_n^-) = \frac{dp(x_n^+ - x_1)}{dx} + \frac{E(x_n^- - x_1)}{V_T} p(x_n^+ - x_1)$$

$$\frac{dp(x_p^-)}{dx} + \frac{E(x_p^-)}{V_T} p(x_p^-) = \frac{dp(x_p^+ - x_3)}{dx} + \frac{E(x_p^- - x_3)}{V_T} p(x_p^+ - x_3)$$

Dove $E(x_n^-) = E(x_n^+) = E(x_p^-) = E(x_p^+) = E_0$, che corrisponde al campo elettrico calcolato nella regione R2.

La risoluzione del sistema di equazioni è facilmente effettuabile via software apposito, previo calcolo delle derivate delle soluzioni omogenee prima ricavate.

5.4 Risultati del modello

5.4.1 I parametri di fit e le simulazioni

Una volta ricavati i coefficienti moltiplicativi dei sistemi (5.12), il modello è pronto per fornire delle simulazioni di un certo numero di caratteristiche interne alla cella.

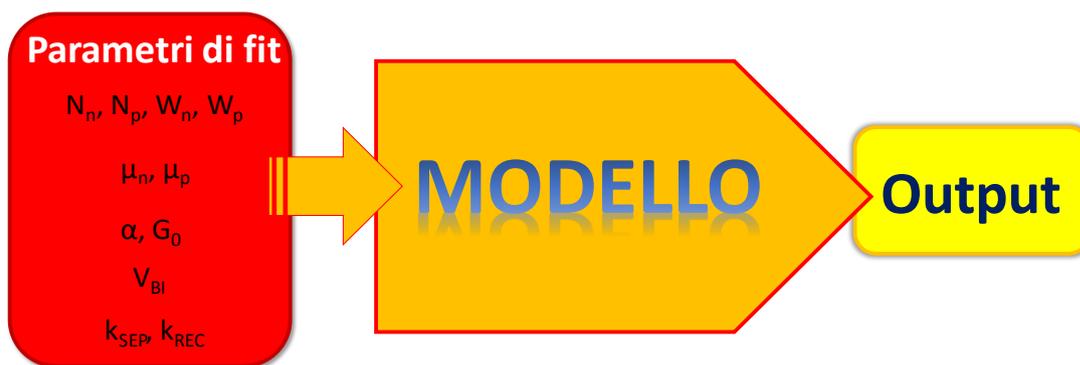


Figura 5.3 I parametri di fit vengono dati in input al modello, interpretabile come una "black box". Quest'ultimo restituisce in uscita le simulazioni.

Il modello fornisce dei dati in uscita previo inserimento di alcuni dati in ingresso, detti parametri di fit (esattamente come schematizzato in Figura 5.3). Essi riguardano le caratteristiche fisiche principali della cella solare e sono valori più o meno arbitrari, imposti all'inizio della simulazione. Variando questi parametri è possibile analizzare come cambiano i dati in uscita e, volendo, è possibile cercare la combinazione di parametri migliore per seguire il più perfettamente possibile dei dati sperimentali. I parametri in ingresso sono i seguenti:

- Per quanto riguarda le barriere, vengono fornite le concentrazioni dei portatori (N_n, N_p) e la profondità dei piegamenti alle interfacce (W_n, W_p).
- L'assorbimento viene simulato decidendo quale sia il valore di generazione dei portatori all'interfaccia illuminata (G_0) e quale sia il coefficiente di assorbimento α . Variando il segno di α , è possibile simulare l'illuminazione dalla parte del catodo o dalla parte dell'anodo¹⁵.
- Il rate di separazione delle coppie polaroniche all'interno del film a campo nullo (k_{SEP0}) è modificabile, anche se di norma esso è imposto dalla mobilità, dalla distanza media delle molecole all'interno del film e da altre costanti fisiche fisse nella simulazione (infatti $k_{SEP0} = \frac{\langle \mu \rangle q}{\epsilon_0 \epsilon} \frac{3}{4\pi a^3} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$). In tutte le simulazioni riportate in questo lavoro, si è scelto di mantenere k_{SEP0} fisso a 10^4s^{-1} . Ciò che invece è modificabile è il rate di ricombinazione k_{REC} , che assume valori praticamente mai superiori a 10^4s^{-1} in questo lavoro.
- È possibile variare inoltre la mobilità di entrambi i portatori (μ_n, μ_p) e la tensione di Built-In (V_{Bi}).

¹⁵ Poiché catodo e anodo bloccano la luce in maniera diversa, per poter far un confronto quantitativamente corretto, è necessario aumentare il valore di generazione G_0 imposta al catodo nel caso si voglia simulare un'illuminazione dalla parte dell'anodo.

Forniti i dati in ingresso e una certa tensione di polarizzazione, il modello genera le simulazioni di più grandezze fisiche, che vengono elencate nel seguito:

- Il valore stimato del piegamento alle interfacce, la tensione necessaria per raggiungere la condizione di QFB (V_{ZF}) e la tensione V_{PH0} . Si noti che la tensione V_{ZF} non viene stimata valutando la tensione corrispondente al punto di flesso della curva (ossia il punto di miglior simmetria), bensì viene calcolata come tensione necessaria al dispositivo per portarsi in condizioni di QFB (in cui il campo elettrico è nullo nelle zone centrali del film).
- Il diagramma della concentrazione di elettroni e di lacune in tutto il film.
- Il diagramma a bande (che include i piegamenti alle interfacce) e il diagramma del campo elettrico.
- La corrente di elettroni e di lacune in ogni punto del film.
- La corrente di diffusione e di deriva in ogni punto del film.

Il modello, inoltre, permette di visualizzare la caratteristica J_{PH} - V associata alla cella solare. Il flesso esibito dalla fotocorrente può essere evidenziato tramite la visualizzazione della derivata della fotocorrente. Il vantaggio di ciò sta nel fatto che è possibile visualizzare in maniera molto pratica e semplice come cambia la simmetria della curva al variare della tensione applicata.

5.4.2 Fit di dati sperimentali sulla fotocorrente e confronto col modello di Limpinsel

In Figura 3.21 è illustrato il fit di qualche passo di stress di una cella degradata tramite una corrente costante di $70\text{mA}/\text{cm}^2$ (in luce). Come si è notato in occasione della descrizione del fit, il modello di Limpinsel non è in grado di seguire perfettamente i dati sperimentali quando si giunge a tensioni paragonabili alle tensioni operative della cella solare. A tensioni inverse, ossia quando la conduzione è fortemente influenzata dal piegamento delle bande all'interno del film, il fit invece migliora molto.

Figura 5.4 mostra il fit effettuato col modello che si sta descrivendo. Come si può facilmente notare, la qualità del fit è migliorata moltissimo nella regione operativa. Il motivo di ciò è da ricercarsi nel fatto che il modello a distribuzione di concentrazione costante prende in considerazione il piegamento delle bande in prossimità delle interfacce, a differenza di quanto fatto da Limpinsel. Non a caso la regione operativa è quella che maggiormente subisce l'influenza dei piegamenti a causa dell'assenza di campo elettrico nelle regioni centrali della zona attiva: non considerarle si ripercuote necessariamente in una peggior stima della fotocorrente a basse tensioni dirette.

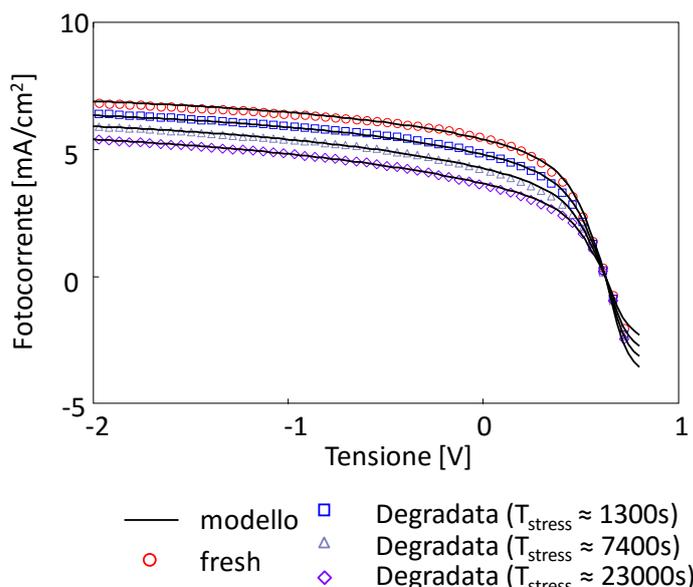


Figura 5.4 I simboli corrispondono alla misura di quattro caratteristiche JPH-V corrispondenti alla fine di quattro passi di stress per una cella singola sottoposta a stress a 70mA/cm^2 . Le curve continue nere, invece, rappresentano il fit sperimentale effettuato con il modello descritto.

Parametri di fit	Valori			
	Fresh	$T_{\text{STRESS}}=1300\text{s}$	$T_{\text{STRESS}}=7400\text{s}$	$T_{\text{STRESS}}=23000\text{s}$
V_{BI}	0.78 V	0.78 V	0.78 V	0.78 V
$W_n=W_p$	25 nm	25 nm	25 nm	25 nm
N_n	$2 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$	$2 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$	$2 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$	$2 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$
N_p	10^{17}cm^{-3}	10^{17}cm^{-3}	10^{17}cm^{-3}	10^{17}cm^{-3}
G_0	$4.2 \cdot 10^{21}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$	$3.9 \cdot 10^{21}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$	$3.7 \cdot 10^{21}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$	$3.45 \cdot 10^{21}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
k_{REC}	$5 \cdot 10^3\text{s}^{-1}$	$6 \cdot 10^3\text{s}^{-1}$	$7,75 \cdot 10^3\text{s}^{-1}$	$10 \cdot 10^3\text{s}^{-1}$
k_{SEP}	10^4s^{-1}	10^4s^{-1}	10^4s^{-1}	10^4s^{-1}
Piegamenti alle interfacce derivanti dai parametri di fit utilizzati				
Catodo	38 meV	38 meV	38 meV	38 meV
Anodo	188 meV	188 meV	188 meV	188 meV

Figura 5.5 Parametri utilizzati per generare il fit illustrato in Figura 5.4.

I parametri di Fit utilizzati sono riportati nella tabella di Figura 5.5, dove sono anche presenti i valori dei piegamenti in regione d'interfaccia (dovuti essenzialmente ai parametri utilizzati). È facile rendersi conto che gli unici parametri modificati durante lo stress sono il tasso di generazione G_0 (che decresce) e il tasso di ricombinazione k_{REC} , che aumenta. Questa simulazione è in parte in accordo con quanto affermato dal modello di Limpinsel, secondo cui la generazione deve decrescere¹⁶ e il tasso di ricombinazione aumentare. È invece chiaro che le

¹⁶ Nel modello di Limpinsel si assume che la generazione sia costante in ogni punto del film. In questo modello, invece, la generazione è assunta esponenziale e il parametro G_0 fa riferimento al suo valore nella coordinata dell'interfaccia illuminata. È legittimo quindi aspettarsi che il parametro G_0 qui stimato sia maggiore del parametro G_x stimato dal modello di Limpinsel.

barriere rimangono invariate durante tutta la procedura di stress (infatti non è stato necessario modificare i parametri da cui dipendono i piegamenti di interfaccia, come N_n o W_n).

Il grafico in Figura 5.6 mette a confronto una simulazione di fotocorrente ottenuta col modello a distribuzione costante di carica e il modello di Limpinsel. Le due curve sono state tracciate in modo da garantire che coincidano nel miglior modo possibile (simulando la curva blu usando come tensione di miglior simmetria la V_{ZF} ricavata dal modello che include i piegamenti). Sulla curva di fotocorrente simulata dal modello in questione, sono state inoltre evidenziate le tensioni V_{ZF} , V_{POS} , V_{PH0} e V_{BI} (parametro di fit), oltre alla densità di corrente J_{OFFSET} (supposta costante dal modello di Limpinsel e misurata in condizioni di Quasi-Flat Band, cioè $J_{OFFSET}=J_{PH}(V_{ZF})$). In particolare:

- V_{POS} corrisponde alla tensione di miglior simmetria rilevabile nella curva.
- V_{ZF} corrisponde alla polarizzazione da fornire al dispositivo per raggiungere la condizione di Quasi-Flat Band. Come detto nel paragrafo 5.4.1, il valore viene calcolato analiticamente, e differisce da come è stata calcolata V_{POS} .

Com'è facile notare, la tensione V_{POS} e la tensione V_{ZF} non coincidono numericamente, a differenza di quanto ci si attendeva dal modello di Limpinsel (in cui la condizione di QFB era attesa in corrispondenza del punto di simmetria della curva, ossia del suo flesso). V_{ZF} si trova infatti a un valore inferiore rispetto alla tensione di migliore simmetria (V_{POS}).

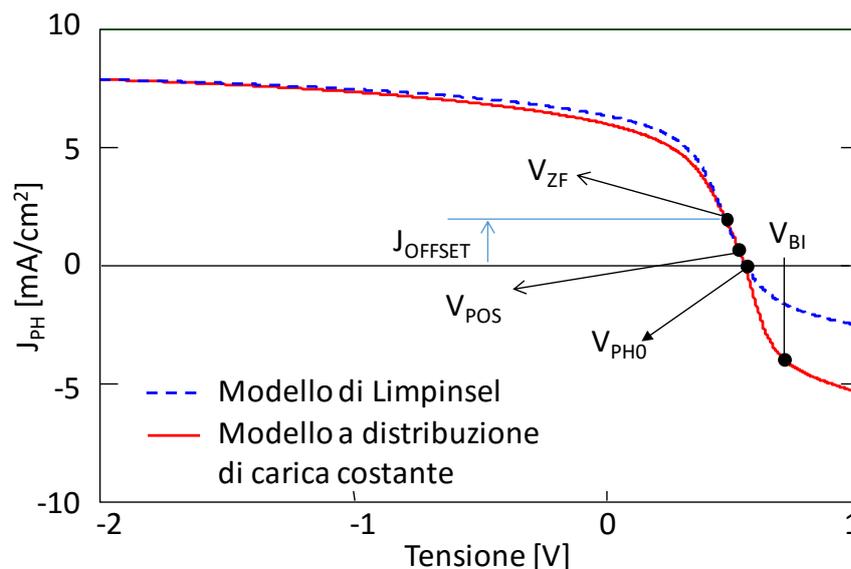


Figura 5.6 Confronto tra modello di Limpinsel (linea blu tratteggiata) e il modello a distribuzione costante di carica (linea rossa continua).

È inoltre palese che, a differenza di quanto stimato da Limpinsel, il contributo della corrente addizionale J_{OFFSET} è tutt'altro che costante in corrispondenza di ciascuna polarizzazione. Se così fosse, infatti, le due curve verrebbero a coincidere perfettamente, mentre con una semplice osservazione di Figura 5.6 risulta chiara la differenza sia in regione operativa, che in regione di forte tensione diretta.

Per tensioni inverse (ossia per polarizzazioni inferiori a -1V), i due fit risultano invece praticamente coincidenti. Come si è già avuto modo di notare, questa regione è infatti caratterizzata da una minor dipendenza dai piegamenti di interfaccia (essendo legata principalmente al piegamento su tutto il substrato indotto dal campo elettrico). Di conseguenza il modello di Limpinsel, che non tiene conto dei piegamenti, riesce a prevedere con buona accuratezza l'andamento della fotocorrente e dei parametri G_x e k_{REC} , che influenzano principalmente questa regione.

5.5 Influenza dei parametri di fit sulla fotocorrente

La variazione di ciascun parametro di fit si riflette in una variazione di una particolare caratteristica della curva $J_{\text{PH}}-V$ simulata dal modello. Nel seguito verranno evidenziati gli effetti subiti dalla curva in seguito alla variazione di ciascuno di questi parametri. Si noti che questo è uno strumento estremamente potente, perché permette di capire quale parametro (o quale combinazione di parametri) sta subendo degradazione durante un eventuale invecchiamento (o, in generale, degradazione) della cella.

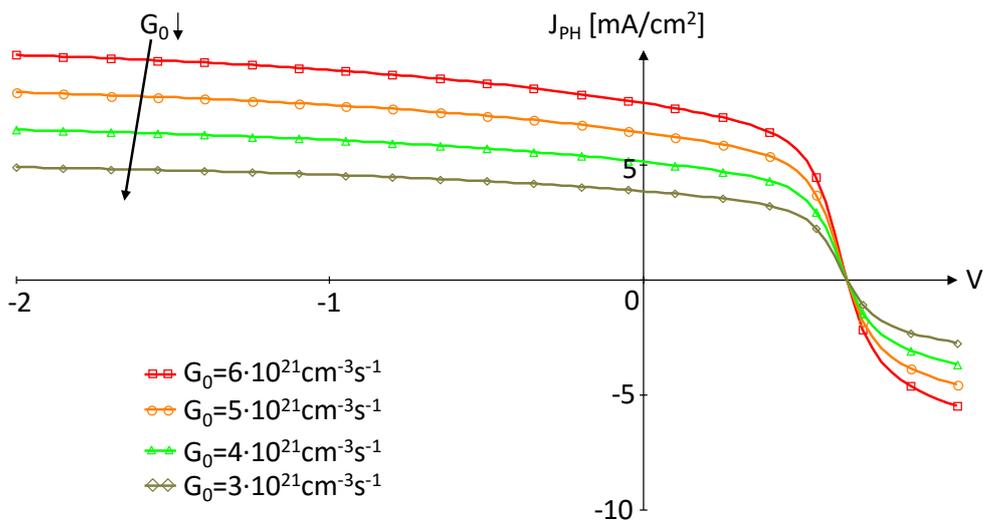


Figura 5.7 Caratteristica $J_{\text{PH}}-V$ simulata al variare della generazione nel punto di interfaccia (G_0). I parametri utilizzati per questa simulazione sono: $\Phi_{\text{Bn}} = \Phi_{\text{Bp}} = 100 \text{ meV}$, $V_{\text{Bi}} = 0.8 \text{ V}$, $\mu_n = 0.006 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_p = 0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $K_{\text{SEP}} = 8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{REC}} = 5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$.

5.5.1 Variazione di G_0

In Figura 5.7 è mostrato l'andamento della curva J_{PH} -V in seguito alla variazione del parametro di generazione G_0 nel punto di interfaccia con l'elettrodo illuminato. Come ci si poteva aspettare anche dall'osservazione del modello di Limpinsel, una riduzione della generazione di polaroni (o equivalentemente, coppie elettrone/lacuna) si riflette in una contrazione verticale della curva di fotocorrente. Questo è visibile molto bene in corrispondenza di tensione diretta o inversa, mentre nessun cambiamento significativo si osserva nella regione operativa.

5.5.2 Variazione di k_{REC}

All'aumentare del rate di ricombinazione la fotocorrente, intuitivamente, deve decrescere: le coppie elettrone/lacuna, infatti, ricombinano sempre più di frequente, provocando una riduzione della corrente che può effettivamente essere erogata. Per valori molto elevati di k_{REC} (vedi Figura 5.8) si osserva un abbassamento della fotocorrente anche in tensione inversa. Si vede chiaramente l'effetto di piegamento della curva indotto dal campo elettrico che, man mano che cresce in intensità, riesce a separare sempre meglio le coppie polaroniche, "vincendo" così la ricombinazione. Valori poco elevati di k_{REC} lasciano quasi inalterata la curva, rendendola quasi piatta per tensioni inverse (in effetti la corrente misurata è dovuta soltanto all'effetto della separazione delle cariche).

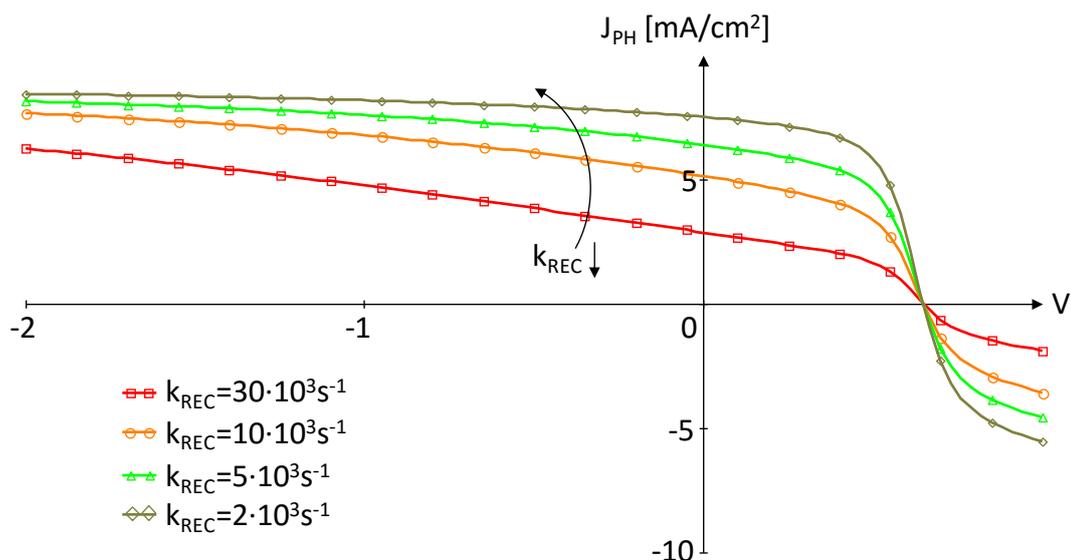


Figura 5.8 Caratteristica J_{PH} -V simulata al variare del rate di ricombinazione (k_{REC}). I parametri utilizzati per questa simulazione sono: $\Phi_{Bn} = \Phi_{Bp} = 100 \text{ meV}$, $V_{Bi} = 0.8 \text{ V}$, $\mu_n = 0.006 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_p = 0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $K_{SEP} = 8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, $G_0 = 5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

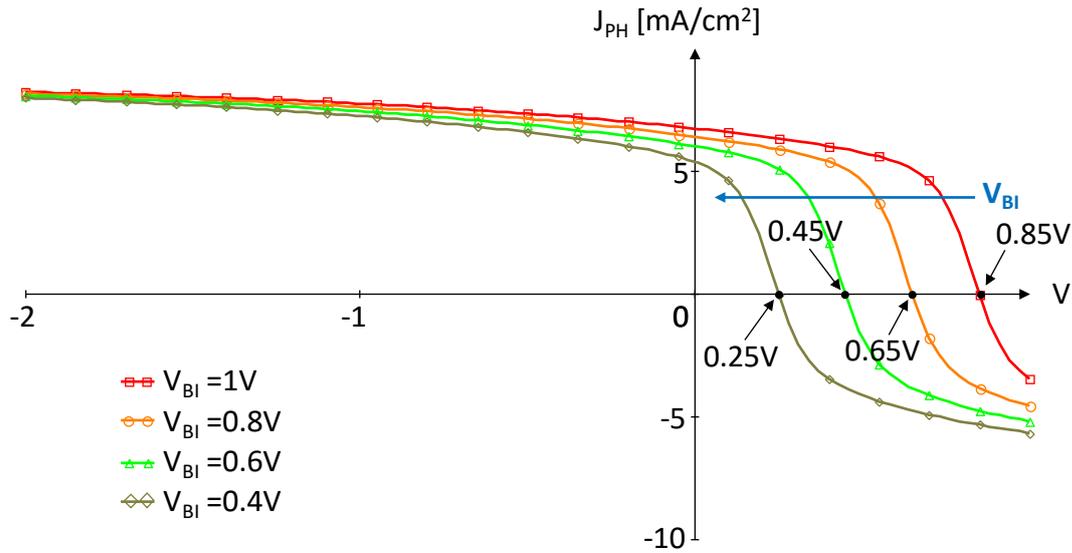


Figura 5.10 Caratteristica J_{PH} - V simulata al variare della tensione di Built-In (V_{BI}).
I parametri utilizzati per questa simulazione sono: $\Phi_{Bn} = \Phi_{Bp} = 100\text{meV}$, $\mu_n = 0.006\text{cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_p = 0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$,
 $K_{SEP} = 8 \cdot 10^3\text{s}^{-1}$, $k_{REC} = 5 \cdot 10^3\text{s}^{-1}$, $G_0 = 5 \cdot 10^{21}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

Anche nella regione operativa si può notare un certo cambiamento: più la ricombinazione si fa pesante, più la curva risulta smussata.

5.5.3 Variazione di V_{BI}

Una variazione della sola tensione V_{BI} , corrispondente ad una variazione della differenza tra le funzioni lavoro degli elettrodi, si riflette in una traslazione rigida della curva. Se il valore della

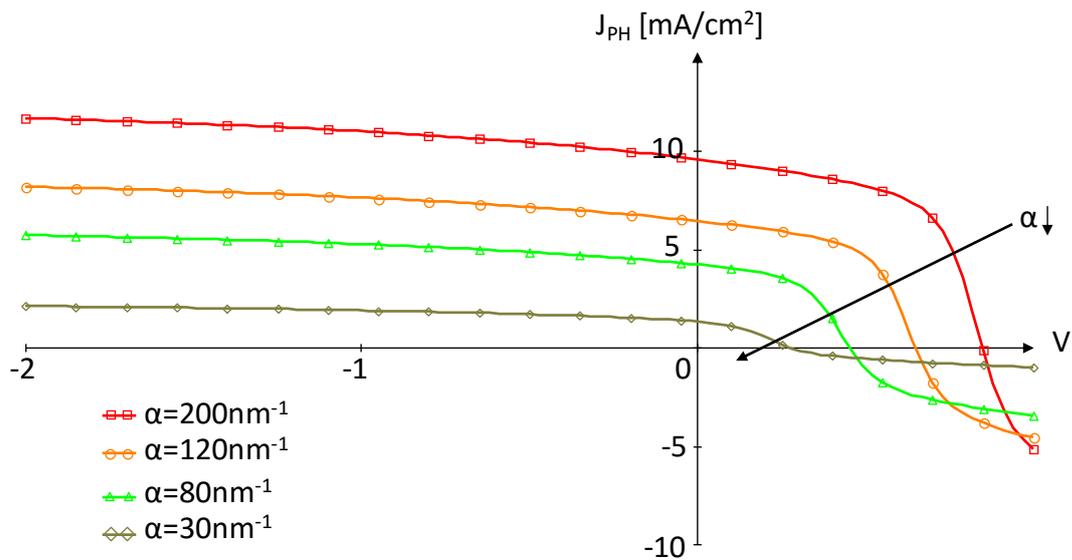


Figura 5.9 Caratteristica J_{PH} - V simulata al variare del coefficiente di assorbimento (α).
I parametri utilizzati per questa simulazione sono: $\Phi_{Bn} = \Phi_{Bp} = 100\text{meV}$, $\mu_n = 0.006\text{cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_p = 0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$, $V_{BI} = 0.8\text{V}$,
 $K_{SEP} = 8 \cdot 10^3\text{s}^{-1}$, $k_{REC} = 5 \cdot 10^3\text{s}^{-1}$, $G_0 = 5 \cdot 10^{21}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

tensione va verso valori inferiori, la curva si sposta verso sinistra, altrimenti trasla verso destra. Di notevole importanza è il fatto che la tensione a cui la fotocorrente si annulla (V_{PH0}) è ben diversa dalla tensione V_{BI} , come già precedentemente ipotizzato. In particolare, si conferma il fatto che $V_{PH0} < V_{BI}$ (si veda Figura 5.10).

5.5.4 Variazione di α

Variare il coefficiente di assorbimento α significa modificare la quantità di portatori generati all'interno del film. Nello specifico, la quantità di coppie polaroniche generate cala di un fattore e ogni $1/\alpha$. Maggiore è il coefficiente di assorbimento, dunque, meno la luce penetra nel film e, nel complesso, si hanno più portatori disponibili alla conduzione. In corrispondenza di un grande coefficiente di assorbimento (e di barriere di valore costante), la fotocorrente si porta ad alti valori in corrispondenza di qualsiasi valore di tensione. Viceversa, per α basso, la fotocorrente cala.

Nella regione operativa, in particolare, la corrente decade più lentamente man mano che diminuisce il coefficiente di assorbimento. In questa regione, in cui il fenomeno maggiormente responsabile dell'estrazione è la corrente di diffusione, i portatori subiscono l'effetto di un campo elettrico soltanto in prossimità dell'interfaccia. Di conseguenza, la barriera che si forma in prossimità del lato della cella che viene illuminato è la maggior responsabile dell'estrazione delle coppie elettrone/lacuna (poiché influisce su un maggior numero di cariche).

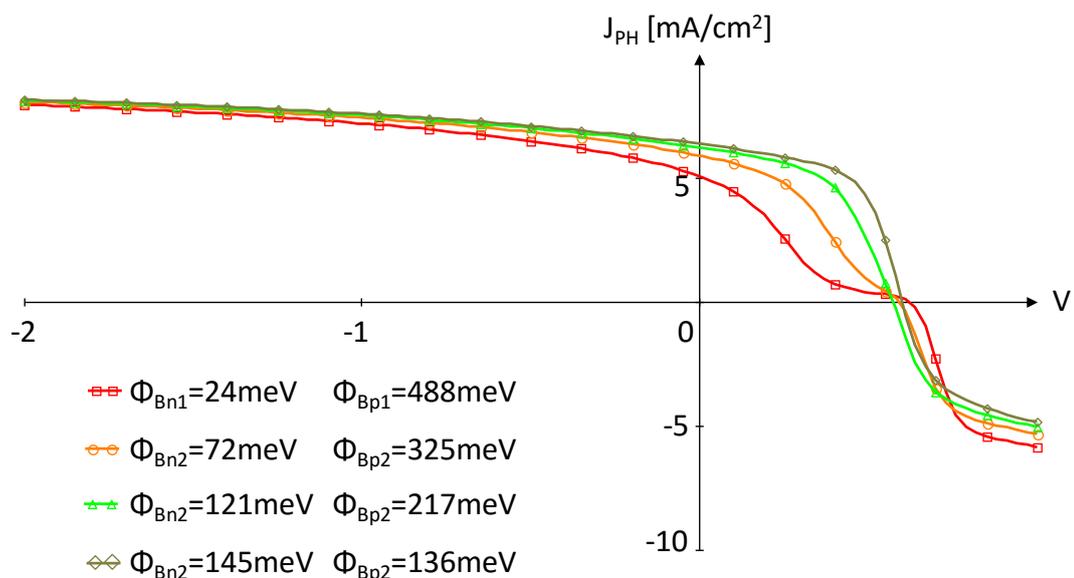


Figura 5.11 Caratteristica J_{PH} - V simulata al variare del piegamento di bande alle interfacce. I parametri utilizzati per questa simulazione sono: $W_n=20 \cdot 10^{-7}\text{cm}$, $W_p=30 \cdot 10^{-7}$, $\mu_n=0.006\text{cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_p=0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$, $V_{BI}=0.8\text{V}$, $K_{SEP}=8 \cdot 10^3\text{s}^{-1}$, $k_{REC}=5 \cdot 10^3\text{s}^{-1}$, $G_0=5 \cdot 10^{21}\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Il valore delle barriere sono puramente indicative, inserite soltanto al fine di evidenziare il risultato sulla curva.

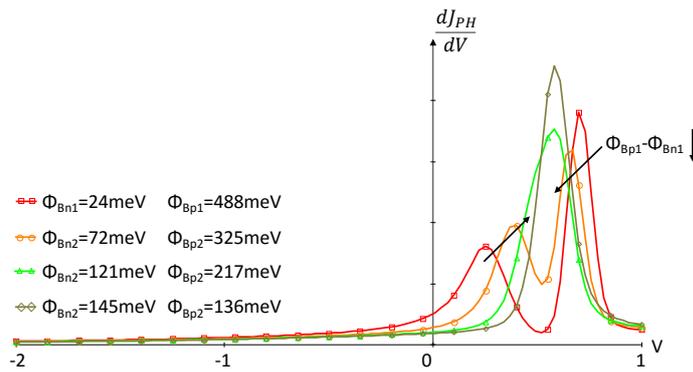


Figura 5.12 Grafico della derivata della fotocorrente in funzione della tensione applicata alla cella.

5.5.5 Effetto del piegamento di bande alle interfacce sulla fotocorrente

Andando a variare i valore complessivo di piegamento di barriera senza modificare la loro estensione (W_n e W_p), ma agendo soltanto sulla concentrazione di carica accumulata (N_n ed N_p), si osserva la modifica nella caratteristica J_{PH} - V riportata in Figura 5.11 (dove sono anche riportati i valori di barriera utilizzati). Le curve sono state simulate con l'intenzione di marcare il più possibile la differenza tra le ampiezze dei piegamenti alle interfacce. La curva 1 (associata alle barriere $\Phi_{Bn}=24\text{meV}$ e $\Phi_{Bp}=488\text{meV}$) è quella che presentala maggior differenza tra le entità dei due piegamenti, mentre la curva 4 (associata alle barriere $\Phi_{Bn}=145\text{meV}$ e $\Phi_{Bp}=136\text{meV}$) presenta la quasi completa simmetria.

Il principale risultato che emerge è la comparsa di più flessi nella curva (e un generale abbassamento della fotocorrente in regione operativa), evidenziabile anche tramite il grafico della derivata delle curve di Figura 5.12, dove ogni picco è associato ad un flesso della fotocorrente. Andando ad accentuare la differenza tra i piegamenti presenti alle interfacce (ossia andando a "sbilanciare" i valori di barriera per gli elettroni o per le lacune), i picchi della derivata tendono a sdoppiarsi e ad allontanarsi sempre più tra di loro. La motivazione sembra essere correlata al fatto che aumentando la barriera per un portatore (ad esempio la lacuna) si va a favorire l'estrazione per l'altro (ad esempio l'elettrone). Questo potrebbe portare ad uno sbilanciamento della corrente dovuta alla carica positiva o negativa, manifestandosi nella comparsa di più flessi. Pensando al grafico della derivata (Figura 5.12), si può pensare alla corrente complessiva come data da due contributi (uno di elettroni e uno di lacune), ciascuno associato a un picco della derivata di J_{PH} (ossia ad un flesso della fotocorrente). Questo risultato, comunque, necessita di ulteriori analisi, ultimabili in lavori futuri.

Questo fatto è di rilevante interesse perché permette, dalla semplice osservazione di una curva sperimentale di fotocorrente, di capire se un dispositivo sia andato incontro a degradazione

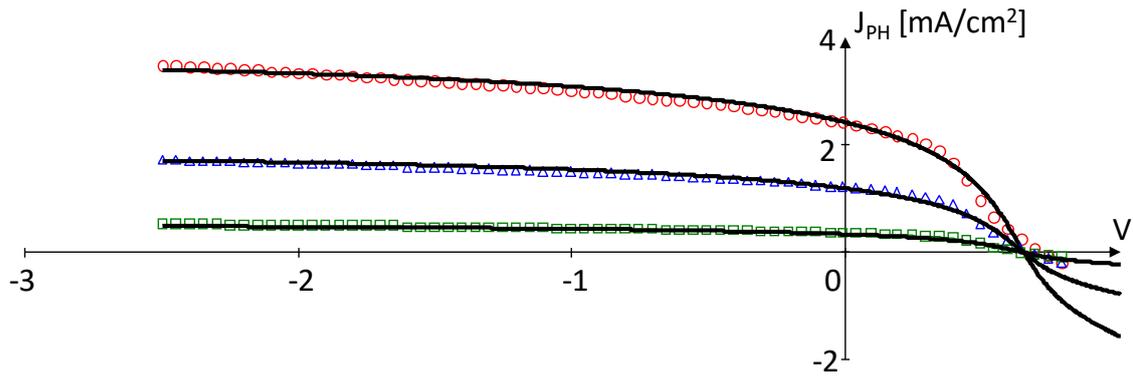


Figura 5.13 Fit di una cella solare polimerica in PCBM:P3HT fabbricata presso il CNR di Bologna. La cella è stata stressata termicamente.

delle interfacce durante il suo periodo di funzionamento. In altre parole, i risultati del modello suggeriscono che la comparsa di più flessi nella fotocorrente sono la chiara testimonianza di una degradazione che ha portato le barriere ad assumere ampiezze differenti.

La comparsa di più flessi è tipica di una cella solare che è andata incontro a degradazione termica. In Figura 5.13 è riportato il fit di alcuni dati sperimentali rilevati in seguito ad uno stress termico di prova (storage di 4 ore a 110°C) di una cella solare polimerica (P3HT:PCBM) fabbricata al CNR di Bologna. Osservando la regione operativa, si vede chiaramente che le curve tendono a presentare una regione di plateau poco prima di annullarsi. Il modello è in grado di fittare questi dati andando a sbilanciare l'ampiezza dei piegamenti ai due elettrodi, come esposto precedentemente.

5.5.6 Effetto del cambio di lato d'illuminazione sulla concentrazione

Il modello permette di simulare la curva di fotocorrente e la distribuzione di concentrazione di portatori che si osserverebbero nella cella sia se la si illuminasse dal lato del

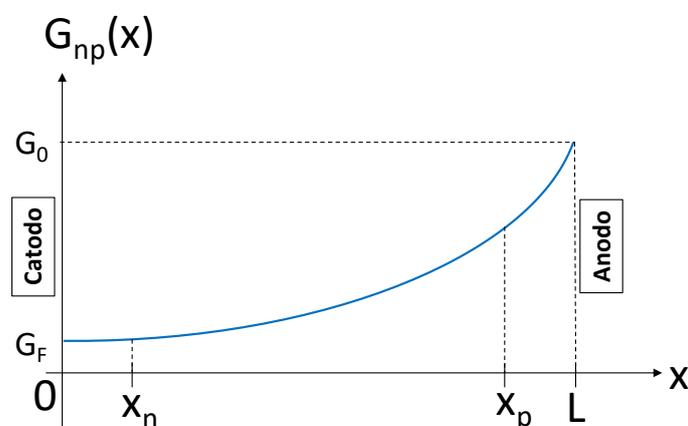


Figura 5.14 Andamento della generazione delle coppie elettrone/lacuna con illuminazione dalla parte dell'anodo.

catodo, sia dal lato dell'anodo. Ovviamente, allo scopo di mantenere complessivamente costante nelle due situazioni il valore di portatori generati, questo richiede di modificare il valore di generazione all'interfaccia non illuminata (il catodo), che deve passare ad un valore $G_F = G_0 e^{-\alpha L}$ (dove G_0 rappresenta il valore di generazione nel punto dell'interfaccia illuminata), come rappresentato dal grafico in Figura 5.14.

Per spiegare al meglio come agisce il modello nelle varie situazioni sopra citate, in questo paragrafo vengono illustrati gli andamenti della concentrazione delle cariche, mentre nel paragrafo successivo verrà analizzato (più brevemente) il comportamento del modello dal punto di vista della fotocorrente prodotta. Per definire al meglio tutto ciò, si è deciso di partire da una condizione standard e semplice in cui si è supposto che la cella solare fosse caratterizzata da una perfetta simmetria nei parametri di fit riferiti agli elettroni e alle lacune, oltre che da un tasso di

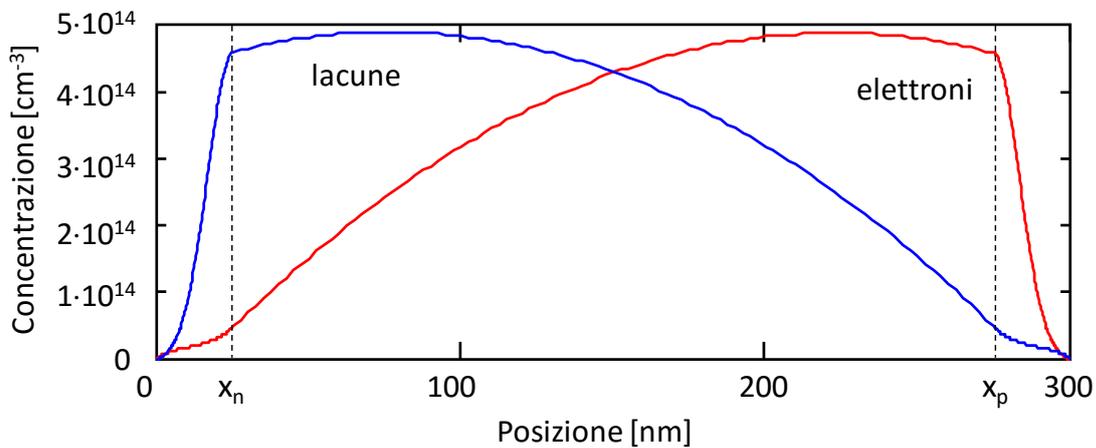


Figura 5.15 Concentrazione di elettroni e lacune all'interno del film nel caso in cui $\mu_n = \mu_p$, generazione costante e altezze di barriera uguali e simmetriche. La tensione applicata al dispositivo è quella necessaria ad andare in condizione di Flat Band.

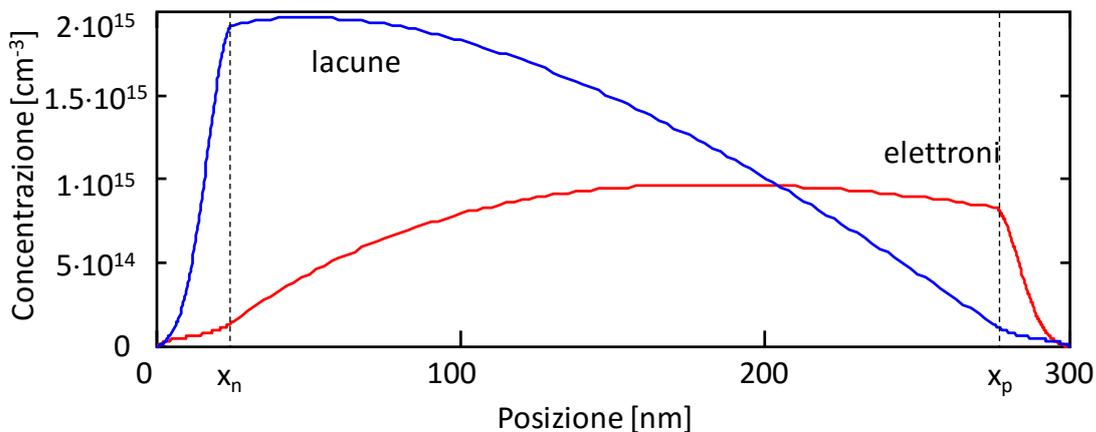


Figura 5.16 Concentrazione di elettroni e lacune all'interno del film nel caso in cui $\mu_n = \mu_p$, e le altezze di barriera siano costanti e simmetriche. La generazione è esponenziale, e il dispositivo è illuminato dalla parte del catodo. La tensione applicata al dispositivo è quella necessaria al raggiungimento della condizione di Flat Band.

generazione costante in tutto il film. Dopo aver analizzato questa situazione “di base” si passano a presentare situazioni via via più complicate, in cui queste condizioni “ideali” verranno abbandonate in favore di condizioni più realistiche e utili per capire il funzionamento della cella vero e proprio.

In Figura 5.15 è riportata la concentrazione di elettroni e di lacune nel film in corrispondenza di piegamenti di barriera di entità uguali alle interfacce con gli elettrodi ($\Phi_{Bn} = \Phi_{Bp}$), stessa mobilità ($\mu_n = \mu_p$) e generazione costante. Si può facilmente notare che le concentrazioni di portatori sono perfettamente simmetriche e lacune ed elettroni presentano un accumulo di concentrazione in corrispondenza dei punti in cui risentono della presenza delle barriere rispettivamente al catodo e all’anodo. Addentrandosi negli stati più profondi del film, la concentrazione di portatori diminuisce sempre più velocemente man mano che i portatori risentono del piegamento. Nelle regioni di interfaccia in cui i portatori risentono della barriera o del piegamento¹⁷, la concentrazione cala bruscamente a causa del forte campo elettrico che respinge o estrae il portatore.

Figura 5.16 mostra invece la concentrazione nel caso in cui si consideri una generazione non costante, ma esponenziale (con illuminazione al catodo, ossia nella parte sinistra della figura). È immediato notare come le lacune si accumulino in gran numero in prossimità della barriera del catodo, mentre la loro concentrazione cala molto velocemente (più velocemente del caso di Figura 5.15) man mano che si va a considerare una zona del film più vicina all’anodo. Questo a causa del duplice effetto della generazione esponenziale (nella regione più vicina all’anodo si ha meno generazione) e dell’estrazione dei portatori dovuto al piegamento all’anodo. Una cosa simile succede agli elettroni: la loro concentrazione è maggiore in prossimità della regione in cui risentono della barriera (all’anodo), mentre risulta inferiore man mano che ci si avvicina al catodo (grazie alla presenza del piegamento).

Figura 5.17 e Figura 5.18 mostrano le concentrazioni di elettroni e lacune nelle stesse condizioni di simulazioni, ma nel caso della prima figura viene illuminato il piegamento più piccolo (al catodo), mentre nella seconda figura viene illuminato quello più grande (all’anodo). È facile notare che la concentrazione all’interno del film cambia sensibilmente a seconda della zona illuminata. Nel caso dell’illuminazione al catodo, infatti, si vede che la concentrazione di elettroni cala velocemente più si avvicina all’elettrodo, a testimonianza del fatto che il piegamento riesce

¹⁷ Per semplicità, quando si fa riferimento alla barriera per un portatore si intende che quel portatore “sente” un potenziale che lo respinge verso l’interno del film. Viceversa, quando si fa riferimento ad un piegamento per un portatore, si intende un piegamento di bande favorevole alla sua estrazione (quindi ad un potenziale che lo spinge verso l’elettrodo).

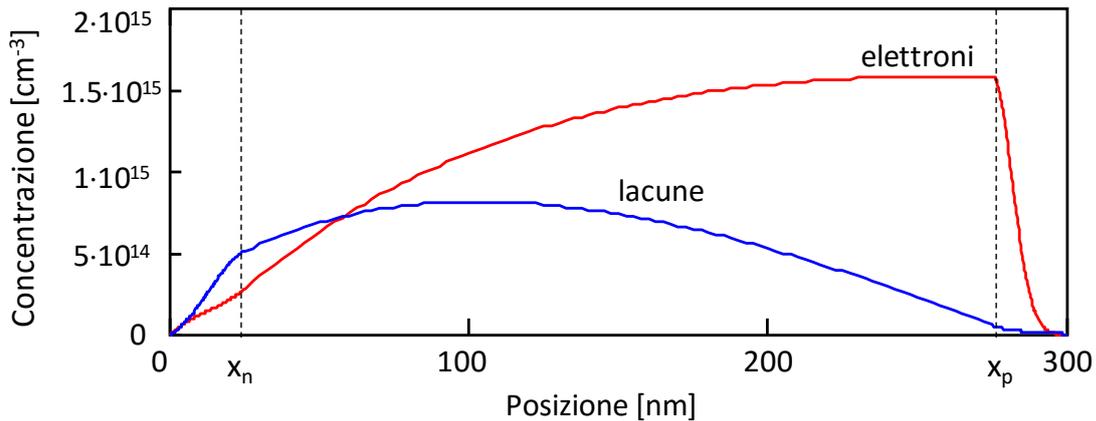


Figura 5.17 Concentrazione di elettroni e lacune all'interno del film nel caso in cui $\mu_n = \mu_p$, altezze di barriera asimmetriche ($\Phi_{Bn} < \Phi_{Bp}$), generazione esponenziale (con generazione al catodo). La tensione applicata al dispositivo è quella necessaria ad andare in condizione di Flat Band.

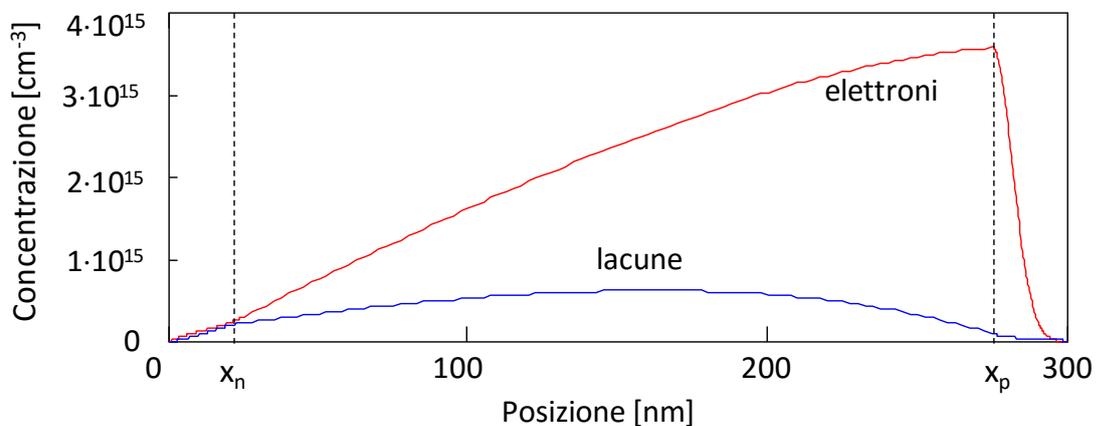


Figura 5.18 Concentrazione di elettroni e lacune all'interno del film nel caso in cui $\mu_n = \mu_p$, altezze di barriera asimmetriche ($\Phi_{Bn} < \Phi_{Bp}$), generazione esponenziale (con generazione all'anodo). La tensione applicata al dispositivo è quella necessaria ad andare in condizione di Flat Band.

ad estrarre efficacemente i portatori. Sul lato opposto, invece, gli elettroni si accumulano in gran numero a causa della presenza della barriera molto grande e della comparsa di una corrente di diffusione che li trasporta verso quella regione. Una cosa simile si può dire per le lacune, che denotano lo stesso andamento, ma una generale minor concentrazione. Questo dev'essere dovuto alla presenza del grande piegamento in prossimità dell'anodo, che provoca una sensibile diminuzione dei portatori in tutto il film. Nel caso dell'illuminazione all'anodo, la concentrazione di elettroni cresce più velocemente rispetto al caso precedente man mano che ci si avvicina all'anodo. Questo, ovviamente, a causa del fatto che la generazione è massima in prossimità della barriera per gli elettroni, e ciò si ripercuote sull'altissima concentrazione di portatori. Il piegamento presente al catodo è invece troppo piccolo per garantire una grande diminuzione della concentrazione di elettroni (come si osservava nel caso precedente). Le lacune si mantengono a valori estremamente bassi (addirittura inferiori rispetto al caso precedente) in

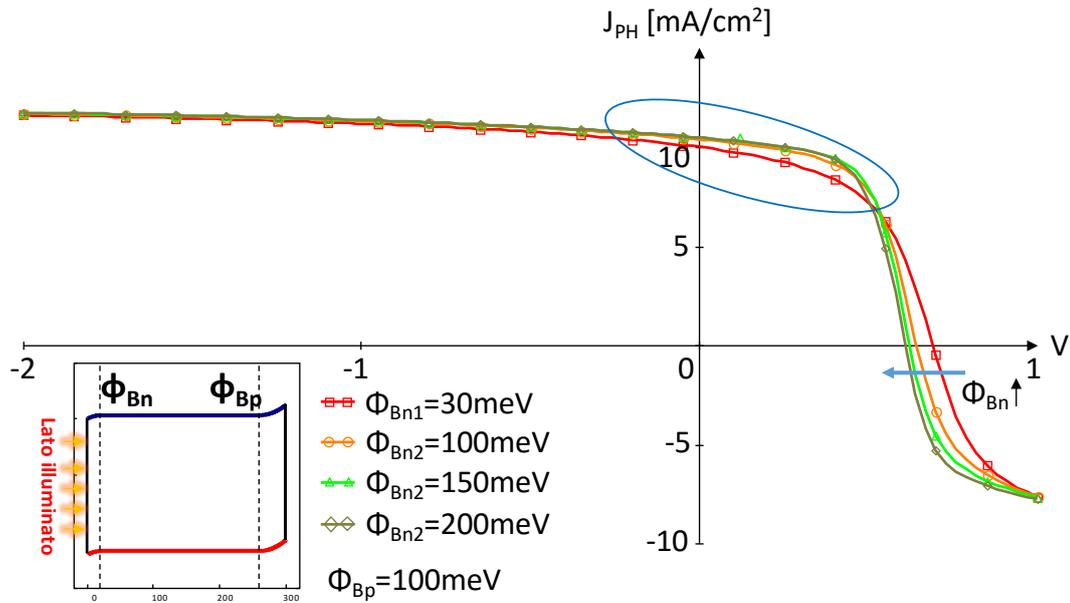


Figura 5.19 Effetto della variazione della barriera illuminata sulla fotocorrente. I valori di barriera sono stati riportati in figura. Gli altri parametri di fit utilizzati sono: $W_n=20 \cdot 10^{-7} \text{cm}$, $W_p=20 \cdot 10^{-7}$, $\mu_n=0.006 \text{cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_p=0.01 \text{cm}^2/\text{Vs}$, $V_{bi}=0.8 \text{V}$, $\alpha=10^5 \text{nm}^{-1}$, $k_{SEP}=8 \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$, $k_{REC}=2 \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$, $G_0=8 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

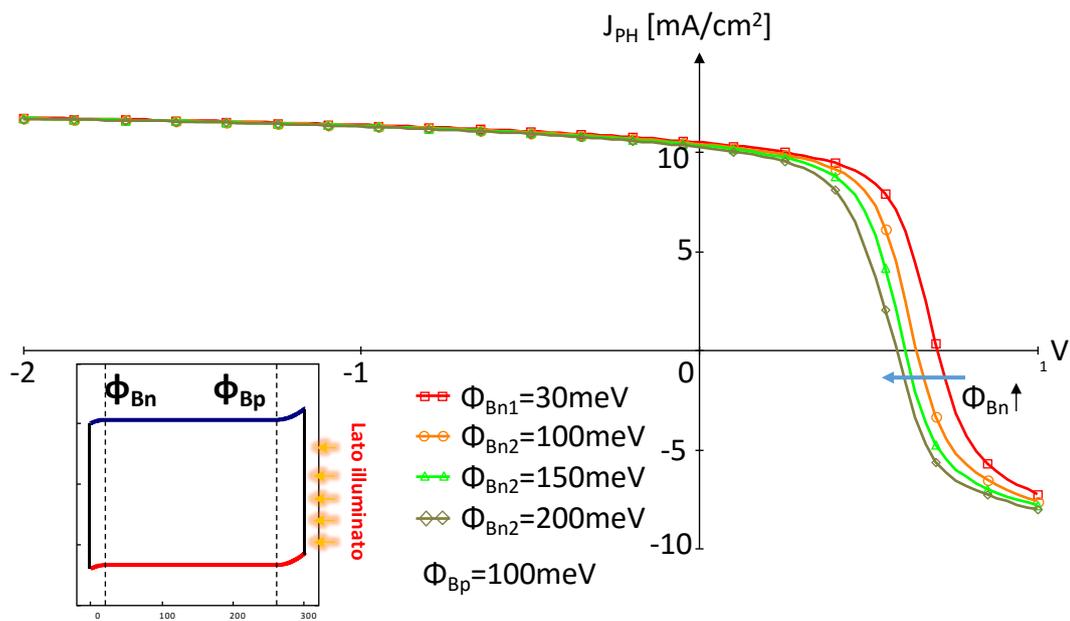


Figura 5.20 Effetto della variazione della barriera non illuminata sulla fotocorrente. I valori di barriera sono stati riportati in figura. Gli altri parametri di fit utilizzati sono: $W_n=20 \cdot 10^{-7} \text{cm}$, $W_p=20 \cdot 10^{-7}$, $\mu_n=0.006 \text{cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_p=0.01 \text{cm}^2/\text{Vs}$, $V_{bi}=0.8 \text{V}$, $\alpha=10^5 \text{nm}^{-1}$, $k_{SEP}=8 \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$, $k_{REC}=2 \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$, $G_0=8 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

tutto il film a causa del fatto che tutte le cariche generate in prossimità dell'anodo vengono estratte dal piegamento di barriera.

5.5.7 Effetto del piegamento di bande all'interfaccia illuminata e non su J_{PH}

Dopo aver analizzato la fotocorrente, si passa a valutare la distribuzione di concentrazione di portatori all'interno del film in condizioni simili a quelle esposte nel paragrafo 5.5.6. Il modello

fornisce esattamente lo stesso valore di fotocorrente nel caso in cui i piegamenti all'interfaccia siano perfettamente uguali, indipendentemente da quale elettrodo stia venendo illuminato. In Figura 5.19 e Figura 5.20 è sono riportate le curve di fotocorrente in due casi:

- Nel caso della Figura 5.19 si è simulata l'illuminazione del catodo e si è fissato il valore della barriera di lacune (cioè quella presente all'anodo, che non è stato illuminato) a $\Phi_{Bp}=100\text{meV}$. Le curve di fotocorrente riportate nel grafico si riferiscono a diverse situazioni, ciascuna corrispondente ad un diverso valore di barriera per gli elettroni (i cui valori sono stati riportati in figura).
- La Figura 5.20, invece, corrisponde ad una situazione simile: le barriere sono state fatte variare allo stesso modo, ma la corrente è stata tracciata simulando l'illuminazione dalla parte dell'anodo (ossia dal lato in cui si è considerata una barriera fissa $\Phi_{Bp}=100\text{meV}$).

Per entrambe le curve si nota una traslazione verso tensioni inferiori, evidentemente associata all'aumento di $\Phi_B=\Phi_{Bn}+\Phi_{Bp}$ (e al conseguente calo delle tensioni V_{ZF} e V_{PH0}). Nel caso di Figura 5.20 (modifica della sola barriera non illuminata), eccettuata la traslazione già spiegata, si nota solo una lievissima deformazione della curva, evidenziabile in regione operativa soltanto mettendo a confronto la curva caratterizzata dalla barriera Φ_{Bn1} e Φ_{Bn4} , e perciò molto lieve. Questo suggerisce che la variazione della barriera all'elettrodo non illuminato non si traduce in nessun effetto particolarmente importante per la cella solare, se non la banale variazione di V_{PH0} , V_{ZF} e V_{POS} . La motivazione è da ricercare nel fatto che la barriera non illuminata non è in grado di estrarre un gran numero di portatori a causa della generazione quasi completamente decaduta al lato non illuminato. A conferma di ciò si può osservare il grafico di Figura 5.21 in cui ad ogni curva corrisponde una variazione dell'altezza di barriera non illuminata e una diminuzione del coefficiente α . Grazie al miglior assorbimento in tutto il film, il piegamento al catodo riesce a estrarre efficacemente i portatori in regione operativa, provocando un aumento della fotocorrente in prossimità della condizione QFB (dove l'unico contributo alla corrente è legato alla comparsa della corrente di diffusione).

In Figura 5.19 è riportato invece l'andamento della fotocorrente al variare del piegamento all'elettrodo illuminato (il catodo). Anche in questo caso si nota la traslazione della curva, dovuta alla variazione delle tensioni V_{POS} e V_{ZF} . Ciò che importa, però, è la variazione della forma della fotocorrente, che cresce all'aumentare della barriera al catodo (avvalorando ulteriormente quanto detto precedentemente: maggiore è il piegamento all'interfaccia illuminata, maggiore è la fotocorrente).

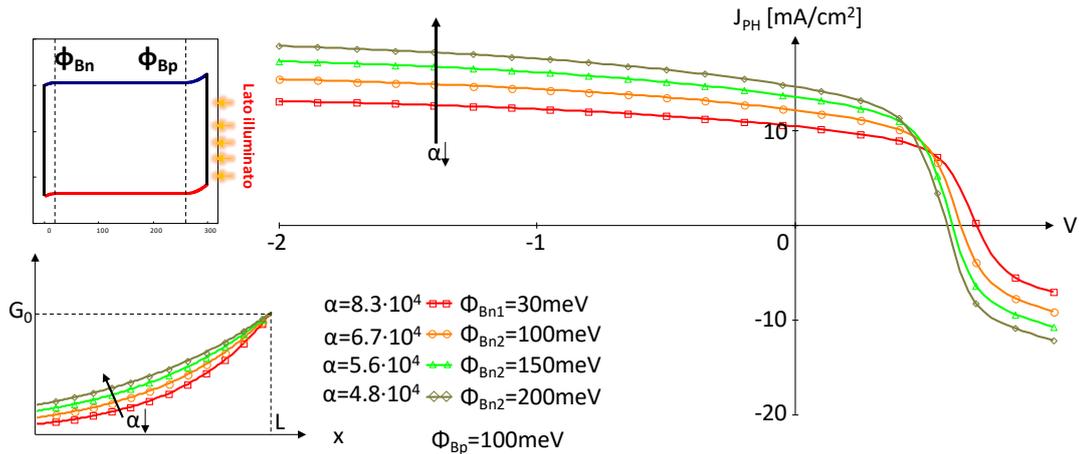


Figura 5.21 Andamento della fotocorrente variando la barriera non illuminata e aumentando la generazione all'interno del film. In basso a sinistra si vede come cambia la generazione in tutto lo strato al variare del coefficiente di assorbimento. Gli altri parametri di fit utilizzati sono: $W_n=20 \cdot 10^{-7} \text{cm}$, $W_p=20 \cdot 10^{-7}$, $\mu_n=0.006 \text{cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_p=0.01 \text{cm}^2/\text{Vs}$, $V_{BI}=0.8 \text{V}$, $k_{SEP}=8 \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$, $k_{REC}=2 \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$, $G_0=8 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

Va sottolineato che questi risultati non solo permettono di estrapolare informazioni circa i fenomeni che governano l'andamento della fotocorrente all'interno della cella, ma sono un utilissimo mezzo "diagnostico" per comprendere quali fattori stiano degradando all'interno del dispositivo. Osservando come varia la forma della fotocorrente, infatti, è possibile cercare di fittare i dati sperimentali semplicemente regolando i parametri di fit opportuni.

5.6 Modello a concentrazione di carica esponenziale

Come già accennato nel Paragrafo 5.4.2, è stata sviluppata una seconda versione del modello, in cui si è supposto che la concentrazione di carica non seguisse un andamento "idealizzato" a gradino, ma fosse caratterizzato da un più realistico andamento "esponenziale".

Come è già stato detto, non è più possibile distinguere tre regioni nette all'interno del film, ma è possibile soltanto identificare delle regioni in cui la concentrazione di carica è alta, e una regione in cui è praticamente nulla. Conseguentemente alla distribuzione esponenziale di carica, anche campo elettrico e potenziale seguono lo stesso andamento.

Sebbene questa simulazione risulti più attinente alla realtà, la risoluzione delle equazioni differenziali che governano i fenomeni di conduzione della carica per via analitica è praticamente impossibile. Come si vedrà, inoltre, questa simulazione non aggiunge nessun risultato particolarmente significativo a quanto trovato nel caso della distribuzione di carica costante. Per questi motivi, dunque, si è scelto di approfondire maggiormente il primo dei due modelli. È chiaro, comunque, che il modello che considera una distribuzione esponenziale non compromette la

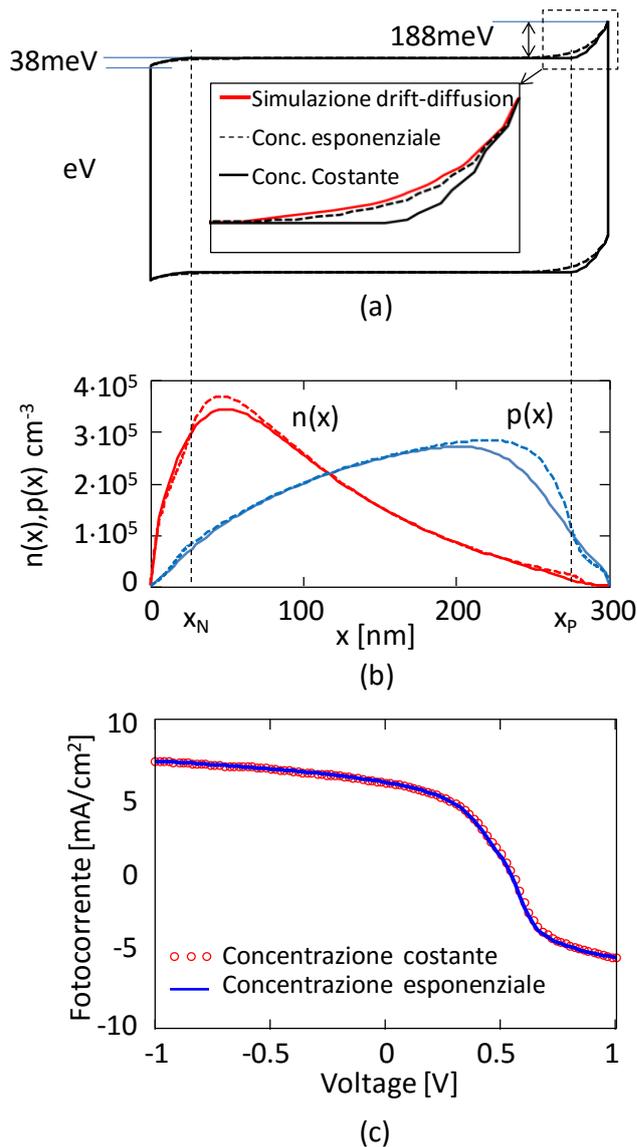


Figura 5.22 a) Diagramma a bande simulato per il modello a concentrazione esponenziale (simboli) e a concentrazione costante (linea costante). L'inset mostra uno zoom del piegamento delle bande all'anodo, confrontandolo anche con una simulazione drift diffusion. b) Distribuzione della carica fotogenerata corrispondente al diagramma a bande sopra. Le linee continue rappresentano il modello a carica costante, mentre quelle tratteggiate rappresentano il modello a carica esponenziale. c) fotocorrente simulata nel caso di concentrazione costante (simboli) e concentrazione esponenziale (linea continua).

per la produzione dell'output e una maggior potenza di calcolo). Ad ogni modo, è immediato osservare che nella regione centrale la banda continua a risultare piatta, come da teoria sulla condizione di QFB. Osservando la Figura 5.22b e c, inoltre, è possibile apprezzare come i due modelli producano praticamente lo stesso output per quanto riguarda la concentrazione di portatori e l'andamento della fotocorrente. Questo, oltre a testimoniare la bontà dell'approssimazione effettuata all'inizio del capitolo, indica una caratteristica ancora più

chiarezza dei risultati, e si può rendere disponibile in un ipotetico caso futuro in cui sarà richiesta maggior precisione nella simulazione.

La Figura 5.22 mostra l'andamento delle barriere, del campo elettrico e della concentrazione dei portatori fotogenerati all'interno del film (sia per il caso di simulazione a concentrazione di carica alle interfacce costante, che nel caso di concentrazione esponenziale).

I parametri di fit utilizzati in questa simulazione sono stati immessi in modo che la carica totale accumulata alle interfacce e il piegamento totale di ciascuna barriera fossero gli stessi utilizzati per eseguire il fit della cella fresh riportato in Figura 5.4 (in modo che gli output dei due modelli fossero confrontabili).

Dal diagramma a bande è possibile notare che il modello esponenziale garantisce di seguire estremamente bene il diagramma a bande prodotto con una simulazione drift diffusion (che richiede più tempo

importante, e cioè che la forma del piegamento delle barriere all'interfaccia non ha praticamente alcuna influenza sulle grandezze fisiche simulate. Ciò conferma quanto implicitamente detto nei paragrafi precedenti: ciò che va a modificare fotocorrente e concentrazione non è altro che l'entità del piegamento all'interfaccia, mentre la forma del piegamento gioca un ruolo soltanto secondario.

Capitolo 6 Conclusioni

In questo lavoro sono state studiate celle solari polimeriche singole e moduli di celle uguali nella composizione dello strato organico, ma diverse per forma e incapsulamento. Sono stati evidenziati i problemi che esse presentano in relazione ad alcuni fattori esterni che possono danneggiare il dispositivo in condizioni operative reali. Si è cercato di simulare quante più condizioni di stress possibili, al fine di poter comprendere al meglio quali fossero i meccanismi di degrado della cella solare.

Gli stress effettuati sulle singole celle hanno fornito molti risultati interessanti, nonché moltissimi spunti per ricerche successive. In particolare si è riusciti ad estrapolare l'andamento di molti parametri sulla base di modelli presenti in letteratura, e si è notato come gli stress di tipo elettrico vanno a degradare i parametri fondamentali del dispositivo, provocando un generale abbassamento della corrente generata, e una conseguente diminuzione della potenza erogata. Si è visto anche come la presenza di una resistenza serie R_s all'interno del dispositivo sia fondamentale per l'ottenimento di una buona caratteristica di corrente, e che queste ultime necessitano di essere corrette per via analitica considerando il contributo di R_s . Anche l'autoriscaldamento indotto dal passaggio di corrente gioca un ruolo fondamentale nella degradazione del dispositivo: si è visto, ad esempio, che la dinamica della mobilità dei portatori durante lo stress cambia a seconda del valore di corrente condotto all'interno della cella. Ciò testimonia un effetto di annealing parziale sul dispositivo dovuto alla presenza di corrente. L'applicazione degli studi di Limpinsel sulle celle singole hanno poi permesso di comprendere che la degradazione della corrente è principalmente legata ad un aumento del tasso di ricombinazione dei portatori più che a una diminuzione della loro generazione.

Rimangono comunque ancora dei problemi aperti: interessante sarebbe approfondire come varino le caratteristiche delle celle in relazione a un aumento più o meno significativo della temperatura dello strato attivo. Ciò potrebbe, ad esempio, avvalorare l'ipotesi dell'annealing di cui beneficia la mobilità. In aggiunta è necessario studiare gli effetti della radiazione ultravioletta sul materiale organico, nonché l'effetto dell'umidità, che chiarificherebbe la bontà dell'incapsulamento in vetro.

I moduli sono stati caratterizzati dopo aver effettuato degli stress di tipologia ISO L2, L3 e D3, ossia combinando, in ogni stress, l'effetto di umidità, illuminazione e temperatura. Le caratterizzazioni risultanti chiarificano l'andamento approssimativo di alcuni parametri, la cui estrazione è basata su considerazioni di microelettronica di base e sul modello proposto da Limpinsel. Sebbene l'andamento di ciascun parametro sia abbastanza ben definito, non è possibile distinguere al meglio l'effetto di ciascun tipo di stress sulla cella. Ciò richiederebbe da una parte l'analisi approfondita dell'effetto separato di umidità, UV e temperatura, mentre dall'altra richiederebbe di poter analizzare l'effetto degli stress su ogni singola cella che compone il modulo. Il grande vantaggio di ciò sarebbe quello di poter separare i contributi di ogni singola cella sulla caratteristica di corrente globale, permettendo di effettuare un'analisi che prescinde dalla dispersione dei parametri introdotta dalla diversità delle singole celle. Inoltre questa tipologia complessa di caratterizzazione consentirebbe di verificare la presenza di eventuali shunt sulle singole celle, permettendo di comprendere quale sia il loro effetto sulla caratteristica globale.

Un grande problema, legato sia alle celle singole che ai moduli, è quello dell'effetto della degradazione delle interfacce sulle caratteristiche globali. Con l'utilizzo dei modelli teorici proposti in letteratura non è possibile trarre informazioni a riguardo, ed è stato quindi necessario sviluppare un ulteriore modello, riportato nel Capitolo 5, che garantisse la simulazione della degradazione delle interfacce. Numerosi sono stati i risultati riportati da questo nuovo approccio alle celle solari polimeriche. Innanzitutto si è provato che la forma della caratteristica $J_{PH}-V$ è legata all'altezza delle barriere in prossimità delle interfacce più che alla loro forma. Inoltre il modello ha permesso di spiegare quantitativamente la posizione della tensione di quasi-flat band, cioè di campo quasi nullo.

Un ulteriore beneficio apportato dal modello è la possibilità di simulare la comparsa di più flessi sulla caratteristica di fotocorrente dovuto allo sbilanciamento delle barriere di potenziale alle interfacce con gli elettrodi. Si è notato, in particolare, che lo sbilanciamento delle altezze dei piegamenti alle interfacce con gli elettrodi è ricollegabile all'effetto dello stress di tipo termico.

Questo effetto sembra essere legato a una differente capacità di estrarre elettroni e lacune agli elettrodi, ma la piena comprensione di questo fenomeno necessita di ulteriori approfondimenti

Il modello analitico sviluppato, inoltre, ha permesso di evidenziare molti limiti ai precedenti modelli, sia analitici (ma approssimati) come quello di Altazin et al., che non tiene conto del piegamento delle bande all'interfaccia, sia di quelli empirici, come quello di Limpinsel, che tiene conto della presenza delle interfacce solo per mezzo di artifici matematici. Il modello permette di estrarre informazioni prima non ricavabili, come ad esempio il valore dei piegamenti alle interfacce, la concentrazione dei portatori generati all'interno della zona attiva, l'andamento della densità della corrente e così via. L'estrapolazione di queste informazioni viene effettuata considerando fattori prima sempre trascurati, come ad esempio la generazione non costante all'interno della zona attiva e il contributo (quantitativo, e non più soltanto qualitativo) dei piegamenti di interfaccia con gli elettrodi. Si tratta dunque di uno strumento importantissimo per l'analisi di affidabilità delle celle solari polimeriche, perché in grado di evidenziare, anche solo da semplici caratteristiche di tipo J-V, quali sono i parametri della cella che sono andati incontro a degradazione.

Dopo lo sviluppo di questo lavoro rimangono alcune domande a cui non è stata data risposta. Per farlo sarà necessario sviluppare ulteriormente il modello analitico, permettendo anche l'estensione a misure di tipo differente quali, ad esempio, la spettroscopia d'impedenza. Al fine di comprendere in modo mirato quali siano le motivazioni chimico-strutturali dietro la degradazione di un particolare parametro, sarebbe invece opportuno indagare il comportamento dei singoli materiali presenti all'interno della cella. Un metodo potrebbe essere quello di fabbricare piccoli dispositivi e analizzarli con tecniche avanzate appartenenti alla chimica (come la BDS, ossia la Broad Band Spettroscopia).

Bibliografia

- [Alt11] S. Altazin, R. Clerc, R. Gwoziecki, G. Pananakakis, G. Ghibaudo, C. Serbutoviez, "Analytical modeling of organic solar cells and photodiodes", *Appl. Phys.*, Vol. 99, p. 143301, Oct. 2011. doi: 10.1063/1.3643126
- [Ang13] D. Angmo, S. a. Gevorgyan, T. T. Larsen-Olsen, R. R. Søndergaard, M. Hösel, M. Jørgensen, R. Gupta, G. U. Kulkarni, and F. C. Krebs, "Scalability and stability of very thin, roll-to-roll processed, large area, indium-tin-oxide free polymer solar cell modules," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 14, no. 3, pp. 984–994, 2013.
- [Bra84] C. L. Braun, "Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production", *J. Chem. Phys.*, Vol. 80, n. 9, pp. 4157–4161, 1984, doi:10.1063/1.447243
- [Car13] J. E. Carlé, T. R. Andersen, M. Helgesen, E. Bundgaard, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, "A laboratory scale approach to polymer solar cells using one coating/printing machine, flexible substrates, no ITO, no vacuum and no spincoating," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 108, pp. 126–128, 2013.
- [Ces15] A. Cester, A. Rizzo, A. Bazzega, N. Lago, J. Favaro, M. Barbato, N. Wrachien, S.A. Gevorgyan, M. Corazza, F.C. Krebs, "Effects of constant voltage and constant current stress in PCBM: P3HT solar cells", *Microelectronics Reliability*, Vol. 55, n.9-10, p. 1795-1799, Aug-Sept. 2015. doi: 10.1016/j.microrel.2015.06.082
- [Dam12] H. F. Dam and F. C. Krebs, "Simple roll coater with variable coating and temperature control for printed polymer solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 97, pp. 191–196, 2012.
- [Dam15] H.F. Dam, T.R. Andersen, M. V. Madsen, T.K. Mortensen, M.F. Pedersen, U. Nielsen, et al., Roll and roll-to-roll process scaling through development of a compact flexo unit for printing of back electrodes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 140 (2015) 187–192. doi:10.1016/j.solmat.2015.04.007.
- [Dun14] E. Dunlop, T. Sample, G. Bardizza, and A. Pozza, "Analysis Based on I-V Curve Changes of Organic Photovoltaic Mini-Modules Subjected to Degradation under Different Temperature and Humidity Conditions," 29th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib., pp. 1523–1529, Nov. 2014.
- [Gue12] A. Guerrero, P. P. Boix, L. F. Marchesi, T. Ripolles-Sanchis, E. C. Pereira, and G. Garcia-Belmonte, "Oxygen doping-induced photogeneration loss in P3HT:PCBM solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 100, pp. 185–191, May 2012.
- [Gul02] Edited by: Dirk M. Guldi, Nazario Martin, "Fullerenes: from synthesis to optoelectronics properties", 2002.
- [Hop15] H. Hoppe, N.S. Sariciftci, Organic solar cells: An overview, *J. Mater. Res.* 19 (2011) 1924–1945. doi:10.1557/JMR.2004.0252.
- [Hin11] H. Hintz, H. Peisert, H.-J. Egelhaaf, and T. Chassé, "Reversible and Irreversible Light-Induced p-Doping of P3HT by Oxygen Studied by Photoelectron Spectroscopy (XPS/UPS)," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 27, pp. 13373–13376, Jul. 2011.
- [Jør08] M. Jørgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, "Stability/degradation of polymer solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 7, pp. 686–714, Jul. 2008.

- [Jør12] M. Jørgensen, K. Norrman, S. a. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, and F. C. Krebs, "Stability of polymer solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 5, pp. 580–612, 2012.
- [Kar11] P. G. Karagiannidis, D. Georgiou, C. Pitsalidis, A. Laskarakis, and S. Logothetidis, "Evolution of vertical phase separation in P3HT:PCBM thin films induced by thermal annealing," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 3, pp. 1207–1213, Oct. 2011.
- [Kre08] F. C. Krebs, "Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 7, pp. 715–726, 2008.
- [Kre09] F. C. Krebs, "Roll-to-roll fabrication of monolithic large-area polymer solar cells free from indium-tin-oxide," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 9, pp. 1636–1641, 2009.
- [Kre13] F.C. Krebs, M. Hoesel, M. Corazza, B. Roth, M. V. Madsen, S. a. Gevorgyan, et al., Freely Available OPV-The Fast Way to Progress, *Energy Technol.* 1 (2013) 378–381. doi:10.1002/ente.201300057.
- [Kre14] F. C. Krebs, N. Espinosa, M. H. O. Sel, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen, "25th anniversary article: rise to power – OPV – based solar parks", *Advanced material*, vol. 26, pp. 29-39, 2014.
- [Kim06] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C. Ha, M. Ree, "A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells", *Nature materials*, Vol. 5, p. 197-203, March 2006. doi: 10.1038/nmat1574
- [Lee10] W. H. Lee, S.Y. Chuang, H. L. Chen, W. F. Su, C. H. Lin, "Exploiting Optical Properties of P3HT:PCBM film for organic solar cells with semitransparent anode", *Thin Solid Films*, Vol. 518, p. 7450-7454, May 2010. doi: 10.1016/j.tsf.2010.05.021
- [Lim10] M. Limpinsel, A. Wagenpfahl, M. Mingebach, C. Deibel, and V. Dyakonov, "Photocurrent in bulk heterojunction solar cells," *Phys. Rev. B*, Vol. 81, n. 8, p. 085203, Feb. 2010. doi: 10.1103/PhysRevB.81.085203
- [Mad14] M. V. Madsen, S. A. Gevorgyan, R. Pacios, J. Ajuria, I. Etxebarria, J. Kettle, N. D. Bristow, M. Neophytou, S. A. Choulis, L. Stolz Roman, T. Yohannes, A. Cester, P. Cheng, X. Zhan, J. Wu, Z. Xie, W.-C. Tu, J.-H. He, C. J. Fell, K. Anderson, M. Hermenau, D. Bartesaghi, L. Jan Anton Koster, F. Machui, I. González-Valls, M. Lira-Cantu, P. P. Khlyabich, B. C. Thompson, R. Gupta, K. Shanmugam, G. U. Kulkarni, Y. Galagan, A. Urbina, J. Abad, R. Roesch, H. Hoppe, P. Morvillo, E. Bobeico, E. Panaitescu, L. Menon, Q. Luo, Z. Wu, C. Ma, A. Hambarian, V. Melikyan, M. Hamsch, P. L. Burn, P. Meredith, T. Rath, S. Dunst, G. Trimmel, G. Bardizza, H. Müllejans, A. E. Goryachev, R. K. Misra, E. A. Katz, K. Takagi, S. Magaino, H. Saito, D. Aoki, P. M. Sommeling, J. M. Kroon, T. Vangerven, J. Manca, J. Kesters, W. Maes, O. D. Bobkova, V. A. Trukhanov, D. Y. Paraschuk, F. A. Castro, J. Blakesley, S. M. Tuladhar, J. Alexander Röhr, J. Nelson, J. Xia, E. A. Parlak, T. A. Tumay, H.-J. Egelhaaf, D. M. Tanenbaum, G. Mae Ferguson, R. Carpenter, H. Chen, B. Zimmermann, L. Hirsch, G. Wantz, Z. Sun, P. Singh, C. Bapat, T. Offermans, and F. C. Krebs, "Worldwide outdoor round robin study of organic photovoltaic devices and modules," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 130, pp. 281–290, Nov. 2014.
- [Mar08] R. A. Marsh, C. R. McNeill, A. Abrusci, A. R. Campbell, and R. H. Friend, "A unified description of current–voltage characteristics in organic and hybrid photovoltaics under low light intensity", *Nano Lett. Vol.* 8, p. 1393-1398, 2008.,doi: 10.1021/nl080200p

- [Maz06] B. Mazhari “An improved solar cell circuit model for organic solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.,90, p.1021-1033, May, 2006. doi: 10.1016/j.solmat.2005.05.017
- [Min11] M. Minghebach, C. Deibel, V. Dyakonov, “Built-in potential and validity of the Mott-Schottky analysis in organic bulk heterojunction solar cells”, *Physical Review B*, Vol. 84, p. 153201, Oct. 2011. doi:10.1103/PhysRevB.84.153201
- [Mul03] Richard S. Muller, Theodore I. Kamins, “Device Electronics for Integrated Circuits, 3rd Edition”, 2003, ISBN: 978-0-471-59398-0.
- [Oes] OES: Organic Electronics Saxony, <http://www.oes-net.de/en/organic-electronic/organic-solar-cells/efficiency-and-lifetime.html>
- [Ons38] L. Onsager, “Initial recombination of ions,” *Phys. Rev.*, vol. 54, n. 8, pp. 554–557, Oct. 1938. doi: 10.1103/PhysRev.54.554
- [Ooi08a] Z. E. Ooi, R. Jin, J. Huang, Y. F. Loo, A. Sellinger, and J. C. deMello, “On the pseudo-symmetric current–voltage response of bulk heterojunction solar cells”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 18, p.1644-1651, Feb. 2008. doi: 10.1039/B718563D
- [Ooi08b] Z. E. Ooi, T. L. Tam, A. sellinger and J. C. deMello, “Field-dependent carrier generation in bulk heterojunction solar cells”, *Energy & Environ. Sci.*, Vol. 1, p. 300-309, May 2008. doi: 10.1039/B805435E
- [Pet07] Michael C. Petty, “Molecular Electronics: From Principles to Practice”, Wiley 2007.
- [Ree11] M. O. Reese, S. a. Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S. R. Kurtz, D. S. Ginley, D. C. Olson, M. T. Lloyd, P. Morvillo, E. a. Katz, A. Elschner, O. Haillant, T. R. Currier, V. Shrotriya, M. Hermenau, M. Riede, K. R. Kirov, G. Trimmel, T. Rath, O. Inganäs, F. Zhang, M. Andersson, K. Tvingstedt, M. Lira-Cantu, D. Laird, C. McGuinness, S. Gowrisanker, M. Pannone, M. Xiao, J. Hauch, R. Steim, D. M. DeLongchamp, R. Rösch, H. Hoppe, N. Espinosa, A. Urbina, G. Yaman-Uzunoglu, J. B. Bonekamp, A. J. J. M. Van Breemen, C. Girotto, E. Voroshazi, and F. C. Krebs, “Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 5, pp. 1253–1267, 2011.
- [Sch10] J. Schafferhans, A. Baumann, A. Wagenpfahl, C. Deibel, and V. Dyakonov, “Oxygen doping of P3HT:PCBM blends: Influence on trap states, charge carrier mobility and solar cell performance,” *Org. Electron.*, vol. 11, no. 10, pp. 1693–1700, Oct. 2010.
- [Sch13] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci “Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells”, *Progress in Polymer Science*, Vol. 38 p. 1929– 1940, 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001
- [Sok82] R. Sokel and Hughes “Numerical analysis of transient photoconductivity in insulators”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 53, n. 11, p. 7414, Nov. 1982. doi: 10.1063/1.330111
- [Zha09] J. Zhao, A. Swinnen, G. Van Assche, J. Manca, D. Vanderzande, and B. Van Mele, “Phase diagram of P3HT/PCBM blends and its implication for the stability of morphology,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 6, pp. 1587–91, Feb. 2009.
- [Zha15] Q. Zhang, B. Kan, F. Liu, G. Long, X. Wan, X. Chen, Y. Zuo, W. Ni, H. Zhang, M. Li, Z. Hu, F. Huang, Y. Cao, Z. Liang, M. Zhang, T.P. Russell, and Y. Chen, “Small-molecule solar cells with efficiency over 9%”, *Nature Photonics* Vol. 9, p.35–41, Nov. 2015, doi:10.1038/nphoton.2014.269

Lista delle pubblicazioni

1. Antonio Rizzo, Andrea Cester, Nicola Wrachien, Nicolò Lago, Lorenzo Torto, Marco Barbato, Jonny Favaro, Suren A Gevorgyan, Michael Corazza, Frederik C Krebs, "Characterization and modeling of organic (P3HT: PCBM) solar cells as a function of bias and illumination", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, December 2016, Vol. 157, p. 337-345. Doi: 10.1016/j.solmat.2016.06.001.
2. Antonio Rizzo, Andrea Cester, Lorenzo Torto, Marco Barbato, Nicola Wrachien, Nicolò Lago, Michael Corazza, Frederik. C. Krebs, Suren. A. Gevorgyan, "Effects of Current Stress and Thermal Storage on polymeric heterojunction P3HT:PCBM solar cell", *IEEE-International Reliability Physics Symposium – IRPS 2016*, p. 3C-2-1 – 3C-2-6, Pasadena, CA, USA, April 17-21, 2016.
3. Nicola Wrachien, Lorenzo Torto, Nicolò Lago, Antonio Rizzo, Gaudenzio Meneghesso, Riccardo D'Alpaos, Gianluca Generali, Guido Turatti, Michele Muccini, and Andrea Cester, "Thermal Stress Effects on Organic-Thin-Film-Transistors", *12th International Conference of Organic Electronics ICOE-2016*, p.79-80, Bratislava, Slovakia June 13-15, 2016.
4. Lorenzo Torto, Andrea Cester, Antonio Rizzo, Nicola Wrachien, Suren A. Gevorgyan, Michael Corazza, and Frederik C. Krebs, "Model of organic solar cell photocurrent including the effect of charge accumulation at interfaces and non-uniform carrier generation", *IEEE-Journal of Electron Device Society (J-EDS)*, June 2016.
5. Antonio Rizzo, Lorenzo Torto, Nicola Wrachien, Michael Corazza, Frederik C. Krebs, Suren A. Gevorgyan, Andrea Cester, "Photocurrent model application on forward bias stressed polymeric heterjunction P3HT:PCBM solar cells", *IEEE–Journal of Photovoltaics*.