



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE
CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

Tesi di Laurea in Ingegneria dell'Informazione
(Laurea triennale DM 270/04)

**Celle solari organiche: tecnologie,
funzionamento e problematiche**
Organic solar cells: technologies, functioning and issues

Relatore: Ch.mo Prof. Gaudenzio Meneghesso

Laureanda: Desiree Monti

ANNO ACCADEMICO 2012-2013

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1 - Celle solari inorganiche: celle in silicio cristallino	5
1.1 Bande energetiche	6
1.2 Elettroni e lacune	7
1.3 Semiconduttori estrinseci	9
1.4 Funzionamento delle celle solari: giunzione p-n.....	10
1.5 Assorbimento della luce	11
1.6 Design delle celle solari e analisi	12
1.7 Efficienza delle celle solari	16
1.8 Tipologie di celle solari inorganiche	18
Capitolo 2 - Celle solari organiche: funzionamento	21
2.1 I principali processi ottici in un dispositivo fotovoltaico organico	21
2.1.1 Assorbimento dei fotoni	22
2.1.2 Formazione e trasporto degli eccitoni.....	23
2.1.3 Dissociazione degli eccitoni	24
2.1.4 Trasporto della carica	24
2.1.5 Raccolta della carica agli elettrodi.....	25
2.2 Eccitoni e livelli HOMO e LUMO	25
2.3 Tipologie di strutture	27
2.4 Bulk-heterojunction	30
2.4.1 Funzionamento di una cella bulk-heterojunction	31
2.4.1.1 Generazione e dissociazione degli eccitoni	31
2.4.1.2 Dissociazione della coppia portatore di carica	33
2.4.1.3 Trasporto dei portatori di carica	35
2.4.1.4 Ricombinazione dei portatori di carica.....	37
2.4.1.5 Estrazione dei portatori di carica	38
2.4.2 Principali requisiti per i componenti dello strato attivo.....	38
2.4.3 Materiali utilizzati nelle celle bulk-heterojunction.....	40
2.5 Un'altra tipologia di celle solari organiche: le celle di Grätzel.....	42

2.6	Valutazione dell'efficienza.....	46
Capitolo 3 - Affidabilità e degradazione delle celle solari organiche		49
3.1	Effetti dovuti all'acqua e all'ossigeno sui dispositivi.....	49
3.2	Degradazione chimica degli elettrodi metallici	52
3.3	Degradazione fisica e morfologica	55
3.4	Membrane per l'incapsulamento	57
3.5	I migliori materiali polimerici per una buona stabilità delle celle solari.....	59
Conclusioni.....		61
Bibliografia		63
Sitografia		63

Introduzione

Tra le fonti rinnovabili, l'energia solare risulta essere particolarmente attraente. Il sole riversa sulla terra 120.000 TW di radiazioni elettromagnetiche in forma gratuita, abbondante e non inquinante. Nell'ultima decade l'industria fotovoltaica ha avuto una elevata crescita, arrivando nel 2008 a una capacità produttiva che ha superato i 4GW.

La scoperta dell'effetto fotovoltaico è solitamente attribuita a Edmond Becquerel, il quale, nel 1839, osservò che veniva generata della corrente quando un elettrodo di platino, coperto con bromuro di argento o cloruro di argento, veniva illuminato in una soluzione acquosa. Smith e Andams fecero i primi rapporti sulla fotoconduttività nel 1873 e 1876, rispettivamente, lavorando con il selenio, con il quale successivamente venne realizzata una prima cella solare. Molti anni dopo, nel 1953, nei Laboratori Bell, Gerald Pearson realizzò una prima cella solare in silicio, che venne poi successivamente perfezionata da altri due scienziati della Bell, Darryl Chapin e Calvin Fuller. Col passare degli anni le celle solari sono state sempre più perfezionate, fino ad arrivare a efficienze intorno al 15%.

Ci sono diversi motivi per cui il fotovoltaico ha questo successo. Spesso programmi di supporto del governo per l'industria del fotovoltaico hanno avuto un ruolo importante per attrarre capitali per l'industria; importante è stato il declino nell'industria microelettronica e la disponibilità in eccesso di materie prime come il silicio utilizzato nelle industrie fotovoltaiche. Con l'aumento, inoltre, della preoccupazione riguardo ai cambiamenti climatici dovuti all'effetto serra creato dai gas emessi e il continuo crescere del prezzo del gas e del petrolio, ci si è spinti allo sviluppo di fonti di energia alternativa.

Ciononostante, l'energia elettrica prodotta con celle solari continua a essere non competitiva con le fonti di energia tradizionali. La causa della scarsa diffusione risiede nei costi dei materiali. Negli ultimi anni i costi per la produzione sono stati ridotti, ma non abbastanza per rendere l'industria fotovoltaica competitiva, infatti il costo per kWh dell'energia prodotta per questa via resta molto elevato.

Tabella 1 *Confronto tra fonti energetiche. Fonti da*<http://www.aim.it/attachments/article/119/07%20Mondo%20Tecnologia.pdf>

	Energia mondiale	Costo al kWh	Costo impianti	Gas serra, polveri, ossidi azoto ecc.	Scorie
Petrolio	35%	8-11c€	Medio	Si	Si
Carbone	24%	4c€	Medio	Si	Si
Gas naturale	21%	6-7c€	Medio	Si	No
Biomasse	11%	7c€	Medio	Si	Si
Nucleare	6%	4-5c€	Alto	No	Si
Idroelettrico	2%	2c€	Alto	No	No
Eolico	<1%	8-12c€	Medio	No	No
Fotovoltaico	<1%	35-45c€	Alto	No	No
Geotermico	<1%	2c€	Alto	Si	No

Si è quindi alla ricerca di materiali meno costosi e quindi anche tecniche di processo più convenienti per la realizzazione delle celle solari. I materiali organici risultano essere un'alternativa molto più economica rispetto ai materiali inorganici tradizionali, come il silicio, dato che possono essere trasformati nel dispositivo finale ricorrendo a tecnologie a basso costo non applicabili ai semiconduttori organici. La prima cella organica degna di tale definizione è stata quella realizzata da Ching W. Tang nel 1986, una cella fotovoltaica eterogiunzione. Da ricordare anche un'altra importante tipologia di cella organica, ovvero la cella di Grätzel, di cui una prima versione venne realizzata nel 1988 da Michael Grätzel e Brian O'Regan. In questi ultimi anni sono stati fatti molti progressi nel campo dell'elettronica organica, anche se non si è ancora arrivati a efficienze sufficienti per un utilizzo più ampio di queste celle.

In questo lavoro si cercherà di descrivere rapidamente il funzionamento di una cella solare basata sul materiale inorganico più comune, il silicio, per poi passare all'argomento principale della tesi, ovvero le celle solari organiche. Si tenterà, quindi, di dare una panoramica sul funzionamento di queste celle, concentrandosi poi su due particolari tipologie, la cella bulk-

heterojunction e la cella di Grätzel, dando maggior spazio alla bulk-heterojunction. Infine, si descriveranno i particolari meccanismi di degradazione che avvengono nelle celle solari organiche, che sono le principali cause per cui queste celle non vengono ancora utilizzate ampiamente, tentando inoltre di spiegare i modi per poter ovviare a questi problemi.

Capitolo 1

Celle solari inorganiche: celle in silicio cristallino

Il termine fotovoltaico deriva dalla combinazione della parola greca *photos* (luce) e di voltaico, termine che deriva da Alessandro Volta. Una cella solare è un dispositivo in grado di trasformare energia luminosa, o, più in generale, la radiazione elettromagnetica proveniente dal sole in corrente elettrica.

Comunemente è costituita da due wafer di 100 cm² di silicio mono o policristallino di tipo p ed n messi in contatto da una giunzione singola (Figura 1.1). Colpita dalla radiazione solare, la cella genera una densità di corrente di una decina di milliampere per cm², determinati da un potenziale di 0,5-1 V, che è però troppo basso per la maggioranza delle applicazioni. Pertanto, le celle vengono connesse in serie in un modulo che normalmente contiene da 28 a 36 celle capaci di generare una differenza di potenziale di 12 V in condizioni standard di illuminazione. Più moduli organizzati in parallelo costituiscono i pannelli fotovoltaici. Poiché la corrente generata dalle celle fotovoltaiche è continua, per connettere l'impianto fotovoltaico alla rete elettrica è necessario utilizzare un inverter per convertirla in corrente alternata (AC).

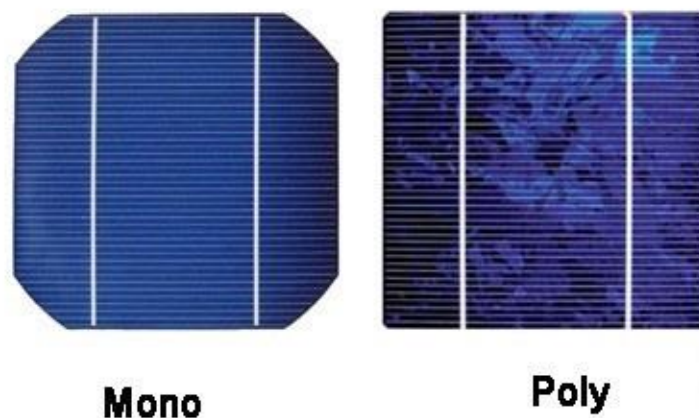


Figura 1.1 Celle solari in silicio mono e poli-cristallino

Alla base del funzionamento ci sono due processi: l'assorbimento di luce e la generazione di corrente elettrica. Le proprietà elettriche dei materiali utilizzati per realizzare il dispositivo e

le loro interazioni con le onde elettromagnetiche sono strettamente intercorrelate, in quanto determinate dalla struttura elettronica dei materiali stessi e, quindi, dalla natura e dalla disposizione degli atomi che li compongono.

1.1 Bande energetiche

Tutte le celle solari sono costituite essenzialmente da due tipologie di materiali: quelli metallici, che costituiscono gli elettrodi, e i semiconduttori, che devono assorbire la luce e generare portatori di carica elettrica da convogliare agli elettrodi. È di particolare interesse l'esistenza in essi di bande di energia (Figura 1.2), infatti, nei cristalli i livelli degli orbitali tendono ad essere infinitamente numerosi e la differenza di energia tra loro tende ad essere infinitamente piccola, portando alla formazione di queste bande. Questa distinzione è all'origine di alcune profonde differenze tra le celle solari inorganiche e quelle organiche; infatti in quest'ultime non sono presenti le bande energetiche, ma dominano gli orbitali localizzati. La più alta di queste bande è chiamata banda di conduzione, poiché è possibile ottenere un flusso netto di elettroni in essa. La banda più bassa viene chiamata banda di valenza.

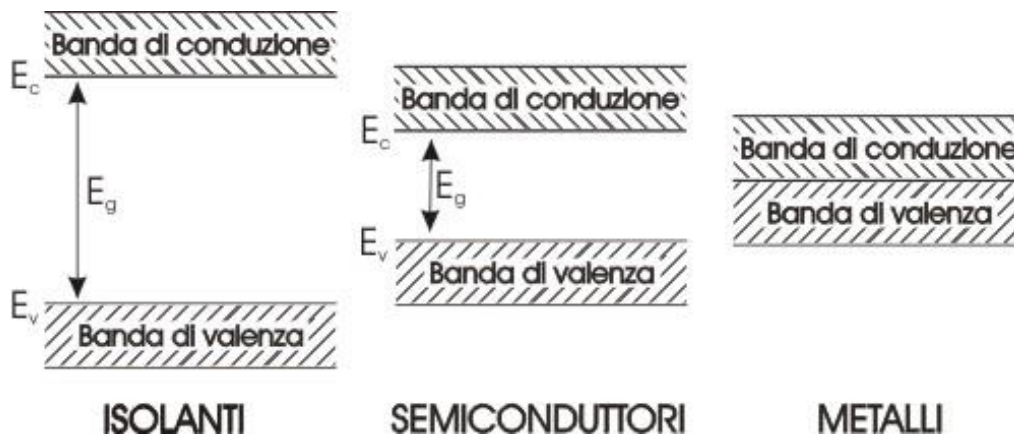


Figura 1.2 Struttura elettronica bande energetiche per isolanti, semiconduttori e metalli

I metalli sono solidi nei quali la banda di valenza è semiriempita, in quanto costituita dalla combinazione lineare di orbitali atomici semioccupati, o comunque la banda di valenza si sovrappone con la banda di conduzione. I semiconduttori sono invece solidi nei quali la banda di valenza è completamente riempita. Gli elettroni che occupano questa banda sono detti elettroni di valenza, formano legami covalenti nel semiconduttore e non possono essere facilmente rimossi.

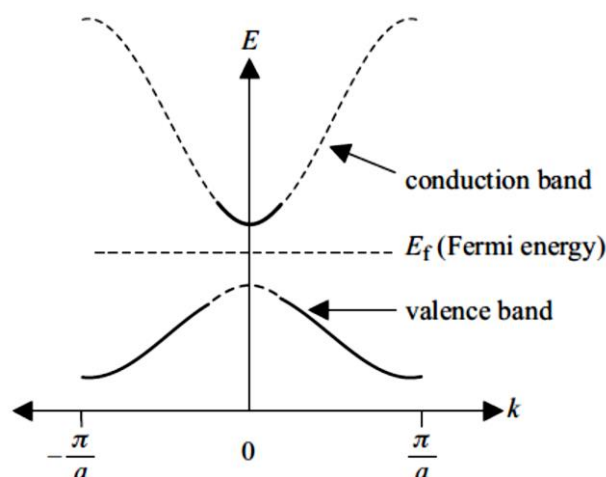


Figura 1.3 Semiconduttore a temperatura ambiente in cui la banda di conduzione è parzialmente riempita mentre la banda di valenza è parzialmente svuotata. L'energia di Fermi si trova tra le due bande.

Nei semiconduttori esiste un intervallo di energie che separa la banda di valenza completamente occupata dalla banda di conduzione non occupata e viene definito banda proibita (*band gap*). Un importante parametro dei solidi è l'energia di Fermi E_f , che rappresenta una energia sopra la quale la probabilità che gli elettroni si trovino nello stato pieno è sotto il 50%, mentre sotto la quale la probabilità che gli elettroni si trovino in uno stato pieno è sopra il 50% (Figura 1.3). Chiamiamo gli stati vuoti nella banda di valenza lacune. Nei metalli l'energia di Fermi cade a metà della banda di valenza, mentre nei semiconduttori giace all'interno della banda proibita. Definiamo inoltre E_c l'energia minima della banda di conduzione mentre E_v l'energia massima della banda di valenza.

1.2 Elettroni e lacune

La struttura atomica di un semiconduttore in silicio può essere rappresentata da un reticolo bidimensionale semplificato in cui gli atomi di silicio sono legati fra loro da legami covalenti (Figura 1.4).

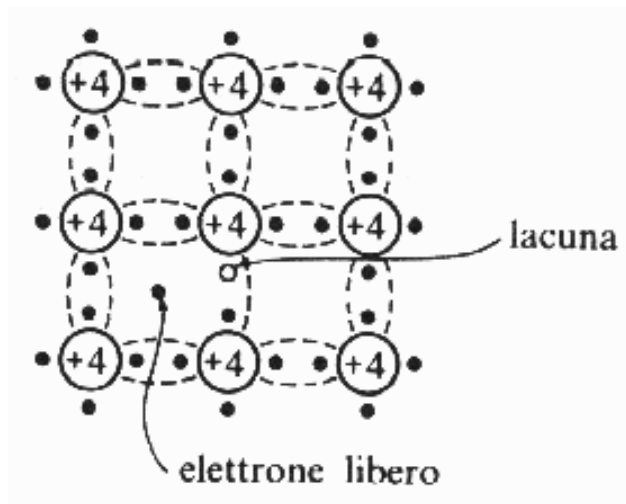


Figura 1.4 *Struttura bidimensionale atomica di un semiconduttore di silicio*

Ogni legame covalente richiede due elettroni, i quali vengono condivisi tra tutti i legami covalenti nel cristallo. Alla temperatura dello zero assoluto, un semiconduttore non è in grado di condurre elettricità, poiché gli elettroni sono tutti coinvolti in legami; se, invece, un elettrone di valenza viene eccitato termicamente o otticamente, esso va a lasciare un legame e si viene a formare una coppia elettrone-lacuna. L'energia richiesta per questo è l'energia della banda proibita, o di band-gap, E_g . Una volta che l'elettrone lascia un legame covalente, acquista mobilità ed entra nella banda di conduzione diventando così un portatore di carica negativo. Allo stesso tempo, quando l'elettrone lascia un legame covalente si viene a creare una lacuna carica positiva. Il vuoto che si è venuto a creare può essere a sua volta riempito da un altro elettrone, se questo avviene, allora, la lacuna è in grado di muoversi attraverso il cristallo; si vengono in questa maniera a creare portatori di carica. Nei metalli, poiché il band-gap è nullo, la creazione di portatori di carica richiede pochissima energia, è per questo che risultano essere buoni conduttori e sono in grado di assorbire e rimettere fotoni di tutte le frequenze. Nei semiconduttori, invece, il band-gap risulta essere maggiore: per esempio nel silicio è pari a 1,14 eV. Anche a temperatura ambiente alcuni elettroni sono in grado di popolare la banda di conduzione creando un certo numero di lacune nella banda di valenza, ma poiché i portatori di carica sono pochi, la conducibilità di questi materiali è scarsa. Si definisce con n la densità degli elettroni nel semiconduttore per unità di volume, mentre quella delle lacune viene definita con p . All'equilibrio, ovvero quando si ha generazione e ricombinazione di coppie elettrone-lacuna alla stessa velocità, vale che $np = n_i^2$, dove n_i è la densità intrinseca dei portatori.

1.3 Semiconduttori estrinseci

Fino adesso si è parlato di semiconduttori definiti intrinseci, ovvero semiconduttori in cui gli elettroni liberi nella banda di conduzione e le lacune libere nella bande di valenza derivano unicamente da eccitazione termica attraverso la banda proibita. Un modo per poter aumentare la conducibilità del semiconduttore all'equilibrio, senza richiedere un input di energia, è quello di drogare il semiconduttore sostituendo, per esempio, alcuni atomi di Si con atomi contenenti un elettrone in meno nel guscio di valenza (atomi appartenenti al III gruppo della tavola periodica) oppure un elettrone in più (atomi del V gruppo), ovvero introducendo piccole concentrazioni di impurità. Questi semiconduttori sono definiti estrinseci. Le impurità introducono legami di forza differente rispetto a quelli presenti nel cristallo non drogato e vanno a cambiare la distribuzione locale dei livelli energetici. Nel caso in cui il semiconduttore è stato drogato per aumentare la densità dei portatori di carica positivi si parla di semiconduttori di “tipo p”, in quanto alcuni elettroni nella banda di valenza vanno a completare il guscio elettronico degli atomi di impurità formando degli ioni negativi e creando delle lacune nella banda di valenza. In questo caso gli atomi di impurità vengono detti accettori, perché accettano un elettrone. Nel caso in cui il semiconduttore viene drogato per aumentare la densità degli elettroni, si parla di semiconduttori drogati “tipo n”, in quanto alcuni elettroni degli atomi droganti vanno a popolare la banda di conduzione formando ioni positivi e trasferendo elettroni in banda di conduzione; gli atomi di impurità vengono detti donatori, perché donano un elettrone. In entrambi i casi, il numero di portatori di carica aumenta rispetto a quello dei semiconduttori intrinseci e, di conseguenza, aumenta la conducibilità. Nei semiconduttori di tipo p definiamo N_a la densità degli atomi accettori, con $N_a \gg n_i$, e troviamo che

$$p \approx N_a \quad (1.1)$$

e

$$n = \frac{n_i^2}{N_a} \quad (1.2)$$

Le lacune nel semiconduttore di tipo p vengono definite portatori maggioritari mentre gli elettroni sono i portatori minoritari.

Lo stesso ragionamento viene fatto per i semiconduttori di tipo n, $N_d \gg n_i$

$$n \approx N_d \quad (1.3)$$

dove in questo caso N_d è definita come la densità degli atomi donatori e

$$p = \frac{n_i^2}{N_d} \quad (1.4)$$

La densità degli elettroni è ora aumentata ed è oltre il suo valore all'equilibrio, mentre la densità delle lacune è diminuita. Nella fattispecie gli elettroni sono i portatori maggioritari mentre le lacune i portatori minoritari.

Il fosforo è un atomo appartenente al V gruppo e possiede un elettrone in più rispetto al silicio, può essere quindi usato come donatore di elettroni; introduce un nuovo livello di energia chiamato livello del donatore E_d . Il boro ha un elettrone in meno rispetto al silicio e quindi si comporta come accettore; introduce un nuovo livello di energia chiamato livello accettore E_a .

Solitamente in un semiconduttore intrinseco l'energia E_f giace esattamente al centro della banda proibita, con il drogaggio si ha l'effetto di spostare il livello di Fermi dal centro della banda, in direzione di E_c in un materiale di tipo n, e in direzione di E_v in un materiale di tipo p.

1.4 Funzionamento delle celle solari: giunzione p-n

Una cella solare tradizionale è formata da due strati di semiconduttore, uno di tipo p e uno di tipo n, questi sovrapposti generano la giunzione p-n (diodo). Se il dispositivo viene irradiato con onde elettromagnetiche, i fotoni, che hanno una frequenza ν tale che la loro energia $E = h\nu$, con h costante di Planck¹, sia maggiore o uguale a quella della banda proibita, possono essere assorbiti promuovendo l'eccitazione di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione, formando lacune nella banda di valenza e quindi portando alla creazione di coppie elettroni-lacune. I portatori minoritari attraverseranno tutta la regione di svuotamento che si viene a creare tra la regione n e la regione p ed entreranno nella regione p e n come portatori maggioritari. È importante cercare di minimizzare la ricombinazione dei portatori permettendo ai portatori di trasportare l'energia disponibile al circuito esterno. La ricombinazione provoca generazione di calore. I portatori devono attraversare la regione di svuotamento e diventare portatori maggioritari al lato opposto della giunzione, altrimenti, se sono generati e si ricombinano nello stesso lato della giunzione non contribuiranno al flusso di corrente. L'energia disponibile deve essere ottimizzata minimizzando il potenziale di barriera $q(V_0 - V)$ che è richiesto per facilitare il passaggio dei portatori attraverso la regione di svuotamento. Questa barriera si viene a creare a causa del drogaggio differente delle tra le due

¹ $h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

regioni, quella di tipo n e quella di tipo p. La grandezza di $q(V_0-V)$ viene sottratta dall'energia della banda proibita del semiconduttore, riducendo la differenza di energia disponibile tra elettroni e lacune che viaggiano nella regione di tipo n e in quella di tipo p, rispettivamente. Questo causa una riduzione della tensione della cella solare. Se però $q(V_0-V)$ è troppo piccolo i portatori non saranno in grado di attraversare tutta la regione di svuotamento, favorendo la ricombinazione.

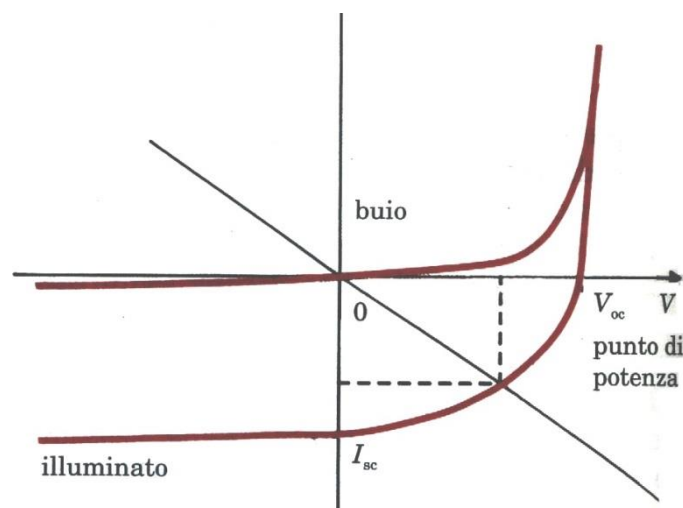


Figura 1.5 Caratteristica I-V di una cella solare con e senza illuminazione

La caratteristica I-V della cella solare è mostrata in Figura 1.5. Il punto di lavoro appropriato è il punto in cui la corrente fluisce fuori dal terminale positivo della giunzione p-n (regione p), attraversa il circuito esterno e rientra nel terminale negativo (regione n). In questo punto il flusso di corrente è ancora dominato dai portatori di deriva generati otticamente, anziché dai portatori di diffusione.

1.5 Assorbimento della luce

Affinché vengano generate coppie elettroni-lacune in una cella solare è necessario che la luce raggiunga l'area di giunzione e venga assorbita. L'assorbimento ottico di un singolo fotone attraverso la banda proibita del semiconduttore è il processo di assorbimento ottico dominante in una cella solare. Durante l'assorbimento l'energia totale viene conservata. Come detto in precedenza, i fotoni devono avere energia pari o uguale a quella di band-gap affinché l'assorbimento avvenga in maniera corretta, anche il momento verrà conservato. Si parla, quindi, di semiconduttori con un gap diretto; il livello minimo della banda di conduzione e il livello massimo della banda di valenza risultano avere lo stesso valore di \mathbf{k} , il vettore d'onda. Il momento dei fotoni $p_{fotoni} = h/\lambda$, con h costante di Planck e λ la lunghezza d'onda della luce, è molto piccolo rispetto a quello degli elettroni e delle lacune. Il coefficiente di

assorbimento per una data energia di fotone procede come una transizione verticale. La costante di assorbimento α di una cella solare può essere ottenuta nel seguente modo:

$$\alpha(h\nu) \approx A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

dove A è una costante che dipende dal materiale. Questi materiali si distinguono dai materiali a gap indiretto, in cui il livello minimo della banda di conduzione e il livello massimo della banda di valenza risultano avere valori di \mathbf{k} differenti e quindi un fotone con energia pari a E_g non è di per se sufficiente a creare una coppia elettrone-lacuna. Durante il processo vengono coinvolti sia i fotoni assorbiti che i fononi² emessi o assorbiti. Il momento deve essere conservato durante il processo; poiché i fotoni non possiedono praticamente un momento, è necessario fornire un momento extra e i fononi hanno proprio questa funzione. Il fonone rinuncia al proprio momento dandolo all'elettrone quando un fotone viene assorbito, così che sia l'energia che il momento vengano conservati. Nei semiconduttori con un gap indiretto l'assorbimento di fotoni sembrerebbe proibito a causa della necessità di conservare il momento. Nel caso in cui ci siano sufficienti fononi per supplire il momento necessario e con il valore di \mathbf{k} richiesto, l'assorbimento risulta possibile.

1.6 Design delle celle solari e analisi

Allo scopo che la luce raggiunga l'area di giunzione, questa deve essere vicina alla superficie del semiconduttore e abbastanza larga per poter catturare la radiazione desiderata; ciò implica che dovrà esserci una regione n o p sottile sulla parte della cella illuminata. Sulla superficie della cella, solitamente, viene applicato un materiale di contatto in modo tale che una parte della luce solare venga assorbita dal materiale. La soluzione più comune è di rendere la regione più sottile del silicio più conduttiva possibile, drogandola pesantemente; cosicché un lato della regione altamente drogata farà da elettrodo con alta conduttività laterale e l'altro lato farà parte della giunzione p-n. Si preferisce utilizzare il silicio di tipo n per realizzare lo strato superiore più sottile, poiché gli elettroni hanno una maggiore mobilità rispetto alle lacune, e quindi il silicio di tipo n ha una conducibilità superiore rispetto a quello di tipo p. Una cella in silicio cristallino è mostrata in Figura 1.6; consiste in uno strato anteriore sottile n^+ , una griglia di metallo viene depositata su questo strato e forma un contatto ohmico col materiale n^+ . Le aree dello strato n^+ esposte alla luce solare sono rivestite con uno strato

² In fisica il fonone è una quasiparticella che descrive un quanto di vibrazione in un reticolo cristallino rigido

antiriflettente. Una regione di tipo p spessa assorbe tutta la luce solare rimanente ed è a contatto con un metallo ohmico posteriore.

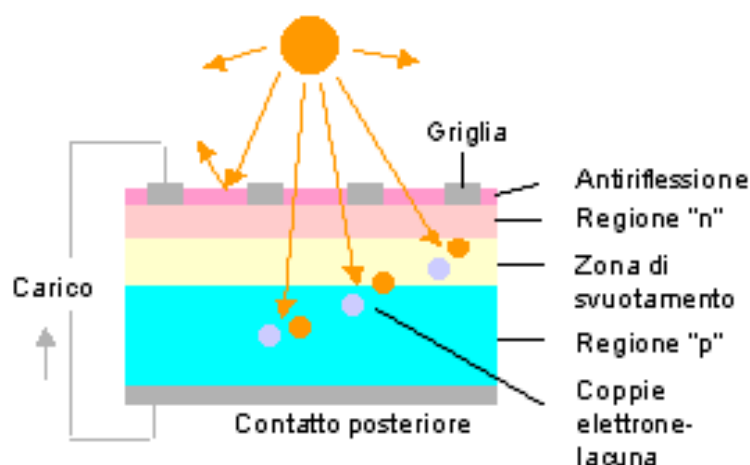


Figura 1.6 Sezione di una cella solare in silicio cristallino

Il campo elettrico alla giunzione è quello che separa le coppie guidando i portatori minoritari attraverso la giunzione. Poiché la maggior parte dei fotoni viene assorbita nello strato spesso di tipo p, la gran parte dei portatori minoritari che è necessario raccogliere sono elettroni. Si vorrebbe che questi elettroni raggiungessero il contatto anteriore. Ci sono comunque anche lacune come portatori minoritari generati nella regione n^+ che idealmente raggiungono la regione p.

La luce del sole che entra nella cella solare verrà assorbita secondo la relazione

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.6)$$

dove α è il coefficiente di assorbimento, I_0 è l'intensità di radiazione iniziale e $I(x)$ è l'intensità dopo la propagazione attraverso il semiconduttore su una distanza x .

Per semplificare si assume che il tasso di generazione ottica G sia uniforme lungo tutta la giunzione p-n, ciò implica che la costante di assorbimento α sia piccola. Celle solari reali sono circa in linea con questa ipotesi per quei fotoni con lunghezza d'onda più lunga. Assumiamo, inoltre, che le lunghezze di diffusione dei portatori minoritari in entrambe le regioni di tipo n e p siano molto più corte rispetto allo spessore di queste.

Per il lato n, l'equazione di diffusione per le lacune risulta essere la seguente

$$D_p \frac{d^2 \delta p(x_n)}{dx^2} = \frac{\delta p(x_n)}{\tau_p} - G \quad (1.7)$$

dove $\frac{\delta p(x_n)}{\tau_p}$ è il tasso di ricombinazione delle lacune, x_n la larghezza della regione n^+ , e vale che

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p} \quad (1.8)$$

dove L_p è la larghezza di diffusione, D_p è la diffusività della lacuna e τ_p è la costante di tempo di vita delle lacune. La soluzione di questa equazione risulta essere

$$\delta p(x_n) = G\tau_p + C \exp\left(\frac{x}{L_p}\right) + D \exp\left(\frac{-x_n}{L_p}\right) \quad (1.9)$$

Le condizioni limite che dobbiamo soddisfare sono

$$\delta p(0) = p_n \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \quad (1.10)$$

e

$$\delta p(x_n \rightarrow \infty) = G\tau_p \quad (1.11)$$

L'equilibrio dinamico nella regione di svuotamento determina ancora la concentrazione dei portatori ai limiti della regione di svuotamento. $G\tau_p$ è la concentrazione di portatori in eccesso generati otticamente lontani dalla regione di svuotamento.

Sostituendo questi due limiti nell'equazione precedente otteniamo

$$\delta p(x_n) = G\tau_p + \left[p_n \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) - G\tau_p \right] \exp\left(-\frac{x_n}{L_p}\right) \quad (1.12)$$

Equazione analoga per il lato p

$$\delta n(x_p) = G\tau_n + \left[n_p \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) - G\tau_n \right] \exp\left(-\frac{x_p}{L_n}\right) \quad (1.13)$$

Se $V = 0$ le due equazioni diventano $\delta p(x_n) = G\tau_p$ e $\delta n(x_p) = G\tau_n$ per grandi valori di x_n e x_p , rispettivamente. In aggiunta a $V = 0$ entrambe le equazioni danno zero per $\delta p(x_n = 0)$ e $\delta n(x_p = 0)$. p_n e n_p sono le concentrazioni dei portatori minoritari all'equilibrio.

Avendo determinato la concentrazione dei portatori minoritari possiamo ora determinare la corrente di diffusione $I_n(x)$ e $I_p(x)$

$$I_p(x_n) = \frac{qAD_p}{L_p} p_n \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \exp\left(-\frac{x_n}{L_p}\right) - qAGL_p \exp\left(\frac{x_n}{L_p}\right) \quad (1.14)$$

per la diffusione delle lacune nel lato n e

$$I_n(x_p) = \frac{qAD_n}{L_n} n_p \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \exp\left(-\frac{x_p}{L_n}\right) - qAGL_n \exp\left(\frac{x_p}{L_n}\right) \quad (1.15)$$

per la diffusione degli elettroni nel lato p.

Poiché l'illuminazione è uniforme è necessario considerare anche la generazione nella regione di svuotamento. Trascureremo la ricombinazione di coppie elettroni-lacune poiché la larghezza della regione di svuotamento W è più piccola della lunghezza di diffusione dei portatori. Questo significa che ogni elettrone e ogni lacuna creati nella regione di svuotamento contribuiscono alla corrente:

$$I_{(depletion)} = qGWA \quad (1.16)$$

dove WA è il volume della regione di svuotamento. Ogni coppia di carica viene conteggiata una sola volta, un elettrone generato si sposta verso i contatti di metallo del lato n, fluisce attraverso il circuito esterno e ritorna al lato p, nel frattempo una lacuna si sposta verso il contatto di metallo del lato p e qui è disponibile per ricombinarsi con l'elettrone che ritorna. Quindi la corrente totale è

$$I = I_{dark} - I_L = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) - I_L \quad (1.17)$$

Quando un carico è collegato a un generatore si sviluppa una differenza di potenziale tra i morsetti della cella, potenziale che genera una corrente che consuma la fotocorrente generata, riducendo la corrente netta del suo valore di cortocircuito. Questa corrente è chiamata corrente di buio, I_{dark} e scorre lungo il dispositivo sotto un potenziale applicato in condizioni di buio. I_L , la corrente generata otticamente dalla luce del sole, ha tre componenti, dal lato n, dalla regione di svuotamento e dal lato p, rispettivamente:

$$I_L = qAG(L_n + W + L_p) \quad (1.18)$$

La corrente di cortocircuito I_{SC} , ovvero la corrente che percorre il circuito quando i morsetti sono collegati, è ottenuta ponendo $V = 0$ nell'equazione della corrente totale, quindi

$$I_{SC} = qAG(L_n + W + L_p) \quad (1.19)$$

ovvero è uguale a I_L . Mentre ponendo $I = 0$ e risolvendo per V , otteniamo la tensione a circuito aperto della cella solare V_{OC} , ovvero la tensione che si genera tra i terminali della cella illuminata quando nessuna corrente viene prelevata, che risulta essere

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (1.20)$$



Figura 1.7 Punto operativo di una cella solare

La tensione V_{OC} aumenta secondo legge logaritmica, molto lentamente, all'aumentare dell'intensità luminosa.

Definiamo le quantità V_{MP} e I_{MP} rispettivamente come la tensione per la potenza massima e la corrente per la potenza massima. La massima densità di potenza è data dall'area del rettangolo interno; l'area del rettangolo esterno è pari a $I_{SC}V_{OC}$. Introduciamo quindi il fattore di riempimento (*fill factor*) FF , che viene definito con la formula

$$FF = \frac{I_{MP}V_{MP}}{I_{SC}V_{OC}} \quad (1.21)$$

Il parametro FF descrive la squadratura della curva I-V (Figura 1.7). Se FF fosse pari a 1, la curva corrente-potenziale seguirebbe il rettangolo esterno. Esso rappresenta la perdita di energia potenziale inevitabile nel trasporto della carica ai bordi della cella solare per la potenza massima e l'inevitabile perdita di corrente di buio dei diodi polarizzati direttamente, nonché perdite dovute a valori elevati di resistenze in serie.

1.7 Efficienza delle celle solari

L'efficienza di una cella solare è definita come il rapporto tra la massima potenza P_m e la potenza solare incidente sulla cella P_s :

$$\eta_s = \frac{P_m}{P_s} = \frac{FF I_{SC} V_{OC}}{P_s} \quad (1.22)$$

Le quattro quantità, I_{SC} , V_{OC} , FF e η_s definiscono le prestazioni di una cella solare e sono caratteristiche cruciali che vengono misurate e paragonate, in modo da poter valutare la producibilità energetica delle diverse celle solari. Per poter operare un confronto, questi

parametri devono essere misurati e riportati con riferimento a condizioni di illuminazione standard. Tali condizioni sono definite dallo spettro Air Mass 1,5 (AM 1,5)³, da una densità di potenza incidente di $1000\text{W}/\text{m}^2$, che è definita come valore standard di “1 sole”, alla temperatura ambiente di 25°C .

Nonostante l'efficienza teoretica di una cella in silicio cristallino si avvicini al 29%, le efficienze medie di celle monocristalline sono del 17%⁴. Diverse sono le cause che limitano l'efficienza; innanzitutto ci sono limitazioni basate sulle proprietà fondamentali dei semiconduttori di silicio. I fotoni con una energia minore di 1,12 eV vengono persi a causa del banda proibita del silicio e i fotoni con energie che superano 1,12 eV perdono energia tramite dissipazione in calore; infatti l'energia in eccesso dei fotoni diventa energia cinetica dei portatori, che viene convertita velocemente in calore. Ciò accade prima che i portatori possano essere raccolti e utilizzati. La tensione a circuito aperto V_{OC} dovrebbe essere più grande possibile per avere una efficienza massima; dall'equazione (1.20) questo significa che I_0 dovrebbe essere più piccolo possibile. La corrente I_0 risulta essere

$$I_0 = qA \left(\frac{D_n}{L_n} n_p + \frac{D_p}{L_p} p_n \right) \quad (1.23)$$

Usando nell'equazione (1.23) $n_p = \frac{n_i^2}{N_A}$ e $p_n = \frac{n_i^2}{N_D}$, notiamo che I_0 è sensibile rispetto a n_i . Sappiamo che n_i diminuisce in modo esponenziale quando l'energia di band-gap E_g aumenta e quando T , ovvero la temperatura, diminuisce:

$$n_i = N_c N_v \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)^5 \quad (1.24)$$

In realtà la tensione risulta essere sostanzialmente inferiore rispetto al band gap del semiconduttore in silicio. Tipici valori di V_{OC} per celle monocristalline convenzionali sono circa 625 mV ⁶.

L'altra quantità che deve essere più grande possibile è la corrente di cortocircuito I_{SC} , che dipende in maniera lineare dal tasso di generazione ottico G (si veda l'equazione (1.19)).

³ AM è una misura di quanta atmosfera la luce del sole deve attraversare per poter raggiungere la superficie della terra; descrive lo spettro dell'irradiazione, ma non la sua intensità. Il valore di AM 1.5 equivale all'irradiazione solare al livello del mare con il sole che assume un angolo obliquo di 48.2° e simula un cammino più lungo attraverso l'atmosfera terrestre.

⁴ Lewis Fraas, Larry Partain, “Solar Cells and Their Applications”, Wiley, Hoboken, New Jersey, (2010), pag. 117

⁵ N_c e N_v sono la densità effettiva di stato della banda di conduzione e della banda di valenza, rispettivamente.

⁶ Lewis Fraas, Larry Partain, “Solar Cells and Their Applications”, Wiley, Hoboken, New Jersey, (2010), pag. 117

G diminuirà una volta che E_g supererà l'energia dei fotoni in arrivo, ciò significa che c'è un'energia di band-gap ottima per un certo numero di semiconduttori (Figura 1.8).

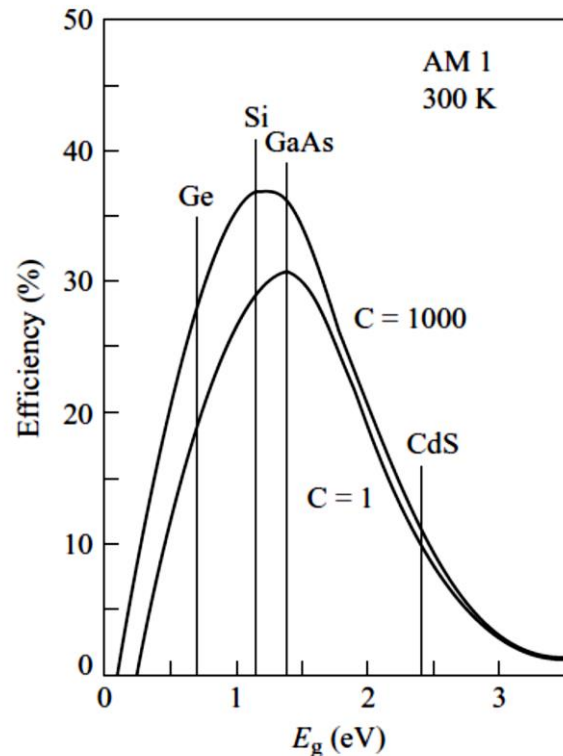


Figura 1.8 Limite di efficienza di celle solari basate su una serie di semiconduttori noti

Il valore massimo teorico di I_{SC} per una cella in silicio cristallino può raggiungere 42 mA/cm^2 sotto una irradiazione solare AM 1.5⁷. In realtà è difficile raggiungere questo valore perché il valore di I_{SC} di una cella fotovoltaica non è semplicemente determinato dall'intensità dell'energia solare incidente, dipende anche dalla frazione che viene assorbita dalla cella fotovoltaica e convertita senza perdite in energia elettrica.

L'efficienza di una cella solare dipende inoltre dalla temperatura di funzionamento della giunzione p-n. In generale ci sarà una diminuzione dell'efficienza all'aumentare della temperatura a causa dell'aumento di I_0 .

1.8 Tipologie di celle solari inorganiche

Il silicio è certamente il materiale più utilizzato per la realizzazione di celle solari inorganiche, se ne possono distinguere di diversi tipi. Tra le celle solari in silicio cristallino possiamo distinguere quelle in silicio monocristallino e quelle in silicio policristallino. Le celle solari in

⁷ Lewis Fraas, Larry Partain, "Solar Cells and Their Applications", Wiley, Hoboken, New Jersey, (2010), pag. 117

silicio monocristallino sono quelle celle costituite dallo stesso materiale impiegato per la produzione della componentistica elettronica, per questo il prezzo di tale materia è particolarmente elevato. Poiché queste celle garantiscono il grado maggiore di purezza, esse hanno le migliori prestazioni in termini di efficienza. Le celle solari in silicio policristallino, invece, sono ottenute dal riciclaggio del materiale scartato dalla produzione di componentistica elettronica. Il costo di queste celle è inferiore rispetto a quello delle celle in silicio monocristallino e questo è uno dei motivi per cui questo materiale è più usato nell'integrazioni architettoniche.

Oltre a queste due tipologie di celle, nel mercato si sta diffondendo un'altra tipologia, quella delle celle a film sottile. I costi di produzione di queste celle solari risultano essere inferiori rispetto a quelli delle tipiche celle solari in silicio cristallino. Solitamente il materiale utilizzato per realizzare le celle a film sottile è il silicio amorfo (a-Si), che è una forma disordinata di silicio; il normale legame a lungo raggio nel silicio diventa disordinato o casuale, ma comunque i legami locali rimangono in gran parte tetraedrici come in un materiale cristallino. Questa tecnologia offre una alternativa potente per ridurre il costo delle celle solari tradizionali e ottenere al contempo prestazioni migliori in molte condizioni reali di irradiazione in esterno. Una lega in a-Si assorbe luce più efficientemente del corrispettivo Si cristallino, per cui lo spessore della cella solare in a-Si può essere ridotto fino a 300 volte abbassando significativamente il costo dei materiali.

Una soluzione che unisce i vantaggi delle celle a film sottile e quelle in silicio cristallino è data dalle celle microcristalline e microamorphe.

Un'altra tipologia di celle sono le celle CdTe (tellururo di cadmio). Il CdTe ha un energia di band-gap di circa 1,45 eV e risulta essere un materiale particolarmente adatto ad assorbire la luce solare, inoltre è un semiconduttore a gap diretto, il che significa che l'assorbimento è molto più efficiente di quanto non avvenga nel silicio. Un aspetto che potrebbe limitare l'affermarsi di questa tecnologia è la tossicità del cadmio allo stato gassoso. Ci sono altre tipologie di celle solari che non sono molto utilizzate poiché sono ancora in fase di sviluppo; le ricerche su di esse risultano essere molto promettenti.

Capitolo 2

Celle solari organiche: funzionamento

In generale è possibile costruire dispositivi in grado di funzionare come celle solari utilizzando diversi tipi di materiale e diverse architetture strutturali. Tra gli elementi indispensabili ci sono sempre un materiale semiconduttore e una coppia di elettrodi. Alcuni materiali organici e polimerici sono classificati come semiconduttori. In un materiale organico l'assorbimento del fotone avviene in maniera diversa rispetto a un materiale inorganico come il silicio. Essendo i semiconduttori organici un'alternativa meno costosa rispetto a quelli inorganici come il silicio, l'utilizzo di questi materiali potrebbe portare a una diminuzione dei costi di fabbricazione delle celle solari, rendendo più agevole l'utilizzo del fotovoltaico per produrre energia. I materiali che soprattutto hanno attirato maggior attenzione sono i polimeri coniugati, per via delle loro particolari proprietà combinate a un grande numero di tecniche di processo poco costose. In Figura 2.1 è mostrata un esempio di cella solare organica.

In questo capitolo si cercherà di descrivere il funzionamento di una cella solare organica e due tipologie di celle che hanno avuto particolarmente successo.

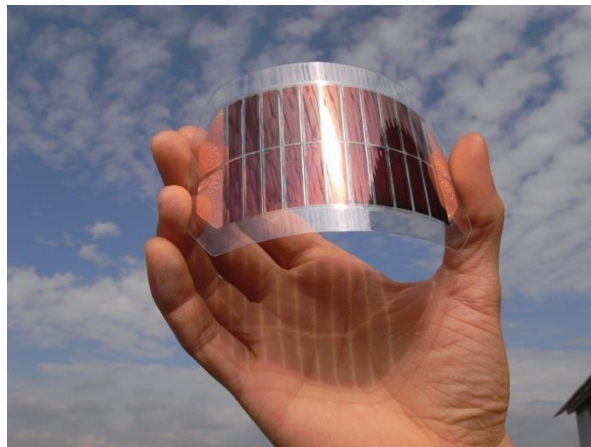


Figura 2.1 *Un esempio di cella solare organica*

2.1 I principali processi ottici in un dispositivo fotovoltaico organico

I processi ottici all'interno di un dispositivo fotovoltaico organico includono la trasmissione delle onde elettromagnetiche e la riflessione a tutte le interfacce all'interno del dispositivo e il decadimento d'energia dell'onda a causa dell'assorbimento all'interno degli strati attivi

fotovoltaici, nonché di altri strati come strati strutturali e gli elettrodi. Possiamo dare una prima descrizione generale dei processi che avvengono in una cella solare organica, successivamente verranno spiegati in maniera più approfondita. Questi processi sono:

- Assorbimento dei fotoni
- Formazione e trasporto degli eccitoni
- Dissociazione degli eccitoni
- Trasporto della carica
- Raccolta della carica agli elettrodi

Il primo punto è il meccanismo ottico del dispositivo. Consideriamo un dispositivo PPVD, ovvero un dispositivo fotovoltaico polimerico; la geometria di questo dispositivo è tipicamente una pila multistrato di elettrodi e strati generatori e assorbitori di fotocorrente depositati su un substrato trasparente.

2.1.1 Assorbimento dei fotoni

Solitamente i dispositivi sono creati in modo tale che il substrato, generalmente di vetro o di un materiale polimerico, sia il primo materiale che i fotoni incontrano. Questo materiale deve essere il più trasparente possibile affinché possa assorbire la luce. Le perdite causate dalla riflessione all'interfaccia aria-substrato devono essere minimizzate. Maggiore è la differenza tra l'indice di rifrazione ottico, maggiori sono le perdite. È importante capire che la riflettanza del dispositivo non è la stessa all'interfaccia aria-substrato, ma dipende da tutti gli strati e che quindi le proprietà di anti-riflessione possono essere controllate dall'ordine degli strati, dal loro spessore e dall'ideale scelta della funzione dielettrica dello strato.

Si definisce lo strato attivo come lo strato dove avviene l'assorbimento "più utile"; è importante far convergere quanta più energia possibile a questo strato. Per una raccolta efficiente di fotoni lo spettro di assorbimento dello strato attivo deve corrispondere allo spettro di emissione solare e lo strato deve essere sufficientemente spesso in modo da assorbire più luce incidente possibile. È importante che il coefficiente di assorbimento del materiale attivo α corrisponda all'irradiazione solare. Solitamente il coefficiente α dei materiali organici è maggiore rispetto a quello del silicio cristallino o multicristallino (Figura 2.2).

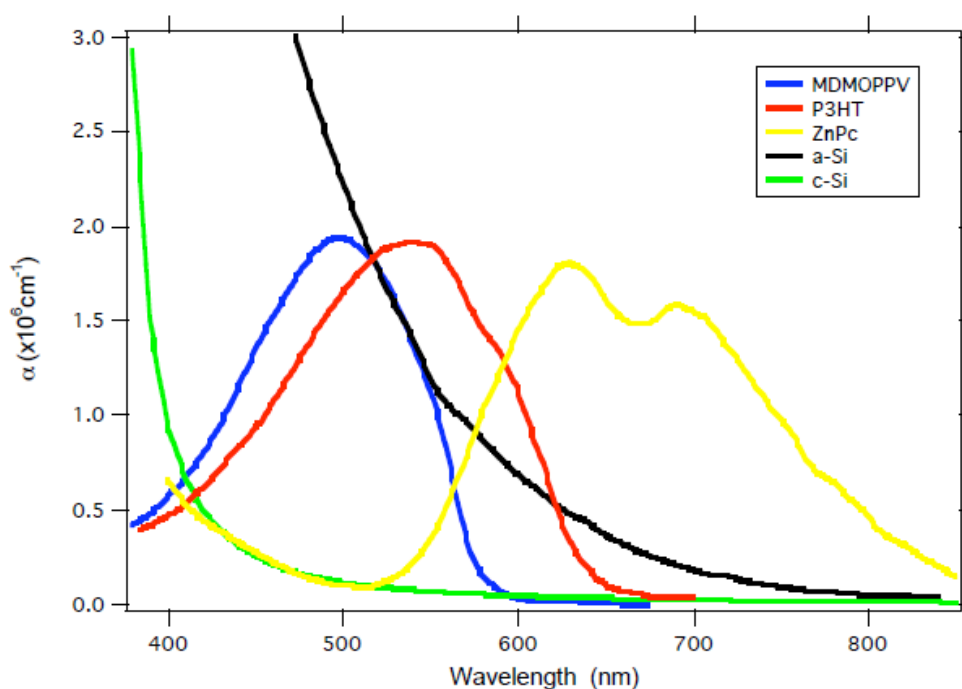


Figura 2.2 Coefficienti di assorbimento di vari materiali organici e non

Lo spettro di assorbimento di materiali organici come il P3HT non riesce a comprendere la parte rossa e NIR, ovvero quella vicino agli infrarossi, dello spettro. In generale per una cella solare basata su un singolo strato che assorbe la luce, un ottimo band-gap è circa 1.1 eV. Abbassando il band-gap del materiale organico è possibile raccogliere più luce e quindi aumentare la fotocorrente generata; per questa ragione si cerca di ottenere polimeri organici con una banda ottica nel NIR, ovvero i cosiddetti polimeri a band-gap piccolo. Aumentare lo spessore dello strato attivo è spesso vantaggioso per l'assorbimento della luce, questo può ostacolare il trasporto della carica, risultando in un fattore di riempimento FF più basso.

2.1.2 Formazione e trasporto degli eccitoni

Dopo che l'assorbimento ottico è avvenuto, l'eccitazione del solido organico è descritta in termini di eccitoni. L'eccitone consiste in una coppia elettrone-lacuna interagenti mediante la forza di Coulomb ed è elettricamente neutro. Solo una frazione dei fotoni in arrivo permetterà la generazione degli eccitoni. L'efficienza della cella solare è maggiore tanto più eccitoni porteranno alla formazione di portatori di carica liberi.

Diffondendosi gli eccitoni si muovono attraverso il materiale. Un parametro che descrive questo processo è la lunghezza di diffusione degli eccitoni, L_D ; di solito è dell'ordine dei 5-10 nm e dipende dalla struttura dei materiali e dall'ambiente dielettrico. Gli eccitoni hanno un tempo di vita τ_D finito e durante la loro diffusione la loro esistenza termina per diversi motivi;

infatti il trasporto degli eccitoni è in competizione con altri processi di decadimento come la ricombinazione radioattiva allo stato fondamentale. In un decadimento radioattivo, un fotone viene riemesso in luminescenza, costituendo quindi un meccanismo di perdita per un PPVD. Tutti i processi di decadimento termici e vibronici sono anch'essi meccanismi di perdita di energia. Per una cella solare efficiente tutti gli eccitoni devono poter raggiungere l'interfaccia dello strato attivo in un tempo τ_D . Dalla lunghezza di diffusione L_D possiamo definire la zona di diffusione. Questa è la parte del dispositivo che è in grado di dare portatori di carica per una corrente, infatti, solo quegli eccitoni che si sono formati a una distanza L_D dall'interfaccia contribuiranno alla separazione della carica. Questa zona può estendersi in uno o più strati.

2.1.3 Dissociazione degli eccitoni

La dissociazione degli eccitoni in una cella solare in portatori di carica liberi (elettroni e lacune) è il modo migliore per convertire l'energia dovuta ai fotoni assorbiti ed è quindi uno dei passi cruciali nella conversione della luce solare in energia elettrica. Nella maggior parte delle celle solari organiche, le cariche sono create dal trasferimento di elettroni fotoindotto. In questo processo un elettrone viene trasferito da un materiale donatore a un materiale accettore con l'ausilio dell'energia fornita dai fotoni. Nel processo di trasferimento di un elettrone fotoindotto un eccitone all'interfaccia donatore/accettore decade per creazione dello stato di carica separata. Per avere una buona generazione di carica è importante che questo stato sia il percorso termodinamicamente e cineticamente migliore per gli eccitoni. Quindi è necessario che l'energia dei fotoni assorbiti sia usata solamente per la creazione di questo stato e non venga persa a causa di processi competitivi.

Nella zona di dissociazione elettroni e lacune sono separati, liberi di muoversi oppure di muoversi e di venire intrappolati. Tra gli altri processi che contrastano la dissociazione ci sono la ricombinazione, nella quale elettroni e lacune separati si riuniscono formando eccitoni a causa del campo troppo debole, e la ricombinazione che coinvolge un elettrone e una lacuna generati da eccitoni differenti. Una lacuna in movimento può anche ricombinarsi con un elettrone intrappolato.

2.1.4 Trasporto della carica

Le cariche libere devono poter raggiungere gli elettrodi dove costituiranno la corrente del dispositivo; per questo la posizione della zona di dissociazione è importante per la corrente estratta. La velocità dei portatori di carica, acquisita sotto l'influenza di un campo elettrico E , è data dalla relazione

$$v_{di} = \mu_i E \quad (2.1)$$

dove μ_i è la mobilità. In generale la mobilità nei materiali molecolari è molto più piccola ($<0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) rispetto a quella dei semiconduttori inorganici ($100\text{-}10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Si sa che elettroni e lacune hanno mobilità differenti e può accadere che rimangano intrappolati in stati localizzati; ciò può provocare una diminuzione dell'efficienza del trasporto della carica. Poiché il rischio che elettroni e lacune rimangano intrappolati aumenta con la distanza percorsa, uno strato sottile è meglio rispetto a uno spesso, ma l'assorbimento ottico, che è proporzionale allo spessore, viene contemporaneamente ridotto.

2.1.5 Raccolta della carica agli elettrodi

La raccolta dei portatori di carica agli elettrodi viene compiuta da un ossido conduttivo trasparente (*transparent conductive oxide*, TCO) da una parte e da un contatto metallico dall'altra parte. Tra gli elettrodi e lo strato molecolare si vengono a formare dei contatti ohmici. È per questo che sono stati sviluppati degli strati di contatto speciali in modo da ottenere migliori prestazioni; degli esempi sono uno strato di LiF, ovvero fluoruro di litio, posto al lato del contatto metallico, e uno strato PEDOT:PSS, uno strato di polimero posto al lato del TCO, di cui se ne parlerà nel capitolo successivo.

Anche se un elettrone o una lacuna si trova vicino a un elettrodo, il loro passaggio nel circuito esterno non è certo. La probabilità associata con tutti i meccanismi di penetrazione della barriera coinvolti alle interfacce verso la superficie metallica è funzione della geometria, della topologia e della formazione dell'interfaccia.

2.2 Eccitoni e livelli HOMO e LUMO

Una cella solare organica è costituita da uno strato di semiconduttore organico tra due elettrodi di natura differente. Uno dei due deve essere semitrasparente e solitamente è l'ossido di indio e stagno (*indium tin oxide*, ITO), ma può essere usato anche uno strato di metallo sottile. L'altro elettrodo è spesso alluminio. I semiconduttori organici sono tenuti insieme dalle interazioni di van der Waals, interazione intermolecolari molto più deboli rispetto a quelle dei semiconduttori inorganici, nei quali i legami sono covalenti. I fotoni inizialmente penetrano nello strato organico attraverso il lato trasparente del dispositivo e vengono assorbiti dal materiale organico. L'assorbimento di un fotone incidente porta alla creazione di una coppia elettrone-lacuna su una singola molecola o su molecole vicine. In generale una lacuna e un elettrone possono esistere come uno stato nella banda di valenza o come uno stato nella banda di conduzione; in questo modello le due particelle non sono localizzate. Se la

mutua attrazione tra di loro diventa significativa allora risulta essere necessaria una nuova descrizione per i loro stati quantistici. La lacuna e l'elettrone possono esistere in stati quantici che sono in realtà all'interno dell'energia di band-gap, quindi non possiamo più considerare il modello precedentemente utilizzato per le celle solari inorganiche. Esistono, comunque, una serie di livelli energetici associati agli stati quantistici di una lacuna e di un elettrone; questa entità lacuna-elettrone è chiamata eccitone. L'eccitone deve trasferire energia per essere annichilito. Quando un elettrone e una lacuna formano un eccitone ci si aspetta che siano inizialmente in un livello ad alta energia con un grande numero quantico $n_{eccitone}$; ciò forma un più grande e meno legato eccitone. Attraverso la termalizzazione⁸ l'eccitone perde energia e si avvicina al suo stato fondamentale. Una volta che l'eccitone è strettamente legato e $n_{eccitone}$ è un numero piccolo, la lacuna e l'elettrone possono formare un dipolo effettivo e può essere prodotta radiazione per tenere conto della restante energia e per annichilire l'eccitone attraverso il processo di radiazione di dipolo.

In un semiconduttore organico lacune ed elettroni sono localizzati in una data molecola ed è per questo che si parla di eccitone molecolare; in un semiconduttore organico un eccitone è uno stato eccitato della molecola. Una molecola contiene una serie di livelli energetici degli elettroni associati a una serie di orbitali molecolari, i quali possono essere occupati o meno. Quando una molecola assorbe un quanto di energia, che corrisponde a una transizione da un orbitale molecolare a un altro orbitale molecolare di energia superiore, lo stato risultante della molecola è un eccitone molecolare comprendente un elettrone e una lacuna in una molecola. Inizialmente, gli elettroni si trovano nell'orbitale molecolare più alto occupato (HOMO) (Figura 2.3). Nel momento in cui la luce viene assorbita un elettrone è promosso dall'HOMO al LUMO (l'orbitale molecolare più basso non occupato) lasciando dietro di sé una lacuna e formando quindi un eccitone; il processo deve essere poi seguito dalla dissociazione dell'eccitone. L'elettrone dovrà raggiungere l'elettrodo metallico, ovvero il catodo, mentre la lacuna dovrà raggiungere l'altro elettrodo trasparente, ovvero l'anodo. Affinché avvenga la separazione della carica è necessario un campo elettrico, che venga fornito dall'energia/punto di lavoro di ionizzazione asimmetrica degli elettrodi.

⁸ Processo che causa il rilassamento delle particelle di un sistema fisico verso uno stato di equilibrio termodinamico

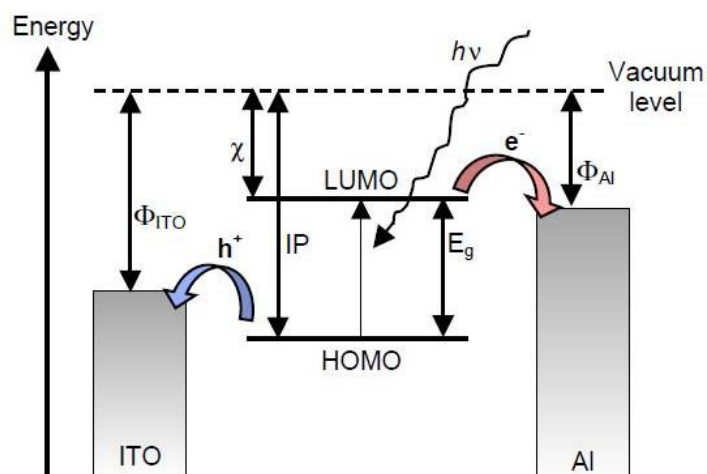


Figura 2.3 Livelli energetici e raccolta della luce. Un elettrone viene promosso al livello LUMO lasciando dietro di se una lacuna nel livello HOMO

2.3 Tipologie di strutture

La struttura della cella solare organica più semplice è quella a singolo strato (Figura 2.4). In questo dispositivo la giunzione che crea la separazione di carica è rappresentata dai contatti tra gli elettrodi metallici e lo strato organico. Il dispositivo si basa sui diversi punti di lavoro (*workfunctions*) tra il catodo e l'anodo per generare un campo elettrico abbastanza alto per raccogliere le cariche.

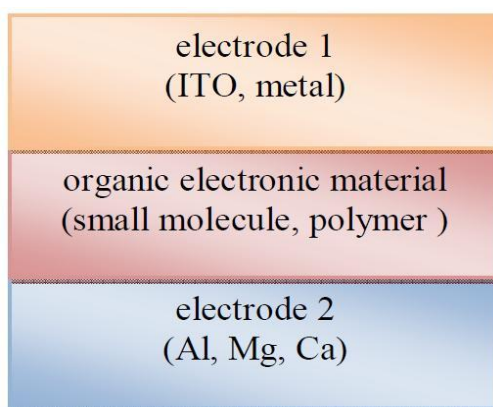


Figura 2.4 Schema della più semplice cella solare organica monostrato

Un processo chiave che limita le prestazioni di questo tipo di cella solare organica è la lunghezza di diffusione degli eccitoni, che di solito è nell'ordine dei 10 nm; essa risulta essere troppo corta visto che spesso lo spessore dello strato di semiconduttore è molto di più di 10 nm, in modo da poter raggiungere un ragionevole grado di assorbimento di elettroni. La maggior parte degli eccitoni generati non vengono, quindi, dissociati e solo una piccola frazione dei portatori di carica viene raccolta dagli elettrodi, essendo la velocità di diffusione dell'eccitone molto bassa. Una raccolta efficiente dei portatori richiede la partecipazione di

entrambi i tipi di portatori, la quale non è favorita in questo approccio. Inoltre, in dispositivi di questo tipo si ha una elevata velocità di diseccitazione per emissione dell'eccitone e la qualità delle giunzioni è poco efficace nel generare la separazione di carica. Una possibile soluzione per migliorare l'efficienza della cella è quella di usare materiali con una lunghezza di diffusione più lunga.

La maggior parte delle celle solari organiche più efficienti, però, sono basate sulla struttura a eterogiunzione planare (Figura 2.5): è una cella bistrato in cui si introduce uno strato accettore che permette il trasporto degli elettroni e uno strato donatore che permette invece il trasporto delle lacune, i due sono posti tra l'anodo semitrasparente e il catodo metallico. Si crea un forte campo elettrico all'interfaccia dell'eterogiunzione che va a migliorare notevolmente la dissociazione degli eccitoni. I due componenti possono essere polimeri, due diverse molecole oppure una miscela di un polimero e una molecola. All'interfaccia, in una giunzione organica, i portatori di carica nei livelli HOMO e LUMO passano da una molecola all'altra saltando e avviene solo un trasferimento di carica minimale, lasciando l'equivalente di una regione di svuotamento di larghezza molto piccola.

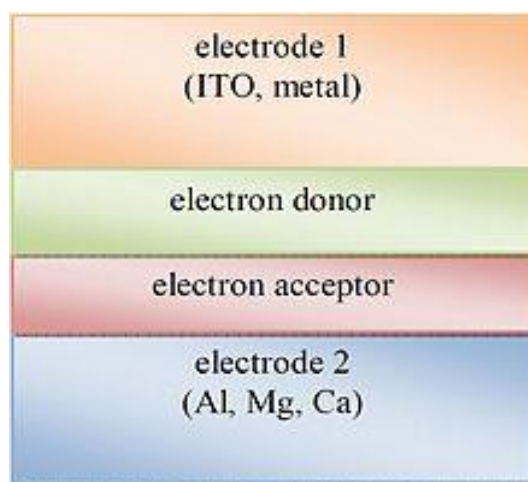


Figura 2.5 *Struttura di una cella solare organica a eterogiunzione planare*

Lo strato donatore è progettato per assorbire i fotoni e diventare popolato da eccitoni. Inoltre permette alle lacune di diffondersi attraverso l'interfaccia della giunzione. Gli elettroni rimarranno legati alle lacune, perché gli eccitoni non si dissocieranno fino a quando non raggiungeranno l'interfaccia. Una volta che un eccitone raggiunge l'interfaccia donatore-accettore, l'elettrone viene promosso dal livello HOMO del donatore al livello LUMO eccitato del donatore, lasciando dietro di sé una lacuna (Figura 2.6). A questo punto l'elettrone può essere trasferito da questo livello al livello LUMO dell'accettore; ciò avviene se il LUMO dell'accettore è sufficientemente più basso rispetto al LUMO del donatore. Se la

lacuna rimane nel livello HOMO del donatore, la luce viene convertita da questo processo di trasferimento di elettroni fotoindotto in cariche elettriche. L'interfaccia consente quindi di raccogliere sia gli elettroni che le lacune, i quali attraverseranno i loro rispettivi strati: le lacune raggiungeranno l'elettrodo ITO attraverso lo strato donatore e gli elettroni raggiungeranno il catodo attraverso lo strato accettore. Poi entrambi i portatori verranno raccolti dagli elettrodi e genereranno corrente. La separazione della carica è molto più efficiente all'interfaccia donatore-accettore che all'interfaccia degli elettrodi. Comunque, la scelta degli elettrodi e dei materiali donatori e accettori dovrà essere fatta in modo tale da garantire la massima efficienza di trasferimento di carica e rallentare i processi di diseccitazione e ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna.

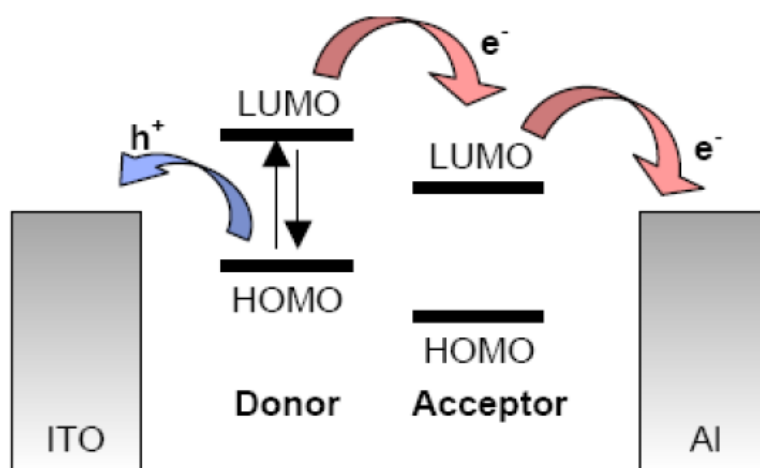


Figura 2.6 Dissociazione degli eccitoni all'interfaccia donatore-accettore. Gli elettroni vanno nell'accettore mentre le lacune rimangono nel donatore

Lo strato accettore diventerà popolato da elettroni e quindi è necessario che il materiale sia un buon conduttore di elettroni mentre lo strato donatore sarà popolato da lacune, ed è necessario usare un materiale che conduca bene le lacune. Lo spessore dello strato donatore deve essere tale che gli eccitoni riescano a raggiungere l'interfaccia per dissociarsi, per questo è controllato dalla lunghezza di diffusione degli eccitoni. Se lo spessore sarà troppo grande questo provocherà una diminuzione dell'efficienza della cella, poiché una significativa frazione di eccitoni si ricombineranno prima di poter raggiungere l'interfaccia. Al contrario, uno strato troppo sottile causerà un assorbimento di luce inferiore. Lo spessore ideale per avere un completo assorbimento della luce solare è vicino ai 100 nm nei materiali organici; ricordando che la lunghezza di diffusione degli eccitoni è di circa 10 nm, uno strato donatore con quello spessore risulterebbe avere una bassa efficienza e la maggior parte degli eccitoni si

ricombinerebbero. Uno dei fattori limitanti di questo tipo di cella è dato dalla limitata estensione della superficie di giunzione dove si creano le coppie elettrone-lacuna.

La terminologia “donatore” e “accettore” è analoga a quella usata nei materiali semiconduttori inorganici drogati; bisogna comunque ricordare che le molecole organiche donano e accettano elettroni alle/dalle molecole vicine e non alle/dalle bande di energia

2.4 Bulk-heterojunction

Si è visto che in una cella solare organica con una struttura a eterogiunzione donatore-accettore planare, il problema della diffusione degli eccitoni porta ad un assorbimento dei fotoni incidenti inefficiente. Un approccio di successo per poter ovviare a questo inconveniente è quello di incrementare la superficie di contatto tra i due materiali, donatore e accettore, rendendola una superficie frattale ad elevata estensione e rendere ciascuno strato donatore abbastanza sottile in modo tale che gli eccitoni possano diffondersi all'interfaccia dell'eterogiunzione più vicina. Questo approccio viene realizzato dalla cosiddetta cella *bulk-heterojunction* (o *dispersed heterojunction*) (Figura 2.7). Lo strato attivo consiste nella miscela (*blend*) dei due materiali con dimensioni dei domini omogenei confrontabili con la lunghezza di diffusione dell'eccitone; dovunque sia fotogenerato l'eccitone, questo troverà un'interfaccia capace di dissociarlo. Se esiste, quindi, un cammino continuo capace di trasportare la carica al rispettivo contatto, allora si registrerà una corrente. Massimizzando l'estensione della superficie donatore-accettore è possibile incrementare la formazione di coppie elettrone-lacuna. Le celle solari bulk-heterojunction hanno ottenuto i livelli di efficienza più elevati disponibili in celle organiche che usano una banda di assorbimento organica singola per assorbire la luce.

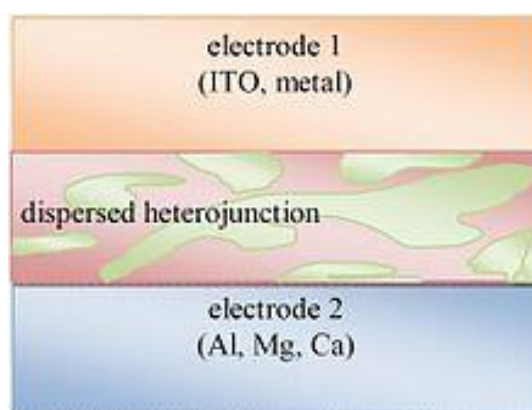


Figura 2.7 Struttura di una cella a bulk heterojunction

Gli strati di materiale organico sono multimolecolari e quindi il meccanismo di conduzione dei portatori di carica risulta essere totalmente diverso e meno efficiente rispetto quello a bande nei materiali cristallini ed è una delle principali cause di scarsa efficienza delle attuali celle organiche.

Il mescolare i materiali in questa cella fotovoltaica ha delle conseguenze significative nel trasporto della carica.

Tipicamente in una cella bulk-heterojunction realistica notiamo una struttura casuale dei materiali donatore e accettore. Questa miscela casuale può presentare isole, strozzature e cul-de-sac, così che le cariche potrebbero incontrare difficoltà nel trovare un percorso ai rispettivi elettrodi. Idealmente, si vorrebbe avere una struttura in cui le fasi dell'accettore e del donatore abbiano una struttura interdigitata (Figura 2.8) per favorire il cammino verso gli elettrodi, in prossimità dei quali deve esserci una fase di puro accettore o donatore, in modo da eliminare i cortocircuiti; non si tratta di una struttura semplice da creare.

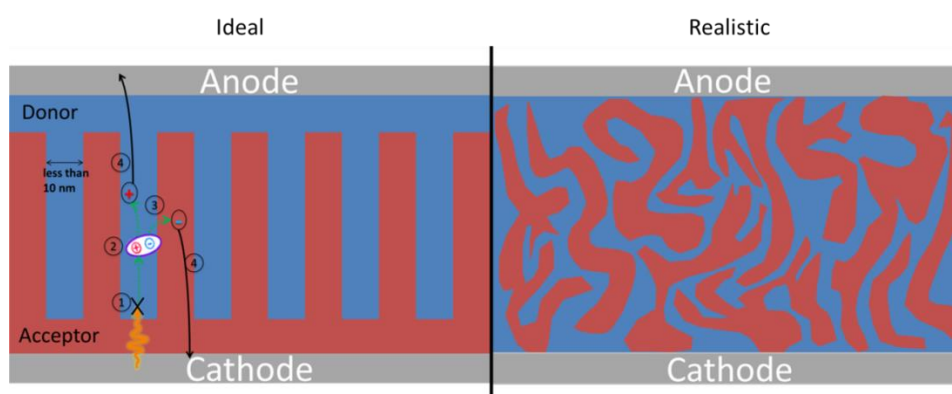


Figura 2.8 Struttura di una cella bulk heterojunction ideale e di una realistica

2.4.1 Funzionamento di una cella bulk-heterojunction

Spieghiamo in maniera più dettagliata il funzionamento di una cella solare bulk-heterojunction realistica. In Figura 2.9 sono mostrati i principali processi.

2.4.1.1 Generazione e dissociazione degli eccitoni

Come descritto in precedenza, in una cella solare organica donatore-accettore, la luce viene assorbita dal materiale donatore. I semiconduttori organici, solitamente, presentano un coefficiente di assorbimento superiore ai 10^7 m^{-1} ; di conseguenza è sufficiente uno spessore molto basso, tra i 100-300 nm per avere un buon assorbimento di luce nel dispositivo. Rispetto alle celle solari inorganiche, dove lo spessore è di circa qualche micron, per quelle organiche è necessaria una quantità inferiore di materiale. Normalmente i polimeri coniugati utilizzati nelle celle solari organiche coprono solo lo spettro ottico visibile, nonostante

esistano polimeri con bande di assorbimento più ampie; al contrario, i semiconduttori inorganici come il silicio assorbono attraverso l'intero spettro visibile della luce solare e oltre a più di 1000 nm.

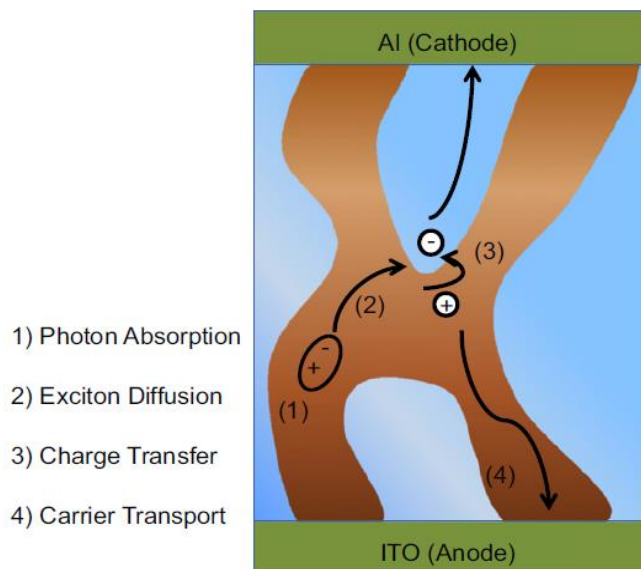


Figura 2.9 Struttura schematica di una cella solare bulk-heterojunction. La regione azzurra è il materiale accettore, mentre la regione marrone è il materiale donatore. Nella figura possiamo vedere schematizzati i principali processi che avvengono nella cella: l'assorbimento dei fotoni, la diffusione degli eccitoni, il trasferimento della carica e il trasporto dei portatori verso gli elettrodi.

Quando la luce viene assorbita si vengono a formare gli eccitoni. L'energia di legame degli eccitoni è molto più grande rispetto all'energia termica nei semiconduttori organici; affinché si generi corrente è necessaria un'altra forza trainante per dissociarli, questo è il motivo per cui le celle solari organiche a singolo strato sono poco efficienti e perché viene introdotto il secondo semiconduttore organico, ovvero l'accettore.

Prima che l'eccitone possa dissociarsi all'interfaccia donatore-accettore deve diffondersi attraverso questa interfaccia. La miglior fase di separazione per una cella solare organica sarà ottenibile sfruttando la lunghezza di diffusione degli eccitoni a pieno, in modo da non perdere eccitoni a causa della ricombinazione radioattiva. La fase di separazione è limitata a piccole dimensioni; queste restrizioni potrebbero rendere difficile il trasporto di carica.

Una volta che lo stato eccitato ha raggiunto l'interfaccia al materiale accettore, esso può trasferire il suo elettrone all'accettore elettronegativo. Il trasferimento di carica avviene molto velocemente, nell'ordine dei dieci femtosecondi; nella combinazione adatta di materiale, il trasferimento di carica è molto più veloce rispetto a qualsiasi altro processo di perdita. Gli eccitoni si dissociano solo in molecole accettori energeticamente favorevoli, quando il guadagno di energia è maggiore rispetto all'energia di legame degli eccitoni. Gli eccitoni

possono dissociarsi quando la loro energia è maggiore rispetto all'energia della coppia elettrone-lacuna dopo il trasferimento dell'elettrone, spesso chiamata coppia polarone. Gli eccitoni, normalmente, si considerano come localizzati su specifici segmenti di catena, ma ci sono casi in cui gli eccitoni sembrano essere delocalizzati. I termini polarone e coppia polarone sono usati in questo contesto. Un polarone è una carica in combinazione con la polarizzazione del reticolo cristallino in cui si trova la carica stessa. Una coppia polarone è una coppia, legata da forze di coulombiane, di un polarone negativo e uno positivo, situate entrambe su un singolo materiale o su molecole differenti; di solito il polarone positivo è situato sul materiale donatore mentre il polarone negativo sul materiale accettore. Le coppie polaroni sono il passo intermedio da un eccitone a una coppia di polaroni liberi.

La maggior parte della luce solare viene assorbita nel materiale donatore, ma comunque questo processo potrebbe avvenire anche nel materiale accettore, anche se come conseguenza la generazione degli eccitoni diventerebbe molto più lenta rispetto a quella nel donatore.

2.4.1.2 Dissociazione della coppia portatore di carica

Una volta che l'eccitone si è dissociato con l'aiuto di un materiale accettore adatto, l'elettrone e la lacuna si trovano rispettivamente nel materiale accettore e nel materiale donatore, ma sono ancora legati da una forza coulombiana. È necessario separare questa coppia polarone per poter ottenere portatori di carica liberi. Un modello comunemente usato per considerare la separazione di due cariche è il modello Braun-Onsager (Figura 2.10).

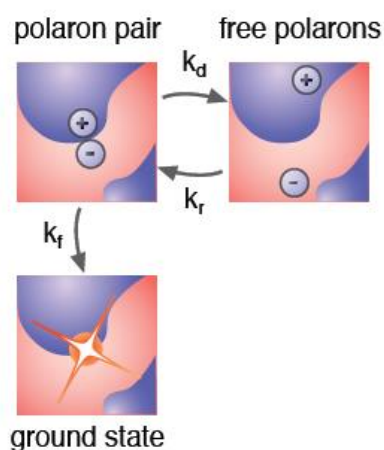


Figura 2.10 Dissociazione di una coppia polaroni

La coppia polaroni o può ricombinarsi allo stato fondamentale con un tasso costante, dato dall'inverso della sua costante di tempo di vita $k_f = \tau_{PP}^{-1}$, oppure può dissociarsi in cariche

libere con un tasso k_d . Le cariche libere possono incontrarsi per generare nuovamente coppie polaroni con un tasso k_r . La probabilità di dissociazione $P(F)$ è data da

$$P(F) = \frac{k_d(F)}{k_d(F) + k_f} \quad (2.2)$$

dove F è il campo elettrico.

Il modello Braun-Onsager è oggi il modello più applicato per la descrizione della dissociazione delle coppie polaroni nelle celle solari organiche; esso fornisce una plausibile spiegazione della fotogenerazione di carica nelle celle solari organiche bulk-heterojunction, anche se comunque risulta essere in certe parti approssimativo.

Un meccanismo di perdita per le coppie polaroni è quello dell'estrazione di un portatore di carica all'elettrodo sbagliato. Poiché le coppie polaroni si dissociano gradualmente, possono sentire l'attrazione coulombiana mutua anche a lunghe distanze e possono muoversi insieme in quei casi dove il campo elettrico non è molto alto in confronto all'influenza del disturbo energetico.

Un quesito importante legato alla dissociazione è se la separazione delle coppie polaroni sia influenzata o meno dall'eccesso di energia disponibile dopo la dissociazione dell'eccitone. Dopo diversi studi si è trovato che la densità dei polaroni dipende esponenzialmente dall'energia libera di Gibbs ΔG_{CS}^{rel} , ovvero la differenza tra l'energia dell'eccitone nel donatore e l'energia della risultante coppia polarone distribuita lungo l'interfaccia donatore-accettore. Il miglior risultato è stato raggiunto dal P3HT poiché presenta un elevato eccesso di energia. La forte dipendenza della densità dei polaroni dallo spostamento dell'energia ha due importanti implicazioni: l'energia in eccesso dopo la dissociazione dell'eccitone fornisce alla coppia polarone un'energia cinetica addizionale per superare l'energia di legame coulombiana e un'elevata ΔG_{CS}^{rel} potrebbe essere legata a un divario tra HOMO (del donatore) e LUMO (dell'accettore) troppo piccolo. L'ultimo è direttamente proporzionale alla tensione a circuito aperto, la quale diminuirebbe di conseguenza.

Quindi, si è potuto concludere che l'energia cinetica in eccesso sembra avere un'influenza esponenziale sulla dissociazione della coppia polarone, insieme anche ad altri fattori che giocano sempre un ruolo importante.

2.4.1.3 Trasporto dei portatori di carica

In seguito alla dissociazione degli eccitoni e alla separazione delle coppie polaroni, le cariche possono essere trasportate attraverso i rispettivi materiali. Come detto in precedenza, lo strato attivo di una cella bulk-heterojunction consiste in una miscela del materiale donatore e quello accettore con una certa separazione di fase. Sistemi senza un ordine a lungo raggio consistono in differenti molecole allineate. Se le funzioni d'onda per un dato orbitale tra siti vicini non si sovrappongono fortemente, i portatori di carica localizzati possono muoversi soltanto saltando da un sito al prossimo, il che porta a un trasporto di carica molto lento, con mobilità dei portatori basse in confronto a quelle dei materiali cristallini. Per questo motivo si dice che il trasporto elettrico avviene prevalentemente “saltando” (*hopping*) da uno stato localizzato al prossimo. In generale sono stati proposti diversi tassi di hopping, come quello di Marcus e quello di Miller-Abrahams. Anche in sistemi disordinati è possibile raggiungere un elevato tasso di hopping su una scala mesoscopica in regioni con un ordine elevato.

Le equazioni master come pure le simulazioni Monte-Carlo⁹ sono state usate spesso per descrivere il trasporto di carica in materiali disordinati, dove applicare metodi analitici risulta essere molto più complesso. Dalle simulazioni Monte-Carlo, usando il tasso di hopping Miller-Abrahams, si è trovato che la mobilità dei portatori di carica dipende dalla temperatura T e dal campo elettrico F , considerando una distribuzione di densità di stato gaussiana con larghezza energetica σ , chiamata anche parametro di disordine.

Un concetto importante è la cosiddetta energia di trasporto. Il trasporto di carica avviene grazie a processi di hopping intorno a questa energia (Figura 2.11).

⁹ Basato su procedimenti probabilistici, fa parte della famiglia dei metodi statistici non parametrici

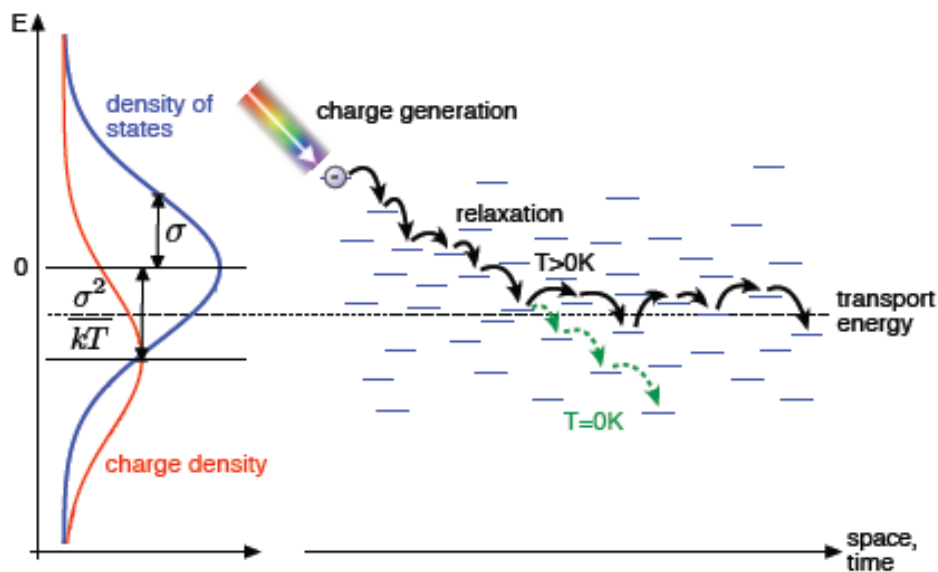


Figura 2.11 Trasporto della carica mediante l'hopping tra stati localizzati con distribuzione di energia gaussiana e parametro di disordine σ (linea blu continua). Il centro della distribuzione di carica dello stato stazionario (linea rossa continua) è spostata di σ^2/kT verso il basso in confronto con il centro della densità di stati.

I portatori di carica al di sotto di questa energia per la maggior parte non contribuiscono alla conduttività, ma rimangono immobili. Come l'energia di trasporto aumenta con una temperatura più elevata, a causa dell'energia termica disponibile per i portatori di carica, così il numero di stati accessibili ai portatori di carica mobili aumenta a sua volta. La concentrazione di portatori totale n può essere descritta come la somma dei portatori di carica mobili e conduttivi n_c attorno all'energia di trasporto e i portatori di carica immobili n_t , intrappolati nelle code della densità di stato gaussiana.

Un valido approccio è quello di considerare il trasporto dei portatori di carica mobili n_c come se fossero in bande, mentre gli stati coda come degli stati in cui i portatori di carica rimangono intrappolati. Questo approccio può essere usato per considerazioni analitiche e simulazioni macroscopiche. È grazie al concetto di energia di trasporto che si possono fare tutte queste considerazioni, perciò è possibile realizzare simulazioni di dispositivi macroscopici di celle solari organiche usando o il modello gaussiano o la soluzione analitica, che è più lenta in termini di tempo di calcolo.

I modelli menzionati in precedenza per il trasporto di carica considerano il disordine energetico su scala mesoscopica, quindi indipendentemente dalle interazioni molecola-molecola. È noto che il trasporto di carica locale in un semiconduttore organico è spesso ordini di grandezza più veloce che su scala macroscopica, comunque, non è ancora stato

presentato per polimeri coniugati un modello multiscala completo per il trasporto di carica e neanche per sistemi bistrato e per le miscele.

La dipendenza della mobilità dei portatori di carica dalla temperatura e dal campo elettrico data dal modello gaussiano rimane valida solo su scala mesoscopica. In generale la descrizione microscopica del trasporto di carica in un semiconduttore non raggiunge livelli soddisfacenti, ancora di più in combinazioni donatore-accettore, anche se vi sono stati dei progressi in materia.

2.4.1.4 Ricombinazione dei portatori di carica

Durante il trasporto delle cariche separate verso i loro rispettivi elettrodi, può avvenire la ricombinazione dei portatori di carica; il processo differisce dalla ricombinazione che può avvenire durante la dissociazione delle coppie polaroni, poiché le cariche positive e negative partecipanti non hanno uno stato precursore comune, e quindi sono indipendenti.

I partner di ricombinazione possono essere o iniettati nel semiconduttore organico oppure possono essere originati da coppie polaroni differenti dissociate con successo. È utile poter descrivere questi meccanismi di perdita; l'ordine di ricombinazione è determinato dal numero dei partecipanti ed è cruciale per la comprensione dell'origine del meccanismo di perdita.

La dinamica dei portatori di carica è data dalla seguente equazione di continuità

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{q} \frac{dj_n}{dx} + G - R \quad (2.3)$$

dove n è la concentrazione di elettroni, j_n è la corrente degli elettroni, q è la carica elementare, G è il tasso di generazione e R è il tasso di ricombinazione.

La ricombinazione di una carica mobile con un portatore intrappolato è considerato essere un processo di primo ordine, nonostante la partecipazione di due costituenti. Se la concentrazione delle cariche intrappolate è simile o inferiore in confronto a quelle mobili, il decadimento sarà bimolecolare. Se sono coinvolte due cariche indipendenti e mobili, il tasso di ricombinazione bimolecolare descrive questa ricombinazione elettrone-lacuna e risulta essere un processo di secondo ordine.

In una cella solare bulk-heterojunction la ricombinazione delle cariche avviene sempre con la coppia polarone come stato intermedio. Le cariche libere non si ricombinano direttamente quando si incontrano, viene prima costruita una coppia polarone, che ha una probabilità finita di dissociarsi nuovamente.

Possiamo definire l'equazione di continuità per le coppie polaroni \overline{pp}

$$\frac{\overline{pp}}{dt} = G_{\overline{pp}} - k_f \overline{pp} - k_d \overline{pp} + R \quad (2.4)$$

dove $G_{\overline{pp}}$ è il tasso di generazione della coppia polarone, k_f è il tasso di ricombinazione allo stato fondamentale delle coppie polarone, e k_d è il tasso di dissociazione dalla coppia polarone al polarone libero.

Unendo le equazioni (2.3) e (2.4) sotto condizioni di stato stazionario, otteniamo

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{q} \frac{dj_n}{dx} + P G_{\overline{pp}} - (1 - P)R \quad (2.5)$$

dove P è la probabilità di dissociazione della coppia polarone (equazione (2.2)).

Per cariche libere in materiali con bassa mobilità, è solitamente prevista una ricombinazione del secondo ordine. R è il tasso di ricombinazione di Langevin ed è definito come

$$R = \gamma(np - n_i^2) \quad (2.6)$$

dove γ è il fattore di ricombinazione di Langevin.

2.4.1.5 Estrazione dei portatori di carica

Le cariche fotogenerate libere che non si sono ricombinate possono in fine essere estratte dal dispositivo, in modo da ottenere corrente. Il processo di estrazione delle cariche dipende fortemente dall'architettura del dispositivo, che determina la concentrazione dei portatori in stato stazionario. Un altro aspetto importante è la superficie di ricombinazione all'interfaccia metallo-materiale organico che influenza la concentrazione dei portatori all'interfaccia e quindi l'estrazione della carica.

In una cella solare bistrato il trasporto e l'estrazione della carica è molto più semplice rispetto in una cella solare bulk-heterojunction, poiché il disordine spaziale, come quello introdotto dalla mescolanza di fasi donatore e accettore, è molto più basso.

L'estrazione della carica conclude i passi dalla fotogenerazione degli eccitoni all'ottenimento di fotocorrente. La fotocorrente domina due dei parametri principali di una cella solare, ovvero la corrente di cortocircuito e il fill factor FF .

2.4.2 *Principali requisiti per i componenti dello strato attivo*

Ci sono diversi requisiti che i materiali, che faranno da donatore e accettore nella cella solare bulk-heterojunction, devono avere in modo da aumentare l'efficienza della cella stessa.

Per prima cosa è preferibile che entrambi i componenti abbiano un coefficiente di assorbimento alto e un ampio spettro di assorbimento in modo da creare una buona sovrapposizione con lo spettro di emissione solare. Lo spettro di assorbimento della maggior

parte dei polimeri non drogati è costituito da diverse bande strette di cui solo una parte è localizzata nello spettro di emissione solare, di solito nella regione blu-arancio (400-600 nm).

Il materiale donatore deve avere un'alta mobilità di lacune, mentre il materiale accettore deve avere un'alta mobilità di elettroni. La maggior parte dei materiali donatori hanno una mobilità di lacune compresa tra 10^{-6} e 10^{-3} cm^2/Vs , mentre per i materiali accettori esistono pochi esempi di buoni trasportatori di elettroni con mobilità compresa in questo intervallo. Di recente si è visto che la mobilità delle lacune e degli elettroni in miscele non riflette necessariamente la mobilità dei componenti puri. Si prevede che la grandezza di entrambe le mobilità debba essere abbastanza simile in modo da minimizzare la carica spaziale accumulata. Lo strato attivo, inoltre, deve avere una elevata costante dielettrica, in modo da facilitare una densità di carica elevata e una più efficiente dissociazione degli eccitoni.

Uno dei due componenti, il donatore, deve essere facilmente ossidato, mentre l'altro, l'accettore, deve essere facilmente ridotto, ciò significa che per avere un'efficiente trasferimento di elettroni dal donatore all'accettore, e quindi una separazione di carica efficiente, l'orbitale LUMO del donatore deve essere localizzato ad una energia potenziale più elevata rispetto all'orbitale LUMO dell'accettore. Analogamente, per avere un'efficiente trasferimento di lacune dall'accettore al donatore, l'orbitale HOMO dell'accettore deve trovarsi a una energia potenziale inferiore rispetto all'orbitale HOMO del donatore. Solitamente l'HOMO e il LUMO del materiale donatore devono essere 0.2-0.3 eV più alti rispetto a quelli del materiale accettore, rispettivamente. In questo modo, il trasferimento di carica fotoindotto può diventare il principale meccanismo di decadimento dello stato eccitato che è stato creato per assorbimento della luce.

I materiali donatore e accettore dovrebbero garantire una grande tensione a circuito aperto V_{OC} . La tensione a circuito aperto è a sua volta legata alla distanza tra il livello HOMO del donatore e il livello LUMO dell'accettore; Inoltre, la posizione del livello LUMO del accettore, rispetto alla workfunction o livello di Fermi (E_f) dell'elettrodo che raccoglie gli elettroni, dovrebbe fornire una facile accumulazione di elettroni al contatto.

In generale, oltre a queste proprietà optoelettroniche, i materiali devono essere chimicamente stabili e la morfologia dello strato attivo dovrebbe garantire dei buoni percorsi per il trasporto dei portatori di carica, in modo da avere una minima ricombinazione.

2.4.3 Materiali utilizzati nelle celle bulk-heterojunction

Il donatore polimero coniugato e l'accettore derivato dal fullerene sono i materiali chiave per avere alte prestazioni in celle solari organiche, come le bulk-heterojunction. Nel design dei materiali per queste celle è di grande importanza capire quali siano le proprietà ideali e come ottenere materiali aventi queste proprietà; per esempio, la mobilità dei materiali donatore e accettore è un'importante questione per i materiali organici. Ricordando che la mobilità nei materiali organici è inferiore rispetto a quella nei materiali inorganici, uno degli obiettivi più importanti nel design dei materiali per le celle solari organiche è il miglioramento della mobilità delle lacune e degli elettroni nei materiali organici. Le prestazioni di una cella solare organica sono legate anche ai livelli di energia molecolare dei materiali che compongono lo strato attivo ed è per questo che la modulazione dei livelli HOMO e LUMO dei materiali è un'importante questione per la progettazione.

Nel progettare i materiali migliori ci sono altre importanti questioni da considerare, per esempio, la solubilità in solventi diversi e la stabilità chimica di questi materiali; come bilanciare tutte queste proprietà è la chiave per ottenere dei materiali ottimi.

Un comune materiale utilizzato per lo strato donatore è il poli 3-esiltiofene, o P3HT, risulta essere solubile in molti solventi organici, il che lo rende compatibile con processi a basso costo. Un altro materiale donatore è il poli(3,3''-dodecil quatertiofene), o PQT-12; lo spettro di assorbimento ottico di questi composti mostra che le loro bande di assorbimento sono limitate alle parti verdi e rosse dello spettro solare. Semiconduttori organici molecolari con le giuste proprietà possono essere anch'essi utilizzati come materiali donatori. Uno fra gli esempi di maggior successo è la ftalocianina di zinco, ZnPc; al contrario dei polimeri coniugati, ZnPc ha scarsa solubilità nei solventi comunemente usati.

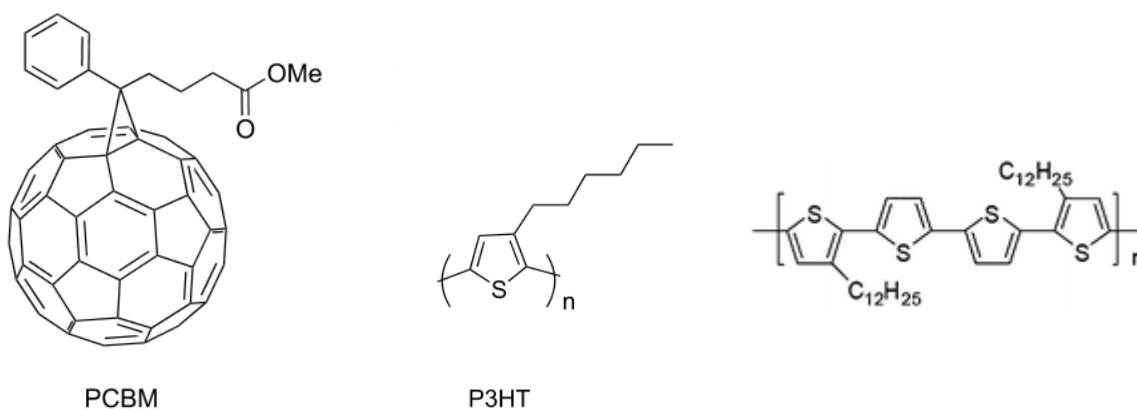


Figura 2.12 Struttura molecolare del PCBM, del P3HT e del PQT-12

I materiali accettori devono essere dei buoni conduttori di elettroni, non è necessario che abbiano assorbimento ottico. Un materiale comunemente usato, spesso in combinazione al P3HT, è il PCBM, ovvero l'estere metilico dell'acido [6,6]-fenil C₆₁-butirrico, un derivato del C₆₀. Le strutture molecolari di questi materiali sono mostrate in Figura 2.12. La banda di assorbimento di P3HT/PCBM copre l'intervallo tra 380 e 670 nm, il che significa che i fotoni con una energia compresa tra 2.0 e 3.3 eV possono essere assorbiti dallo strato attivo, formando in questa maniera gli eccitoni (Figura 2.13). In generale, per avere un maggior utilizzo della luce solare, per lo strato attivo sono richiesti materiali con un'ampia banda di assorbimento, ed è per questo che ci si è concentrati soprattutto sullo sviluppo di materiali con una bassa banda proibita.

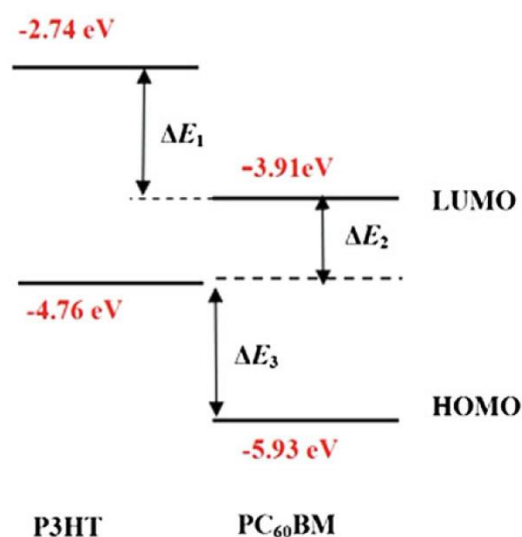


Figura 2.13 Livelli di energia del P3HT e del PCBM

C₆₀ è un fullerene, ovvero una molecola composta interamente da carbonio (Figura 2.14). La superficie del C₆₀ permette il trasporto dell'elettrone attraverso gli elettroni delocalizzati negli orbitali molecolari, che risultano essere nel livello LUMO. I fullereni sono degli ottimi accettori, perché hanno un livello LUMO con una energia degli elettroni al di sotto del livello di vuoto e, soprattutto, al di sotto dei livelli LUMO di una gran varietà di molecole donatrici, come richiesto in una cella solare. Il trasporto degli elettroni in una singola molecola di C₆₀ avviene molto velocemente e in modo efficiente. Gli elettroni sono metastabili nelle molecole e quindi sono prontamente trasferiti all'elettrodo. Questi fullereni hanno uno spettro di assorbimento con picchi nell'ultravioletto, il che significa che mostrano solo un assorbimento

minimo nelle parti importanti dello spettro solare, lasciando il donatore libero di assorbire la radiazione solare visibile o infrarossa.

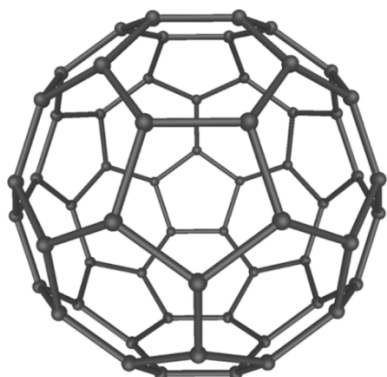


Figura 2.14 *Struttura molecolare del fullerene C₆₀*

Un altro interessante materiale accettore è il nanotubo di carbonio (Figura 2.15). Lo sviluppo e l'utilizzo di questo materiale potrebbe semplificare la realizzazione di una struttura simile a quella della cella bulk-heterojunction ideale. I nanotubi, delle lamine di grafite arrotolate, hanno proprietà elettroniche molto simili a quelle del fullerene, il che permette di poterli utilizzare come materiali accettori. Accettori polimerici e materiali accettori non-fullereni hanno mostrato efficienze inferiori nella fotogenerazione delle cariche, che sembrano essere dovute al fatto che il livello LUMO non è abbastanza elettronegativo per poter accettare in maniera efficiente gli elettroni e che gli elettroni hanno una mobilità bassa in questi materiali.

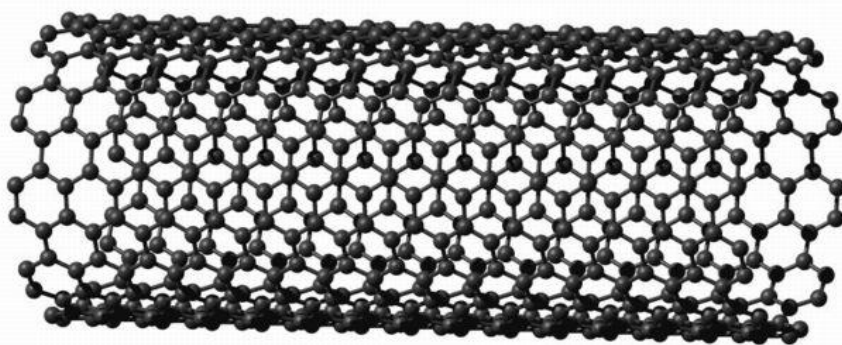


Figura 2.15 *Modello di un nanotubo di carbonio*

2.5 Un'altra tipologia di celle solari organiche: le celle di Grätzel

In generale, una cella solare organica semplificata risulta essere costituita da un catodo, uno strato attivo, un anodo trasparente e uno strato di vetro. Lo strato attivo è il cuore della cella e può essere costituito da una singola specie chimica oppure da una coppia donatore-accettore di elettroni (queste sono le celle più efficienti). Nel caso dei sistemi a due componenti l'architettura della cella può consistere in un doppio strato di materiali, di uno doppio strato

con un'interfaccia diffusa, oppure di una miscela in cui le due fasi formano una dispersione a livello nanometrico ad elevatissima area di contatto (bulk-heterojunction). Per poter classificare le celle fotovoltaiche organiche ci si basa sulla natura dei componenti fotoattivi, il donatore e l'accettore.

Una particolare tipologia di celle solari che sta avendo molti sviluppi è quella delle celle ibride colorante/ossido metallico; esse presentano efficienze più simili a quelle del silicio amorfo e il loro sfruttamento commerciale è limitato solo dalla stabilità nel tempo; tra le diverse tipologie di celle, queste risultano essere particolarmente interessanti perché offrono una buona conversione di energia solare a un prezzo basso. Queste celle sono note come celle di Grätzel (*dye-sensitized solar cell*, *DSSC*) (Figura 2.16), dal nome dell'inventore, ma vengono anche chiamate celle fotoelettrochimiche o celle solari sensibilizzate da coloranti; esse sono costituite da un complesso di coordinazione come donatore di elettroni, diossido di titanio nanostrutturato come accettore e da un elettrolita con la funzione di chiudere il contatto tra donatore e anodo, permettendo il trasferimento dell'elettrone per il ripristino dello stato di ossidazione del colorante. Si ispirano concettualmente ai principi della fotosintesi. Le celle raggiungono la loro massima efficienza con la soluzione iodio-ioduro, ma questa corrode gli elettrodi e degrada il colorante e i materiali usati per la sigillatura della cella, facendo diminuire quindi l'efficienza nel tempo. Per risolvere questo inconveniente sono stati messi a punto degli elettroliti polimerici solidi, o dei conduttori di lacune solidi, anche se non si è ancora raggiunta la soluzione ottimale.

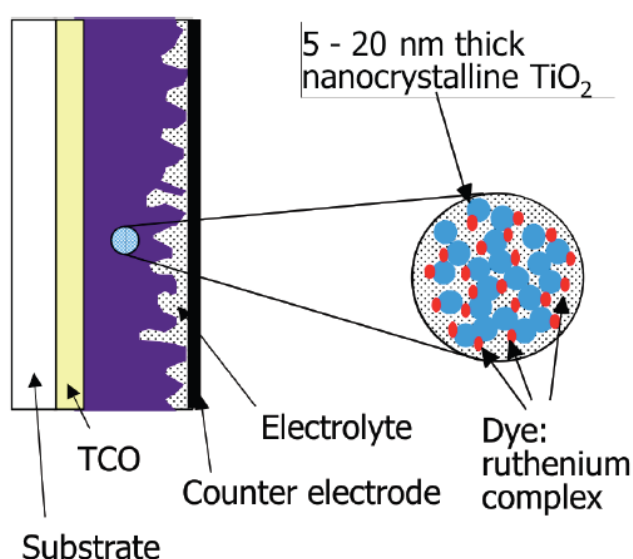


Figura 2.16 Celle solari di Grätzel o *dye-sensitized* (DSSC)

Una comune cella di Graetzel è costituita da un livello poroso di nanoparticelle di biossido di titanio (TiO_2), le quali sono impregnate di colorante; è grazie al colorante che la cella assorbe luce solare. Il biossido di titanio è immerso in una soluzione elettrolitica e il tutto è racchiuso dentro una struttura a “sandwich” formata da due elettrodi: uno sarà quello attraverso il quale passerà la luce, l’altro invece è costituito da un metallo e viene definito controlettrodo. Consideriamo la composizione di queste celle in maniera più dettagliata: si utilizza dell’ossido di conduzione trasparente (TCO) ricoperto di vetro come substrato per il TiO_2 ; quest’ultimo fungerà da accettore. Affinché la cella solare abbia delle elevate prestazioni, il substrato deve avere un’elevata trasparenza e una bassa resistività di superficie. La resistività di superficie dovrebbe essere quasi indipendente dalla temperatura fino a 500°C , perché la sinterizzazione¹⁰ dell’elettrodo TiO_2 è condotta da 450 a 500°C . Anche per questa cella solare, uno dei materiali TCO più utilizzati è l’ITO; la resistenza di questo aumenta significativamente ad alte temperature in aria, In questo caso il materiale attivo sarà un colorante, che andrà a ricoprire il TiO_2 .

Materiali semiconduttori di ossido, come il TiO_2 , hanno una buona stabilità chimica sotto l’irradiazione visibile nelle soluzioni ed è quindi per questo che risultano migliori rispetto a materiali come il silicio oppure il GaAs, inoltre, sono poco costosi e non tossici. Per preparare il fotoelettrodo in TiO_2 si esegue un processo in cui la soluzione colloidale di TiO_2 viene rivestita su un substrato di TCO e poi sinterizzata a 450 - 500°C , producendo una membrana di TiO_2 sottile con spessore di circa $10\ \mu\text{m}$. Scaldando il TiO_2 si cerca di dargli una struttura con porosità nanometriche in modo da aumentare la superficie di contatto tra il colorante e il semiconduttore, incrementando l’area attiva. Se la membrana nanoporosa di TiO_2 ha un fattore di rugosità elevato, la quantità di colorante assorbito aumenta drasticamente, aumentando a sua volta l’efficienza di raccolta della luce.

Solitamente la membrana di TiO_2 contiene particelle molto grandi (tra i 250 e i $300\ \text{nm}$), le quali possono far diffondere in maniera efficace i fotoni incidenti. Una porosità appropriata, tra il 50% e il 70% , viene controllata nel processo di sinterizzazione aggiungendo un polimero, come il glicole polietilenico (PEG) e l’etilcellulosa (EC), nella soluzione colloidale di TiO_2 .

Tra i coloranti utilizzati in queste celle, uno di quelli più utilizzati è il complesso di rutenio (Ru) fotosensibilizzante, che contribuisce al primo passo nell’assorbimento dei fotoni e quindi

¹⁰ Trattamento termico che consiste nella compattazione e trasformazione di materiali ridotti in polvere in un composto indivisibile; il processo viene svolto a una temperatura inferiore al punto di fusione del materiale.

alla conseguente iniezione di elettroni; questo viene assorbito nella superficie del TiO_2 . Alcuni esempi sono il complesso $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$, che viene indicato come colorante N3 (o colorante rosso), e può assorbire in un ampio intervallo delle regioni visibili dai 400 agli 800 nm, e il complesso $\text{RuL}'(\text{NCS})_3$, definito anche colorante nero, che può assorbire nella regione vicino agli infrarossi fino a 900 nm. L'assorbimento da parte di questi coloranti in queste regioni appena citate è attribuito al trasferimento di carica da metallo a ligando, ovvero l'atomo che dona i suoi elettroni per formare un legame di coordinazione (*metal-to-ligand charge-transfer*, MLCT). Questi complessi Ru hanno gruppi carbossilici per potersi ancorare alla superficie del TiO_2 . Questo ancoraggio provoca interazioni elettroniche tra il ligando e la banda di conduzione del TiO_2 , che hanno come conseguenza l'iniezione di elettroni dal complesso Ru al TiO_2 .

L'elettrolita utilizzato nelle DSSC contiene ioni ossido-riducenti di I^-/I_3^- e permette il trasporto degli elettroni dalla molecola di TiO_2 al controlettrodo. Vengono usate miscele di LiI (ioduro di litio), NaI (ioduro di sodio) e KI (ioduro di potassio) disciolte in solventi non protonici. La viscosità dei solventi influenza direttamente la conducibilità ionica dell'elettrolita e di conseguenza le prestazioni della cella ed è proprio per questo che i solventi a bassa viscosità sono quelli più ricercati.

Al controlettrodo, gli ioni I_3^- (ioni tri-ioduro) vengono nuovamente ridotti a ioni I^- ; per ridurre questi ioni, il controlettrodo deve avere una elevata attività elettrocatalitica, di solito come controlettrodo sono usati Pt (platino) rivestito su un substrato di TCO oppure il carbonio.

Infine, è necessario un materiale sigillante, che impedisca la perdita di elettrolita e l'evaporazione del solvente; è richiesta stabilità chimica e fotochimica del materiale di tenuta contro il componente elettrolita, lo iodio, e il solvente, un copolimero di etilene e acido acrilico è in grado di soddisfare questi requisiti.

Quando un fotone incide sulla superficie di questa cella i complessi di Ru fotosensibilizzanti, assorbiti dalla superficie del TiO_2 , li assorbono. I fotosensibilizzanti vengono eccitati e passano dallo stato fondamentale allo stato eccitato, gli elettroni eccitati vengono iniettati nella banda di conduzione di TiO_2 e di conseguenza si ottiene l'ossidazione del fotosensibilizzatore. Gli elettroni vengono poi trasportati tra nanoparticelle di TiO_2 con diffusione verso il contatto posteriore (TCO) e di conseguenza raggiungono il controlettrodo attraverso il carico esterno e il circuito elettrico. I fotosensibilizzanti ossidati accettano gli elettroni dallo ione mediatore ossido-riducente I^- , rigenerando lo stato fondamentale, e I^-

viene ossidato allo stato ossidato, I_3^- . Poi I_3^- si diffonde verso il contro elettrodo e viene nuovamente ridotto a ioni I^- .

Complessivamente viene generata potenza elettrica senza trasformazioni chimiche permanenti.

2.6 Valutazione dell'efficienza

Come per le celle solari in silicio, per valutare sperimentalmente l'efficienza di una cella solare organica si ricorre a una serie di misure elettriche sul dispositivo allo scopo di tracciare il diagramma corrente-tensione in varie condizioni operative. Per semplicità, consideriamo una cella monostato costituita da un sandwich anodo/strato organico/catodo e consideriamo diversi casi.

Primo caso (Figura 2.17a): il dispositivo è in condizioni di cortocircuito. I due elettrodi sono collegati tra loro quindi dovranno trovarsi allo stesso potenziale. Alcuni elettroni migreranno dal metallo con il livello di Fermi più alto (catodo) attraverso il circuito verso il metallo con il livello di Fermi più basso (anodo). La migrazione eleva il punto di lavoro dell'anodo e abbassa quello del catodo fin quando i due livelli sono allo stesso potenziale. Per effetto di questa migrazione si viene a creare un campo elettrico tra i due elettrodi all'interno della cella, che causa una variazione dei livelli di HOMO e LUMO delle molecole nello strato organico in funzione della distanza degli elettrodi. I livelli vicini al catodo si abbassano e quelli vicini all'anodo si alzano. All'equilibrio sono nulli sia il potenziale che la corrente che circola nel circuito. Se la cella è illuminata gli elettroni eccitati migreranno verso il catodo e le lacune verso l'anodo, generando una corrente di cortocircuito.

Secondo caso (Figura 2.17b): il dispositivo viene illuminato e ci si trova in condizioni di circuito aperto. Il potenziale che forzerebbe gli elettroni a fluire nel circuito esterno dal catodo verso l'anodo è controbilanciato dall'applicazione di un potenziale esterno ($V = V_{OC}$) tale da opporsi al flusso. La corrente è nulla mentre la tensione V_{OC} è pari alla differenza tra i punti di lavoro dei metalli. In questo caso le curve degli HOMO e dei LUMO sono piatte in quanto non c'è campo elettrico interno alla cella.

Terzo caso (Figura 2.17c): viene applicata agli elettrodi una tensione inversa che esalta il campo elettrico interno alla cella, incrementando l'inclinazione delle curve relative all'HOMO e al LUMO. C'è sempre una piccola corrente di buio e, in presenza di luce, il dispositivo funziona come rivelatore di fotoni.

Quarto caso (Figura 2.17d): si applica agli elettrodi una tensione diretta che tende ad iniettare elettroni nel LUMO e lacune nell'HOMO. La pendenza delle curve degli HOMO e dei LUMO si inverte rispetto alla condizione di cortocircuito e forza elettroni e lacune a ricombinarsi emettendo fotoni. In questo caso il dispositivo si comporterebbe come un LED (*Light Emitting Diode*).

In condizioni di illuminazione, applicando al dispositivo una tensione variabile tra 0 e V_{OC} , esso lavora come cella solare. L'efficienza della cella può essere stimata valutando il punto della curva in cui il prodotto della corrente per la tensione è massimo. L'efficienza della cella viene calcolata come quella di una cella inorganica, ovvero

$$\eta = \frac{FF I_{sc} V_{oc}}{P_{in}} \quad (2.7)$$

dove P_{in} è la potenza entrante.

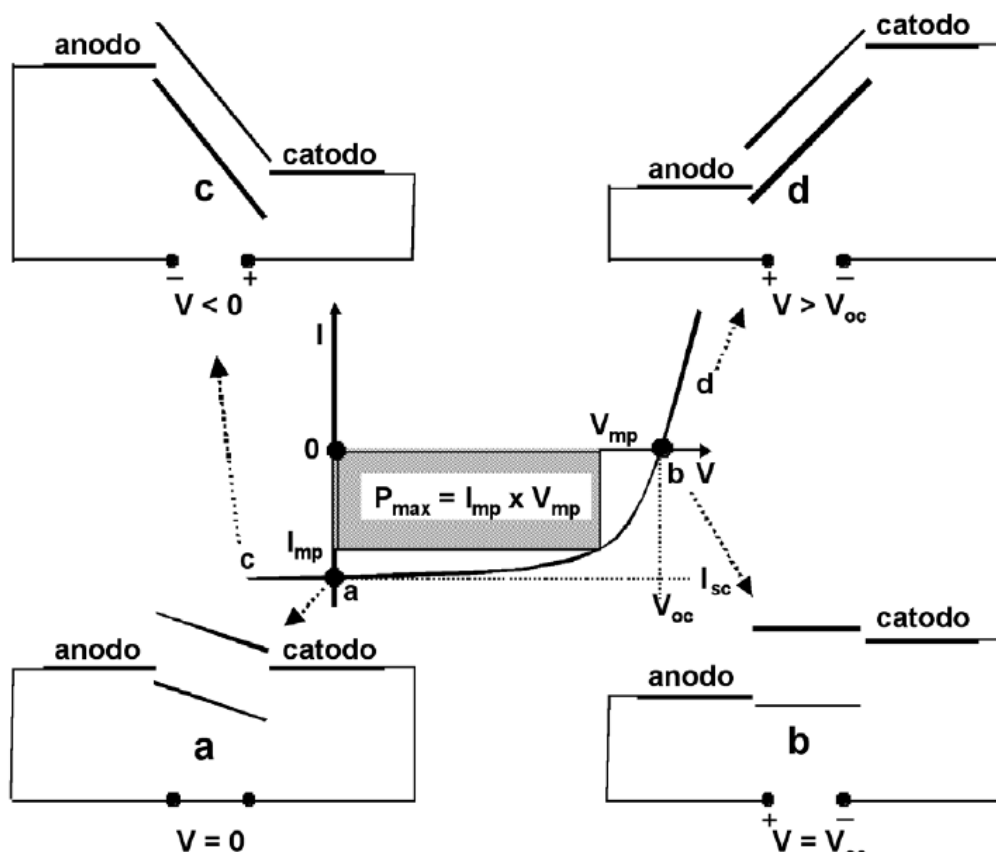


Figura 2.17 Diagramma I/V in varie condizioni operative. Fonte da <http://www.aim.it/attachments/article/119/07%20Mondo%20Tecnologia.pdf>

Fino adesso ci sono stati molti progressi nel migliorare le efficienze delle celle solari organiche. In generale per una DSSC sono state raggiunte efficienze intorno al 7-10%¹¹, ma recentemente gli scienziati del EPFL, il Politecnico Federale di Losanna (Svizzera), hanno sviluppato una versione a stato solido della DSSC, fabbricate da un nuovo processo in due fasi, riuscendo a far aumentare l'efficienza fino ad un record del 15% senza sacrificare la stabilità.¹² Per quanto riguarda invece le celle solari bulk-heterojunction le efficienze fino adesso raggiunte sono intorno al 6-7%¹³.

¹¹ Antonio Luque, Steven Hegedus, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", Wiley, (2005), pag. 664

¹² Fonte da <http://actu.epfl.ch/news/dye-sensitized-solar-cells-rival-conventional-ce-2/>

¹³ http://www.quantsol.org/pub/pub09_17.pdf

Capitolo 3

Affidabilità e degradazione delle celle solari organiche

Le celle solari organiche e polimeriche si degradano nel tempo (Figura 3.1) sia quando sono illuminate che al buio, in contrasto con le celle solari inorganiche, come quelle in silicio. Nelle applicazioni reali è necessario che questi dispositivi abbiano un lungo periodo di attività e quindi la comprensione e la riduzione dei fenomeni di degrado sono un importante prerequisito per poter sviluppare al meglio queste nuove tecnologie.

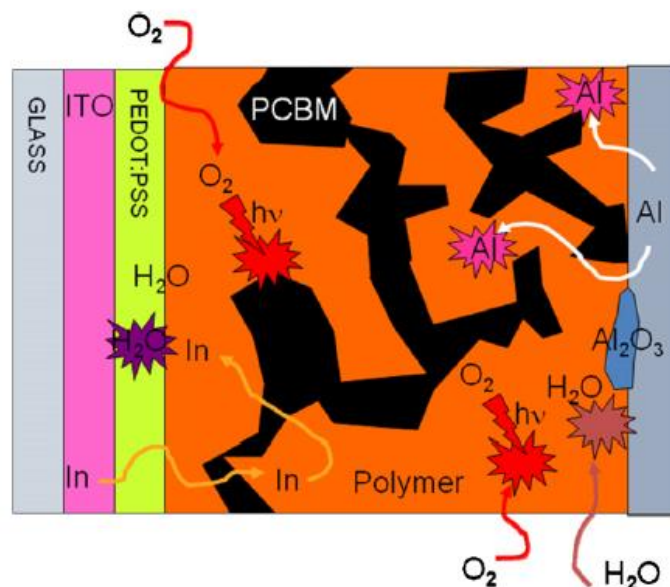


Figura 3.1 Sezione trasversale di una cella solare organica bulk-heterojunction con l'illustrazione schematica dei principali processi di degradazione

È inoltre necessario trovare metodi per poter migliorare la stabilità del dispositivo attraverso una giusta scelta dei materiali attivi e un buon incapsulamento del dispositivo. Gli effetti di degradamento di una cella solare organica sono dovuti a diverse cause.

3.1 Effetti dovuti all'acqua e all'ossigeno sui dispositivi

La maggior parte dei materiali utilizzati attualmente per la realizzazione di celle solari organiche, come le bulk-heterojunction, non sono stabili all'aria aperta a causa della fotodegradazione dei polimeri semiconduttori indotta dall'ossigeno e dall'acqua

Solitamente piccole quantità di ossigeno e acqua possono essere introdotti durante la fabbricazione del dispositivo e assorbiti dai diversi strati, ma si diffondono soprattutto nel dispositivo finito. Inoltre certi materiali sono più vulnerabili alla degradazione rispetto ad altri ed è per questo che si deve cercare di selezionare polimeri con le giuste proprietà optoelettroniche e anche resistenti alla degradazione chimica.

Per poter aumentare il tempo di vita di una cella solare organica solitamente si incapsula la parte attiva del dispositivo in modo che l'accesso a questa da parte di acqua e ossigeno sia limitata. Per l'incapsulamento è necessario utilizzare materiali con particolari proprietà; per quanto riguarda quali siano i materiali utilizzati, se ne darà una spiegazione successivamente.

Consideriamo come cella tipo per poter vedere gli effetti della degradazione, la cella della Figura 3.2. Il materiale utilizzato per lo strato trasportatore di elettroni è il poli(3,4-etilenediossitirofen):poli(stirenesulfonato) (PEDOT:PSS), mentre come strato attivo il P3HT:PC₆₁BM, con infine un substrato di vetro ricoperto da ITO.

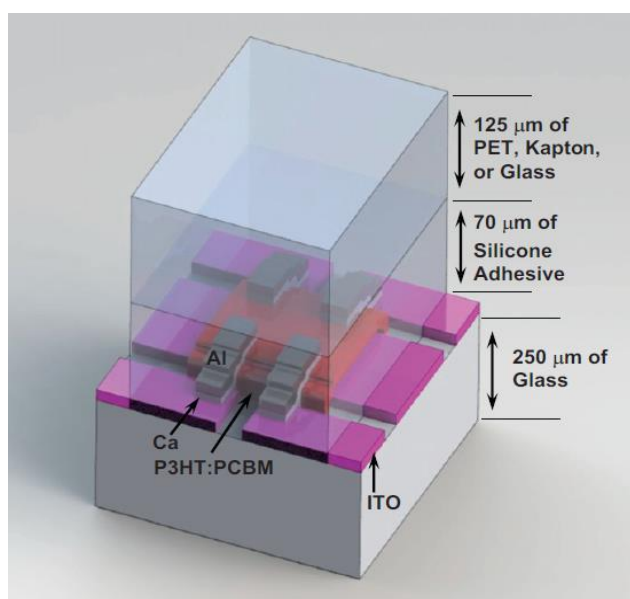


Figura 3.2 Schema di incapsulamento di una cella solare organica (lo strato PEDOT:PSS tra P3HT:PCBM e ITO non è visibile)

Grazie ai diversi studi effettuati, si è trovato che la diffusione dell'ossigeno e dell'acqua avviene principalmente all'inizio dalla cima dell'elettrodo attraverso lo strato di ITO, mentre la diffusione da lato del dispositivo risulta essere quella non principale e quindi quella meno importante. Anche i cambiamenti delle proprietà dei componenti del dispositivo, come lo strato donatore, lo strato accettore e gli elettrodi, contribuiscono al degrado delle prestazioni. Poiché la generazione della corrente avviene nello strato attivo, la morfologia di questo è spesso correlato con i processi elettrici del dispositivo e con le prestazioni di esso. Un'altra

possibile via di diffusione proposta è quella attraverso i grani di metallo di cui sono costituiti solitamente gli elettrodi.

L'ossigeno viene attivato dall'illuminazione UV in presenza di sensibilizzatori come l'ossido di titanio o molecole organiche: si è trovato infatti che l'illuminazione accelera l'ossidazione del substrato fatto da materiali organici, il superossido o il perossido di idrogeno che si viene a formare attaccherà poi qualsiasi sostanza organica presente. Dopo l'esposizione all'aria del dispositivo possono avvenire cambiamenti significativi all'elettrodo superiore, per esempio: un elettrodo fatto di alluminio insieme al calcio perde dopo 24 ore di esposizione all'aria la sua lucentezza metallica, mentre dopo circa 30 giorni esposto alle condizioni ambientali lo spessore degli strati che costituiscono il dispositivo cambia drasticamente, aumentando¹⁴. Si è visto che l'ossigeno è la causa dell'espansione in tutte le direzioni dei diversi strati e porta, inoltre, alla formazione di sporgenze sulla superficie esterna dell'elettrodo. La reazione dell'acqua e dell'ossigeno con i componenti delle celle solari è probabilmente la principale fonte di degradazione delle celle solari anche quando il dispositivo non viene illuminato. Sarà l'incapsulamento a dover limitare il flusso di ossigeno e acqua verso la superficie del dispositivo, determinando quindi un aumento della durata della cella solare stessa.

Sempre a causa dell'esposizione all'aria, la mobilità dei portatori di carica può diminuire, inoltre, durante la degradazione da parte dell'ossigeno la ricombinazione solitamente rallenta, avendo come conseguenza la diminuzione del tasso di ricombinazione della carica.

Poiché, in generale, l'acqua presenta una costante dielettrica più grande rispetto a quella di molti polimeri usati per lo strato attivo, un aumento della costante dielettrica può essere dovuto al carico dell'acqua nella cella solare. Gran parte dell'acqua che viene assorbita dal dispositivo fa aumentare drasticamente la costante dielettrica dello strato compreso tra gli elettrodi, con l'aumento di questa costante si ha in concomitanza un aumento della capacità del dispositivo, una possibile reazione chimica degli elettrodi e dello strato attivo con l'acqua e quindi una perdita di efficienza.

Come risultato complessivo della diffusione dell'ossigeno si ha una diminuzione del raggio degli eccitoni e/o un processo di ricombinazione più lento, mentre come risultato dell'assorbimento dell'acqua da parte della cella solare si ha un aumento della costante dielettrica del dispositivo.

¹⁴ Fonte da
http://molecularengineering.uchicago.edu/pdf/ime_publications/OPV_degradati_on_SOLMAT.pdf

3.2 Degradazione chimica degli elettrodi metallici

Due tipi di elettrodi vengono utilizzati per le celle solari organiche: uno è uno strato di metallo conduttivo, che fa da elettrodo posteriore, l'altro è un strato di ossido di metallo trasparente conduttivo, che fa da elettrodo anteriore e permette alla luce di arrivare allo strato attivo. La scelta dei materiali per gli elettrodi è determinata dalla loro workfunction (W_f), dalla configurazione della cella e dai diagrammi a bande di energia dei materiali usati per lo strato attivo. Per ottenere una elevata tensione a circuito aperto V_{OC} , la W_f dell'elettrodo di metallo deve essere uguale o inferiore rispetto al valore dell'energia del LUMO dell'accettore in caso di celle regolari o essere uguale o maggiore rispetto al valore dell'energia dell'HOMO del donatore, in caso di celle invertite (Figura 3.3). Un modo per poter regolare la W_f in funzione dei requisiti della cella può essere realizzato usando le leghe.

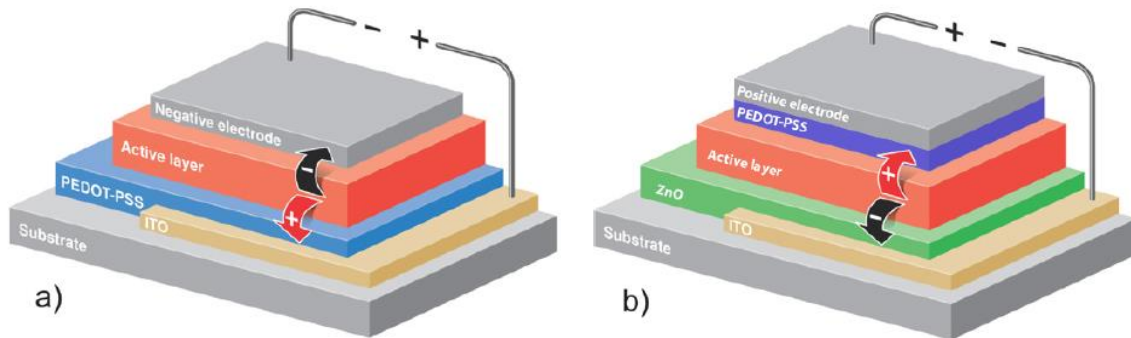


Figura 3.3 Struttura di una cella solare organica: a) cella solare regolare; b) cella solare invertita

In base al materiale che si utilizza, ci possono essere diversi meccanismi di degradazione. La degradazione può avvenire nell'elettrodo stesso o all'interfaccia elettrodo/strato attivo; in quest'ultimo caso il meccanismo di degradazione porta a una diminuzione della qualità dell'interfaccia tra lo strato attivo e l'elettrodo e a una riduzione del trasferimento e dell'estrazione della carica.

I metalli tipicamente utilizzati per la loro W_f bassa, nel caso di celle regolari, sono il calcio e/o l'alluminio. La degradazione di questi elettrodi è principalmente causata dall'ossidazione del metallo; l'acqua e l'ossigeno possono diffondersi attraverso i margini di questo o attraverso fori causando modifiche all'interfaccia interna dell'elettrodo. Una reazione chimica con l'acqua può portare alla formazione di vuoti, riducendo il trasferimento di carica tra l'elettrodo e lo strato attivo.

In generale la degradazione porta alla riduzione dell'area di contatto tra l'elettrodo di metallo e lo strato attivo, che può essere evidenziata da un aumento della resistenza serie e quindi una diminuzione di FF .

Il PCBM e altri fullereni hanno un alta affinità elettronica e sembrerebbero più predisposti a reagire con gli elettrodi metallici, per esempio: C_{60} reagisce con i metalli alcalini formando composti come il K_3C_{60} . Si può immaginare una reazione simile all'interfaccia tra PCBM e l'elettrodo di alluminio anche se questo non è stato ancora dimostrato.

Si è potuto constatare che l'interazione tra l'alluminio e il C_{60} all'interfaccia gioca un ruolo molto importante quando avviene il trasporto della carica attraverso l'interfaccia, che non è efficiente a meno che il C_{60} non sia leggermente drogato o a meno che non ci sia uno strato di tamponamento, di cui se ne parlerà meglio in seguito.

Una pratica comune con le celle solari organiche è quella di depositare uno strato barriera ultrasottile di Al_2O_3 (ossido di alluminio) o di fluoruro di litio tra il polimero e l'elettrodo di alluminio. Studiando l'effetto di questo strato sulle prestazioni della cella solare si sono trovati quattro effetti principali:

1. la workfunction effettiva si è abbassata;
2. la reazione tra il polimero e l'alluminio è stata eliminata;
3. si è formato uno strato di dipolo;
4. lo strato di polimero è protetto quando avviene l'evaporazione termica dell'alluminio, il quale si surriscalda.

In generale si ha un aumento della tensione a circuito aperto e del FF . Altri hanno osservato un miglioramento nella tensione a circuito aperto introducendo un sottile strato di ossido di alluminio all'interfaccia alluminio/materiale organico.

Dei cambiamenti nel valore di W_f potrebbero modificare la capacità dell'elettrodo di estrarre la carica, si è visto che un aumento del valore di W_f di un elettrodo in Ag (argento), a causa della formazione di ossido di argento, può portare al deterioramento della capacità dell'elettrodo di estrarre gli elettroni per via del disallineamento di livello con l'HOMO del donatore. Tra i materiali scelti per la loro elevata W_f , nel caso di celle invertite, l'argento viene spesso utilizzato per via della sua elevata stabilità all'ossidazione, sia perché può essere elaborato con metodi compatibili con la produzione roll-to-roll¹⁵.

Si è osservato che l'argento tende a diffondersi dalla cima dell'elettrodo fino all'interfaccia tra lo strato PEDOT:PSS e lo strato attivo, in celle invertite poste in ambiente esterno; sembra,

¹⁵ Processo di creazione di dispositivi elettronici su un rotolo (roll) di plastica flessibile o di lamina di metallo.

inoltre, che la luce acceleri la formazione di particelle sull'argento e la crescita del metallo. Se questo dovesse raggiungere l'elettrodo opposto, esso potrebbe creare problemi di cortocircuito.

Il secondo tipo di elettrodi usati sono elettrodi a base di ossido di metallo, ovvero i TCO. Quello più usato è l'ossido di indio e stagno (ITO).

Le superfici delle membrane di TCO sono polari e idrofile, il che non favorisce un'adesione con lo strato attivo organico, che risulta essere apolare. La scarsa adesione fra i due strati favorisce la delaminazione, ovvero il processo di rottura proprio dei laminati in materiali compositi, e una elevata resistenza serie. Strategie per migliorare la stabilità dell'interfaccia tra l'elettrodo e lo strato attivo includono modifiche della superficie del TCO o l'utilizzo di uno strato "tampone". Un possibile strato tampone è il poli-3,4-etilenediossitiolfene drogato con polistirene solfonato (PEDOT:PSS). Oltre a migliorare l'efficienza della cella solare organica, riducendo le correnti di dispersione e migliorando il contatto tra il TCO e lo strato attivo, questi strati possono prevenire reazioni chimiche indesiderate o la formazione di dipoli all'interfaccia tra il TCO e lo strato attivo. Una delle coppie TCO-strato tampone più usate è ITO-PEDOT:PSS, per via della sua stabilità termica eccellente, trasparenza, conduttività e facilità di lavorazione. Purtroppo anche questo strato PEDOT:PSS subisce degradazioni, soprattutto per via della sua natura idroscopica. Attraverso diversi studi, si è potuto concludere che l'interfaccia ITO/PEDOT è molto sensibile all'esposizione all'aria e che la natura igroscopica del PSS favorisce l'assorbimento dell'acqua, facilitando in questa maniera l'attacco allo strato ITO. Inoltre quest'ultimo strato, se esposto all'ambiente esterno subisce una veloce erosione. È stata inoltre studiata la stabilità dell'interfaccia tra ITO e PEDOT:PSS (usato come strato per il trasporto delle lacune tra l'elettrodo ITO e lo strato attivo) con la tecnica di backscattering di Rutherford (RBS)¹⁶, che permette di avere informazioni sulla composizione atomica. La natura acida del PSS può portare alla diffusione dell'indio attraverso tutti gli strati del dispositivo fino ad arrivare alla superficie esterna del controlettrodo di alluminio, come faceva l'elettrodo in argento.

A tutto questo si aggiunge il fatto che l'ITO è un materiale fragile e quindi vulnerabile alle rotture, la formazione di crepe ostacola poi il trasporto della carica aumentando la resistenza.

Per la prevenzione della degradazione degli elettrodi ci sono diversi modi, ovviamente, il metodo più diretto è quello di prevenire il contatto tra gli elettrodi e tutto ciò che può innescare il degrado di questi, soprattutto l'ossigeno e l'acqua. Quest'ultima non solo può

¹⁶ Collisione elastica fra ioni accelerati e un campione.

introdursi nel dispositivo durante la fabbricazione di questo, se l'ambiente in cui questo avviene non è libero dall'umidità, ma anche quando il dispositivo è stato completato. È importante quindi minimizzare l'esposizione all'ossigeno e all'acqua durante la fabbricazione; questo dovrebbe contribuire ad un aumento del tempo di vita della cella.

La prevenzione dall'ingresso dell'acqua e dell'ossigeno è generalmente ottenuta mediante l'uso di una barriera che impedisce le infiltrazioni di acqua e ossigeno nella cella, opzionalmente combinato con membrane plastiche contenenti filtri UV.

Anche l'utilizzo di strati di tamponamento, come spiegato in precedenza, può essere una buona soluzione e inoltre risulta essere ampiamente usata.

3.3 Degradazione fisica e morfologica

Rispetto alla degradazione chimica, di cui si è parlato in precedenza, quella fisica non è stata ancora studiata in dettaglio. Risulta ovvio che l'efficienza del dispositivo dipenda molto dall'organizzazione spaziale dei diversi materiali negli strati con un preciso spessore, in modo da ottenere raccolta di fotoni e trasporto dei portatori di carica ottimi.

In una cella a bulk-heterojunction la morfologia dello strato donatore/accettore risulta essere un importante parametro nel controllo delle prestazioni della cella. La corrente che viene generata richiede una miscela donatore/accettore uniforme con dimensioni del dominio dell'ordine di circa due volte la lunghezza di diffusione degli eccitoni, mentre il trasporto della carica richiede dei percorsi continui dall'interfaccia donatore/accettore agli elettrodi.

Il raggio di diffusione degli eccitoni in una cella bulk-heterojunction è dell'ordine dei 10 nm e limita la dimensione ottima del dispositivo, allo stesso tempo le cariche che vengono create all'interfaccia tra il donatore e l'accettore devono poter arrivare agli elettrodi tramite un percorso continuo. Per risolvere questo si effettua la separazione in nanofasi dello strato attivo in una rete compenetrante del materiale donatore e accettore. Il miglior metodo per ottenere questa struttura è stato argomento di numerosi studi. È ora chiaro che questa struttura non è statica una volta che si è formata durante la produzione del dispositivo; infatti, le piccole molecole organiche possono diffondersi lentamente o ricristallizzare soprattutto a temperature elevate. Anche se si è trovata la miglior struttura per ottenere ottime prestazioni, non è detto che questa sia quella più stabile termodinamicamente. Questo cambio graduale nella microstruttura del dispositivo porterà alla degradazione delle prestazioni.

La morfologia della miscela dello strato attivo e la separazione di fase tra donatore e accettore che si verifica durante la formazione della membrana sono molto influenzate dal modo in cui

lo strato attivo è stato depositato, per esempio dalla scelta del solvente in cui i due composti si disciolgono, dalla tecnica di deposizione, dalla temperatura del substrato e della soluzione durante la deposizione, dallo spessore dello strato. Dopo la deposizione dello strato attivo, la morfologia della miscela non può più essere modificata. È per questo che spesso si effettua un ulteriore passo di ricottura dopo la deposizione dello strato attivo e degli elettrodi; infatti, la morfologia ottimale può essere ulteriormente sviluppata attraverso questo processo, durante il quale la mobilità viene aumentata riscaldando il dispositivo per un breve tempo, in modo da consentire un'ulteriore migrazione e cristallizzazione, in questa maniera, si rafforza la miscela dello strato attivo.

Una volta ottenuta la morfologia ottimale, si vorrebbe che il sistema resti in questo stato, poiché un'ulteriore riorganizzazione potrebbe indurre a un peggioramento nell'efficienza del sistema. La riorganizzazione spaziale della miscela polimerica avviene tipicamente a temperature superiori rispetto alla temperatura di transizione vetrosa T_g dello strato attivo, ovvero la temperatura al di sotto della quale un materiale amorfo si comporta da solido vetroso. Tuttavia, a causa della distribuzione inevitabile del peso molecolare del polimero e/o alla possibile presenza di oligomeri risultanti dalla polimerizzazione, la riorganizzazione spaziale della miscela può essere osservata a temperature molto inferiori rispetto al valore di T_g . Considerando che la temperatura di funzionamento di una cella solare posta all'esterno può raggiungere gli 80-95°C in condizioni climatiche calde, non può essere del tutto escluso il caso in cui la riorganizzazione della miscela avvenga durante il funzionamento della cella quando la temperatura T_g di uno dei componenti della miscela è inferiore rispetto alla più alta temperatura di lavoro possibile della cella. Come risultato, l'area di interfaccia tra i due composti diminuisce, il che porta a una diminuzione della dissociazione degli eccitoni e del trasporto di carica.

Gran parte dei miglioramenti nell'efficienza delle celle solari organiche sono stati ottenuti mediante questa regolazione, molto sperimentale, del processo di fabbricazione dei dispositivi.

La difficoltà nello studio di questo tipo di degradazione sta nel fatto che per una migliore comprensione sono necessari metodi di mappatura della struttura interna tridimensionale e metodi per correlare questa con le prestazioni del dispositivo.

3.4 Membrane per l'incapsulamento

Sono stati effettuati molti studi riguardo la stabilità dei dispositivi esposti all'ambiente esterno senza un incapsulamento o con una semplice protezione meccanica dello strato attivo, e tutti questi studi hanno riportato una durata nel tempo della cella solare molto breve. Le celle solari organiche hanno quindi la necessità di essere protette dall'ossigeno e dall'umidità con un particolare incapsulamento. Diversi materiali possono essere usati a questo scopo, tra cui il polietilene tereftalato (PET), una particolare resina termoplastica, il Kapton¹⁷ o il vetro. Diverse ricerche hanno stabilito requisiti rigorosi sulla permeabilità dei materiali per l'incapsulamento, delle soglie importanti per l'utilizzo corretto delle celle solari organiche sono il tasso di trasmissione dell'ossigeno, inferiore a $10^{-3} \text{cm}^3/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$, e il tasso di trasmissione del vapore acqueo, inferiore a $10^{-6} \text{g}/\text{m}^2/\text{day}$. Strati di incapsulamento realizzati con PET e Kapton risultano avere tassi di diffusione dell'acqua differenti, ma mantengono dei tassi di diffusione dell'ossigeno approssimativamente costanti.

Tabella 2 Coefficienti di diffusione per ossigeno e acqua attraverso Kapton, PET e vetro. Fonti da http://molecularengineering.uchicago.edu/pdf/ime_publications/OPV_degradation_SOLMAT.pdf

	Kapton	PET	Vetro
Coefficiente di diffusione di O₂ (m²/s)	$(2 - 7) \times 10^{-13}$	$(3 - 6) \times 10^{-13}$	~0
Coefficiente di diffusione di H₂O (m²/s)	$(1.42 - 3.53) \times 10^{-13}$	$(2.11 - 12.61) \times 10^{-13}$	~0 (2×10^{-19})

Attualmente, il vetro viene spesso usato come substrato trasparente per i dispositivi e ovviamente è impermeabile, nonostante ciò, il sottile elettrodo in metallo sulla parte superiore è abbastanza poroso da permettere il trasporto di gas, inoltre, substrati flessibili come il PET o anche il PEN, polietilene naftalato, aumentano i problemi a causa del loro veloce trasporto di acqua e ossigeno. La Figura 3.4 mostra la dipendenza dal tempo dell'efficienza di conversione della potenza, della corrente di cortocircuito, e del fattore di riempimento di dispositivi

¹⁷ Pellicola poliimide, ovvero una materia plastica, sviluppata dall'azienda chimica DuPont, in grado di rimanere stabile in un'ampia gamma di temperature.

incapsulati con questi tre tipi di materiali. È evidente un cambiamento dell'efficienza di conversione della potenza e della corrente di cortocircuito, mentre il fattore di riempimento e la tensione di circuito aperto rimangono pressoché costanti.

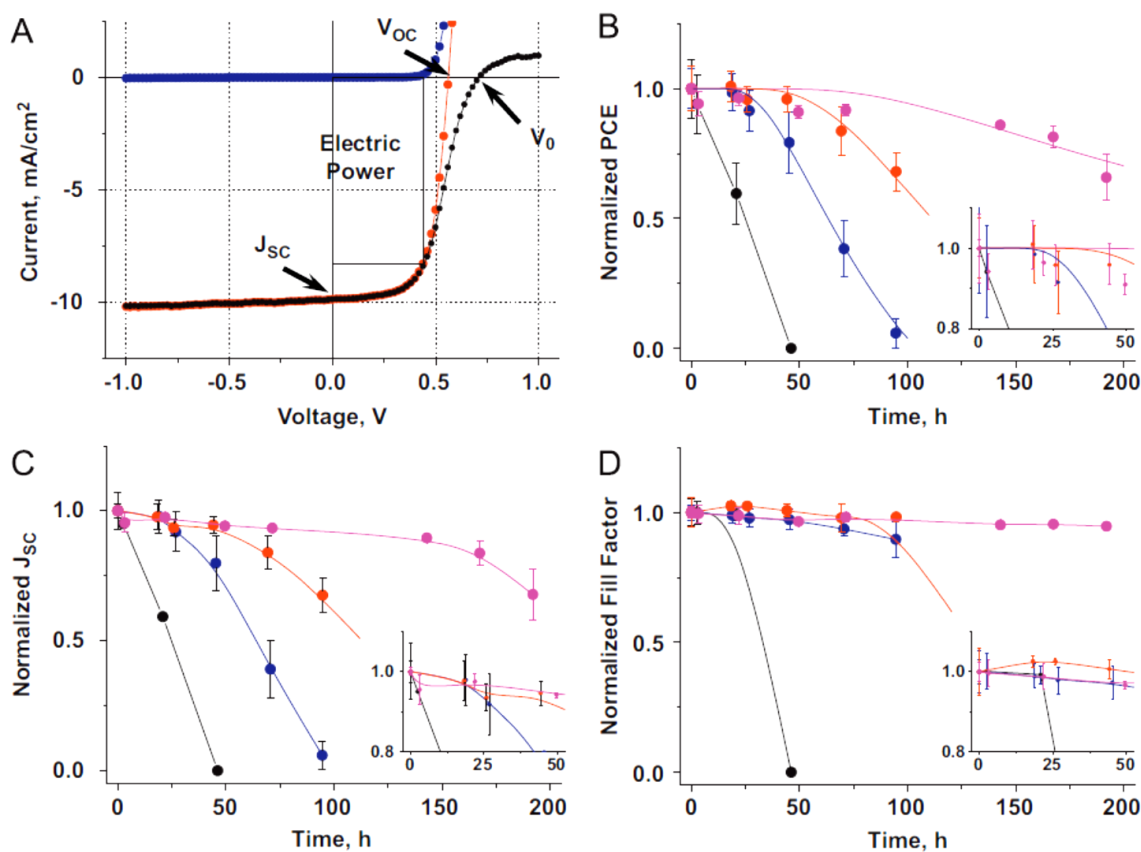


Figura 3.4 Tipica curva corrente-tensione in condizioni di oscurità (blu), di illuminazione (rosso). La curva nera denota la fotocorrente definita come la differenza tra la corrente sotto illuminazione AM1.5 e la corrente di buio. Dipendenza dal tempo dell'efficienza di conversione della potenza normalizzata (B), della corrente di cortocircuito normalizzata (C), e del fattore di riempimento normalizzato (D) di dispositivi incapsulati con vetro (rosa), Kapton (rosso) PET (blu) e senza incapsulamento (nero). Fonti da http://molecularengineering.uchicago.edu/pdf/ime_publications/OPV_degradation_SOLMAT.pdf

Una particolare tecnica di incapsulamento prevede che il dispositivo sia “schiacciato” tra una spessa piastra posteriore in alluminio e una piastra anteriore di vetro con una colla epossidica termoindurente. Un incapsulamento del genere è probabilmente quasi del tutto impermeabile sia all'ossigeno che all'umidità e permette a una cella bulk-heterojunction del tipo P3HT/PCBM più di un anno di funzionamento; si è studiata una cella che aveva un'efficienza

modesta del 0,48% e che nell'anno successivo è scesa a 0,31%, corrispondente a una perdita di efficienza del 25%¹⁸. Ovviamente questo tipo di incapsulamento non è flessibile, ma potrebbe essere una tecnica conveniente per l'uso in laboratorio di questi dispositivi. Ulteriori tecniche di incapsulamento testate includono un rivestimento in parilene, denominazione generica data a una serie di polimeri termoplastici, in combinazione con dell'ossido di alluminio e una copertura di materiali getter, ovvero materiali utilizzati per prevenire la persistenza di gas residui allo stato libero dove è necessario mantenere uno stato di vuoto.

3.5 I migliori materiali polimerici per una buona stabilità delle celle solari

Sono poche le categorie di polimeri coniugati studiate fino adesso per la realizzazione di una cella solare più stabile, tra i polimeri studiati uno dei principali è il P3HT. Le celle realizzate con questo polimero sono superiori per quanto riguarda la loro durata nel tempo probabilmente grazie alla mancanza di gruppi vinilici, che risultano essere ossidabili. Un altro polimero utilizzato nella realizzazione delle celle solari che ha apportato miglioramenti nella stabilità è il P3CT, polimero insolubile e duro, preparato per scissione termica dal derivato solubile del poliestere. Può essere utilizzato per realizzare un cella solare molto stabile, con una durata nel tempo in eccesso di 10000 ore sotto una irradiazione AM 1.5, resistente alle alte temperature e con una buona esclusione dell'ossigeno e dell'umidità. Confrontando dei dispositivi basati uno su P3MHOCT, precursore solubile del P3CT (Figura 3.5), e uno su P3CT stesso, si è potuto constatare che mentre il primo dispositivo si degrada rapidamente in poche ore, il secondo dispositivo teoricamente non subisce nessuna degradazione. Molteplici studi hanno evidenziato che anche se i dispositivi basati su P3CT si degradano nella realtà, il processo avviene molto più lentamente rispetto a dispositivi basati su P3HT. Una possibile spiegazione per la longevità del P3CT è che questo è un materiale molto duro che può ritardare la diffusione. Sostituire il P3HT con il P3CT non risulta comunque essere semplice, poiché la sua sintesi richiede un processo di clivaggio ad alta temperatura, circa 200°C, dopo che è stata fatta la membrana. Questo passo non è direttamente compatibile con la formazione di una cella bulk-heterojunction basata su PCBM e P3HT, dove vengono impiegate temperature fino a un massimo di circa 160°C.

¹⁸ Fonte da
http://web.mit.edu/3.042/team1_10/NanoSol/References_files/PPCefficiency.pdf

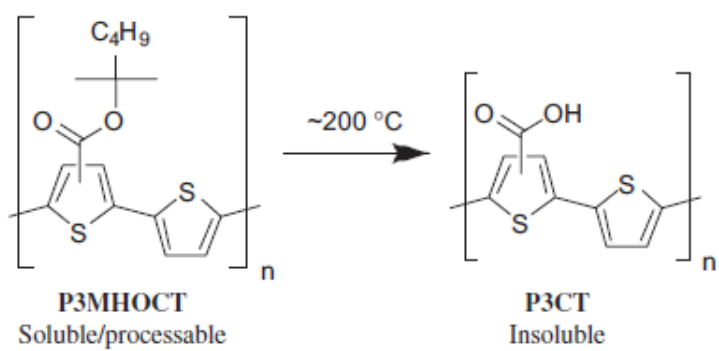


Figura 3.5 Sintesi del polimero P3CT per una cella solare stabile

Conclusioni

I progressi ottenuti negli ultimi anni nel settore delle celle solari organiche sono enormi, attualmente, però, le prestazioni, in termini di efficienza e di stabilità, sono ancora lontane da quelle delle celle al silicio. I materiali organici e quelli inorganici si differenziano fra loro per molti elementi: nelle sostanze organiche, gli eccitoni fotogenerati sono fortemente legati e non dissociano spontaneamente in cariche separate, ma necessitano di un campo elettrico di una certa intensità, mentre in un semiconduttore inorganico l'assorbimento dei fotoni produce un elettrone libero e una lacuna. Sempre in un semiconduttore inorganico con un reticolo cristallino, i livelli LUMO e HOMO formano una banda di conduzione e una banda di valenza nel materiale; questa è la differenza fondamentale dalla maggior parte dei semiconduttori organici, dove le forze intermolecolari sono troppo deboli per formare un reticolo cristallino, e di conseguenza i livelli LUMO e HOMO non interagiscono abbastanza fortemente per formare delle bande energetiche. Nei materiali organici il trasporto della carica avviene per hopping tra stati localizzati e non dentro ad una banda di conduzione ed è per questo che si hanno basse mobilità. La separazione di carica risulta essere molto più difficile nei semiconduttori organici a causa della loro bassa costante dielettrica. In un dispositivo basato su semiconduttori organici il sito primario di dissociazione dell'eccitone è all'interfaccia dell'elettrodo, ciò limita l'effettivo spessore del dispositivo per poter raccogliere la luce, poiché gli eccitoni che si formeranno nel centro dello strato organico non raggiungeranno mai l'interfaccia dell'elettrodo se lo strato è troppo spesso. L'intervallo spettrale di assorbimento è relativamente stretto se confrontato con lo spettro solare, ma può essere modulato e adattato alle esigenze con facilità modificando la struttura chimica del materiale. I materiali organici hanno alte densità ottiche a causa di alti coefficienti di assorbimento e sono sensibili alla presenza di ossigeno e acqua. Le proprietà ottiche ed elettroniche possono risultare fortemente anisotrope e questo può rappresentare un problema, ma può anche essere sfruttato per ottenere effetti particolari. L'efficienza delle celle inorganiche diminuisce con l'aumentare della temperatura, mentre quella delle celle organiche cresce.

Le celle solari organiche hanno tutte le potenzialità di mostrare delle alte efficienze a bassi costi, visto che possiedono proprietà ottiche e di generazione di carica favorevoli e sono compatibili con tecniche di fabbricazione più convenienti; in futuro, potrebbero quindi rappresentare una soluzione al problema energetico. Le efficienze raggiunte oggi sono state

ottenute grazie alla ricerca e allo sviluppo dei materiali avvenuto negli ultimi vent'anni, però rimangono ancora questioni irrisolte e sono necessari ulteriori miglioramenti nell'efficienze affinché questa tecnologia risulti una candidata valida per la commercializzazione.

In questa tesi si è cercato di spiegare il funzionamento delle celle solari organiche e i motivi per cui risultano non essere ancora utilizzate ampiamente per gli impianti, sottolineando i limiti ed evidenziando i pregi, poiché il loro utilizzo risulterebbe essere conveniente rispetto a quello delle celle solari inorganiche.

Bibliografia

Jenny Nelson, *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press, 2003, London

Alan L. Fahrenbruch, Richard H. Bube, *Fundamentals of Solar Cells-Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Academic Press, 1983, New York

Lewis Fraas, Larry Partain, *Solar Cells and Their Applications*, Wiley, 2010, Hoboken, New Jersey

Mario Pagliaro, Giovanni Palmisano, Rosaria Ciriminna, *Il nuovo fotovoltaico-dal film sottile alle celle a colorante*, Dario Flaccovio Editore, 2008, Palermo

Stephen J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, Academic Press, 1981, New York

Adrian Kitai, *Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes-The role of the p-n junction*, Wiley, New Delhi (2011)

Jeff Poortmans, Vladimir Arkhipov, *Thin Film Solar Cells-Fabrication, Characterization and Applications*, Wiley, (2006)

Antonio Luque, Steven Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Wiley, (2005)

W.C.H Choy, *Organic Solar Cells: materials and devices*, Springer-Verlag, London (2013)

Sam-Shajing Sun, Niyazi Serdar Sariciftci, *Organic photovoltaics: mechanisms, materials and devices*, Taylor & Francis Group, (2005)

Sitografia

Fonte da

<http://www.aim.it/attachments/article/119/07%20Mondo%20Tecnologia.pdf>

consultato il 18/07/2013

Fonte da

http://www.aim.it/attachments/article/112/06_Dal%20mondo%20della%20tecnologia.pdf consultato il 18/07/2013

http://www.ing.unitn.it/~colombo/Celle%20fotovoltaiche/Relazione%20simona11.htm#_Toc203902285 consultato il 19/07/2013

<http://it.wikipedia.org> consultato il 18/07/2013

<http://arxiv.org/pdf/1003.0359v4.pdf> consultato il 22/07/2013

<https://web.engr.oregonstate.edu/~yokochia/wiki/uploads/Documents/ch15%20graetzel.pdf> consultato il 26/07/2013

Fonte da

http://molecularengineering.uchicago.edu/pdf/ime_publications/OPV_de_gradation_SOLMAT.pdf consultato il 28/07/2013

Fonte da

http://web.mit.edu/3.042/team1_10/NanoSol/References_files/PPCefficiency.pdf consultato il 28/07/2013

<http://zernike.eldoc.ub.rug.nl/FILES/root/2012/OrgElectrGrossiord/2012OrgElectrGrossiord.pdf> consultato il 28/07/2013

Fonte da

http://docs.lib.purdue.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1849&context=nanopub&sei-redir=1&referer=http%3A%2F%2Fwww.google.it%2Furl%3Fsa%3Dt%26rct%3Dj%26q%3DAnnealing%2Bdependent%2Bperformance%2Bof%2Borganic%2Bbulkheterojunction%2Bsolar%2Bcells%253A%2BA%2Btheoretical%2Bperspective%2BBiswajit%2BRay%26source%3Dweb%26cd%3D2%26ved%3D0CD4QFjAB%26url%3Dhttp%253A%252F%252Fdocs.lib.purdue.edu%252Fcgi%252Fviewcontent.cgi%253Farticle%253D1849%2526context%253Dnanopub%26ei%3DOBH5UZWjN4i24ATTsoCoDg%26usq%3DAFQjCNHdLMarbwUXQ_paEZ4r6YpU0s8R3g%20-%20search=%22Annealing%20dependent%20performance%20organic%20bulkheterojunction%20solar%20cells%3A%20theoretical%20perspective%20Biswajit%20Ray%22 consultato il 28/07/2013

Fonte da <http://www.molchem.science.ru.nl/rowan/Coll/caput-college/SolEnergMatCells-2004-83-125.pdf> consultato il 27/07/2013

<http://aerostudents.com/files/solarCells/CH8OrganicSolarCells.pdf> consultato il 25/07/2013

<http://www.mater.unimib.it/it/PLSc/Celle%20solari%202.pdf> consultato il 20/07/2013

Fonte da <http://actu.epfl.ch/news/dye-sensitized-solar-cells-rival-conventional-ce-2/> consultato il 02/08/2013

Fonte da

<http://keur.eldoc.ub.rug.nl/FILES/wetenschappers/10/20642/20642.pdf> consultato il 28/07/2013

http://www.quantisol.org/pub/pub09_17.pdf consultato il 02/08/2013

Alessandro Zedda, Jim Buntaine, “Technical progresses and commercial pathway for printed organic photovoltaics”, articolo da <http://ieeexplore.ieee.org/Xplore/home.jsp> consultato il 03/06/2013

Jiangeng Xue, “Organic photovoltaics”, articolo da

<http://ieeexplore.ieee.org/xpl/login.jsp?tp=&arnumber=4410887&url=ht tp%3A%2F%2Fieeexplore.ieee.org%2Fiel5%2F4410678%2F4410679%2F04410887 .pdf%3Farnumber%3D4410887> consultato il 03/06/2013