

LA RIVOLUZIONE DELLA PLASTICA NEL SETTORE FOTOVOLTAICO

ALDO DI CARLO, ANDREA REALE, THOMAS M. BROWN, FRANCESCA BRUNETTI

Centre for Hybrid and Organic Solar Energy (CHOSE)

Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", Roma, Italia

Tra le varie forme di energia rinnovabile, il settore del fotovoltaico è sicuramente quello che sta vivendo un periodo di forte evoluzione sia dal punto di vista dei materiali usati sia dal punto di vista delle tecnologie di realizzazione. Questo è particolarmente vero nell'ambito del cosiddetto "fotovoltaico organico" dove il materiale attivo che converte la radiazione solare in carica elettrica non è un semiconduttore inorganico come il silicio, ma è formato da molecole organiche. Le proprietà ottiche ed elettroniche di questi materiali organici, come l'assorbimento della radiazione elettromagnetica ed il trasporto di carica, possono essere adattate attraverso una opportuna sintesi chimica e attraverso l'ottimizzazione dei processi di deposizione e dell'architettura del dispositivo. In particolare, la deposizione degli strati attivi può avvenire attraverso semplici processi di evaporazione o in forma di soluzione liquida, utilizzando le comuni tecniche di stampa come getto di inchiostro e serigrafia.

1 Introduzione

La Road Map tracciata dall'Unione Europea in materia di energie rinnovabili prevede che il 38% dell'energia elettrica prodotta nel 2020 sarà di tipo rinnovabile. Tra le varie sorgenti di energia rinnovabile il fotovoltaico avrà il più alto tasso di crescita annuale, intorno al 30% e andrà a coprire circa il 9% dell'elettricità prodotta da tutte le sorgenti di energia rinnovabile [1]. Questo risultato potrà essere raggiunto solo se la ricerca avrà la possibilità di sviluppare nuove soluzioni sia di tipo incrementale, attraverso il miglioramento delle attuali tecnologie, sia di tipo sostanziale con lo sviluppo e l'immissione sul mercato di nuove tecnologie. L'EPIA, European Photovoltaic Industry Association, ha definito una serie di strategie per raggiungere gli obiettivi previsti per il 2020 [2]. Oltre all'incremento

dell'efficienza dei moduli al silicio, EPIA identifica nello sviluppo di nuovi materiali e tecnologie un passo cruciale nel raggiungimento di questi obiettivi. Tra questi nuovi concetti, particolare enfasi viene data alle celle di tipo organico o ibrido organico/inorganico. L'utilizzo di materiali organici per i dispositivi elettronici non è del tutto nuovo, anzi è alla base di molti dispositivi che sono già stati introdotti sul mercato come gli OLED (Organic Light Emitting Diodes) che vengono utilizzati nei display di ultima generazione, tra cui i monitor OLED di Sony, Samsung e LG.

L'architettura base delle celle fotovoltaiche organiche è estremamente semplice: una struttura a sandwich composta da un substrato trasparente, generalmente di vetro, ma anche pellicole di plastica flessibile, coperti da sottili ossidi trasparenti conduttivi e uno o più strati di film

sottili fotoattivi tra cui uno strato molecolare assorbitore e un elettrodo superiore. Le proprietà elettroniche di questi materiali, tra cui l'assorbimento della luce e il trasporto elettronico, possono essere adattate mediante una opportuna sintesi chimica attingendo da una enorme varietà di configurazioni e modelli molecolari e utilizzando un attento controllo dei parametri di deposizione.

Il grosso vantaggio dei materiali organici risiede nel fatto che questi possono essere depositati su larghe aree sia in soluzione liquida, come veri e propri inchiostri, o attraverso semplici processi di evaporazione. I processi di fabbricazione delle celle, adottando metodologie tipiche dell'industria della stampa, come ad esempio la serigrafia o la stampa a getto di inchiostro, permettono di semplificare il processo produttivo e ridurre, allo stesso tempo, i costi del prodotto finale

e dei macchinari per la produzione. In più, le tecnologie di realizzazione sono facilmente estendibili alla produzione di pannelli su substrati flessibili attraverso processi continui di fabbricazione di tipo roll-to-roll. La possibilità di realizzare celle fotovoltaiche flessibili apre numerosi scenari di notevole impatto e con applicazioni di ogni tipo: dall'integrazione architettonica in edifici e in piccoli dispositivi elettronici, fino all'applicazione su abiti, tende e tessuti.

La tipologia delle celle fotovoltaiche organiche, sviluppate a livello internazionale, è ampia e ciascun tipo di cella si trova ad un differente stadio di sviluppo e maturazione tecnologica. In breve, si hanno celle solari completamente organiche, dove sia i materiali che assorbono la luce solare che quelli che trasportano la carica sono basati su molecole organiche di piccole dimensioni ("small molecules") o su polimeri [3, 4] e celle ibride in cui il mezzo assorbente è una molecola organica o metallo-organica ed il materiale che trasporta la carica è inorganico come nelle celle solari a colorante (Dye Solar Cell, DSC) [5]. Esistono poi tutta una serie di nuove

tipologie di celle ibride dove il mix organico/inorganico è opportunamente variato e ottimizzato [6]. Nel loro complesso le celle solari organiche possono raggiungere efficienze di conversione tra il 7% e l'11%, prossime a quelle del silicio amorfo e di altre tecnologie a film sottile.

I principi di funzionamento e le tecnologie di realizzazione delle celle fotovoltaiche organiche saranno il tema di questo articolo, discutendo, ove possibile, i processi di industrializzazione in atto. Particolare enfasi verrà data alle celle ibride di tipo DSC che presentano delle caratteristiche di efficienza e stabilità adeguate per la produzione industriale.

2 Celle solari a colorante (DSC)

Le celle solari a colorante, DSC, sin dalla loro invenzione nei primi anni novanta da parte di O'Regan e Graetzel del Politecnico di Losanna [5], hanno suscitato un enorme interesse nel mondo scientifico per la loro semplicità di fabbricazione e, al tempo stesso,

il loro complesso funzionamento basato su fenomeni che coinvolgono eccitazioni ottiche molecolari, trasporto elettronico e ionico, e che si ispira direttamente alla fotosintesi clorofilliana. Questo interesse si è rapidamente esteso anche al mondo industriale per i bassi costi previsti nella produzioni di moduli e pannelli fotovoltaici basati su questa tecnologia.

La struttura di base di una DSC, schematizzata in fig. 1, è composta da un substrato trasparente che può essere un vetro o un polimero su cui è depositato un sottile strato trasparente conduttore (TCO). Su questo substrato viene depositato e successivamente sinterizzato un materiale semiconduttore ad elevata band gap, tipicamente diossido di titanio (TiO_2), sul quale vengono adsorbite le molecole del colorante (dye) che hanno lo scopo di assorbire la luce e produrre la carica elettrica. Il dispositivo viene chiuso con un altro substrato conduttore su cui è depositato un sottile strato catalizzatore e poi incapsulato e riempito con una soluzione elettrolitica.

Il cuore del sistema è rappresentato

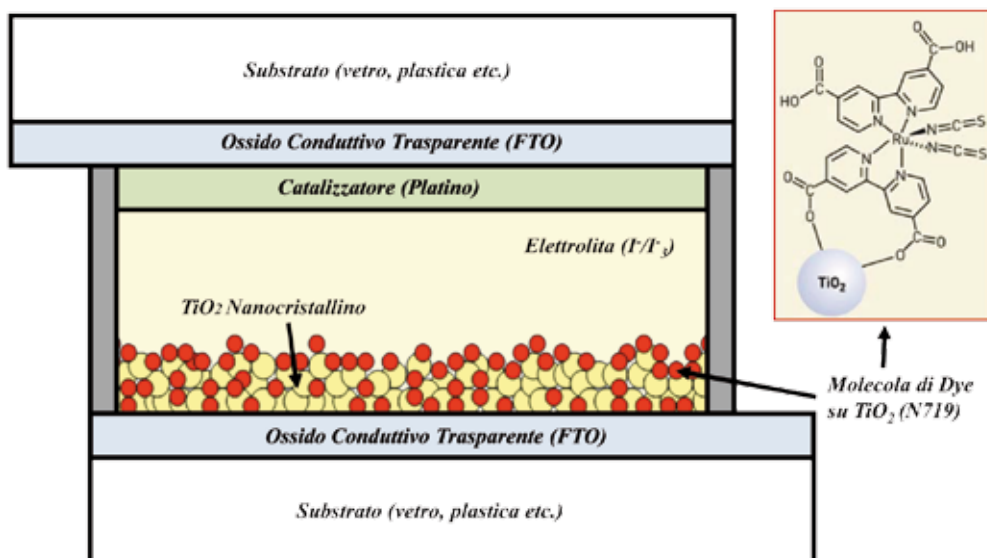


Fig. 1 Rappresentazione schematica della cella fotovoltaica DSC. Nel riquadro è mostrata la molecola di dye (N719) ancorata alla nanoparticella di TiO_2 .

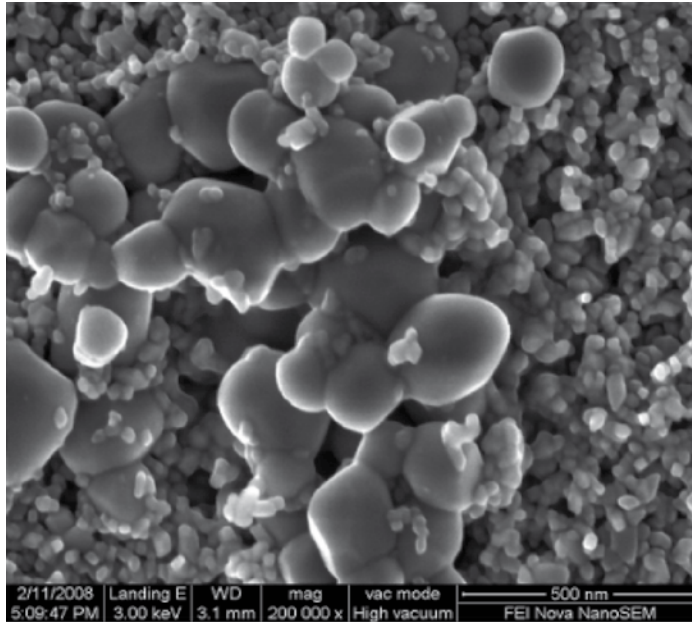


Fig. 2 Immagine al microscopio elettronico del TiO_2 mesoporoso. Nell'immagine i grani più grandi (200–300 μm) sono utilizzati per retro diffondere la luce in modo da aumentare il cammino ottico della radiazione solare all'interno dello strato attivo composto da TiO_2 e dye.

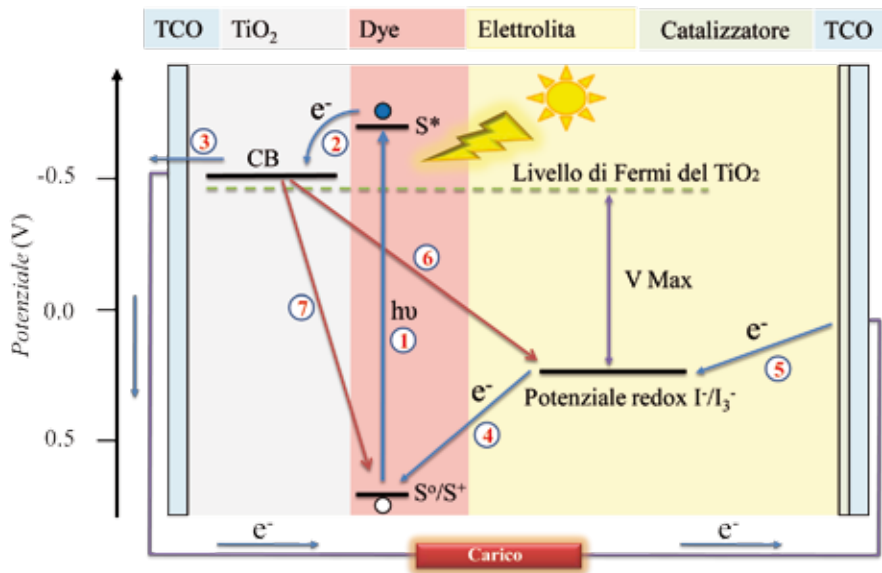


Fig. 3 Principio di funzionamento di una DSC. I diversi processi sono: (1) eccitazione del colorante; (2) iniezione e (3) diffusione di elettroni in banda di conduzione del TiO_2 ; (4): riduzione del colorante; (5): rigenerazione dell'elettrolita attraverso il contro elettrodo e lo strato catalitico; (6), (7): principali meccanismi di perdita per ricombinazione di elettroni.

dall'elettrodo di TiO_2 su cui è adsorbito lo strato di colorante (sensibilizzatore) che nella formulazione tipica è una molecola metallorganica. Al fine di aumentare la superficie e conseguentemente l'assorbimento del colorante, il TiO_2 è depositato in forma mesoporosa, come mostrato nella fig. 2, dove i grani dell'ossido hanno dimensioni tipiche di poche decine di nanometri. La funzione del colorante è di assorbire i fotoni della radiazione solare attraverso l'eccitazione di un elettrone da un orbitale molecolare occupato ad uno vuoto (vedi fig. 3). L'elettrone viene velocemente trasferito dallo stato eccitato della

molecola colorante alla banda di conduzione del semiconduttore (TiO_2). Una coppia redox, tipicamente I^-/I_3^- , è il componente principale della soluzione elettrolitica che restituisce al colorante l'elettrone ceduto al TiO_2 dopo l'eccitazione. La coppia redox si rigenera al contro-elettrodo, attraverso l'interazione con uno strato catalizzatore (in genere un film nanometrico di platino). In questo modo, la cella solare riesce a trasformare continuamente la radiazione solare in corrente elettrica e quindi energia una volta che un carico è applicato tra i due terminali. È importante notare che nessuna trasformazione chimica permanente

si verifica durante il funzionamento anche se i vari componenti della cella possono essere instabili. Ad esempio, le note capacità fotocatalitiche del TiO_2 indurrebbero una rapida degradazione della molecola del colorante se l'elettrolita non rigenerasse il colorante riportandolo nello stato neutro fondamentale.

I tradizionali coloranti per DSC, come quello mostrato in fig. 1, sono basati su complessi polipiridinici di rutenio [7] con gruppi carbossilici che consentono un facile ancoraggio della molecola sul TiO_2 . Lo stato eccitato più basso è a trasferimento di carica e comporta il trasferimento diretto di un elettrone

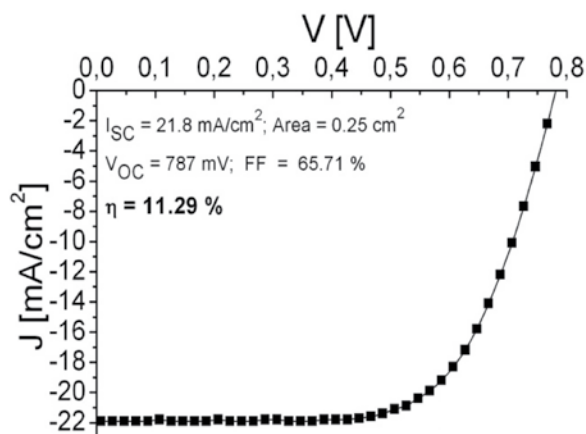


Fig. 4 Caratteristica elettrica di una cella DSC ottimizzata di area $0,25 \text{ cm}^2$ sotto illuminazione di 1000 W/m^2 e spettro solare di tipo AM1.5. Nella figura V_{OC} è la tensione di circuito aperto, I_{SC} la densità di corrente di corto circuito e FF il fill factor definito come il rapporto tra la potenza massima ottenibile e il prodotto $I_{SC} \times V_{OC}$. I risultati sono ottenuti senza mascheramento della cella (CHOSE).

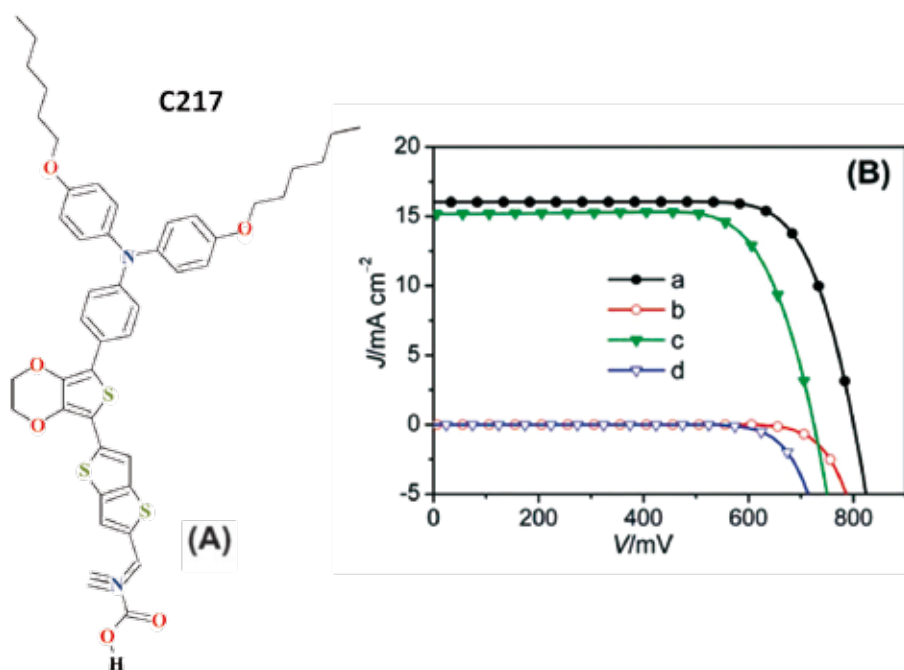


Fig. 5 (A) Struttura molecolare del colorante organico C217; (B) caratteristiche J - V della cella con il 9,8% di efficienza con elettrolita liquido volatile standard (a, b) e delle celle con 8,1% di efficienza con elettrolita a base di liquido ionico (c e d). Curve (a), (c) misurate con AM1.5, (b) e (d) misurate al buio. La cella ha un'area attiva $0,158 \text{ cm}^2$ e utilizza una pellicola antiriflesso sul fotoanodo. Tratto da [11].

localizzato principalmente sull'atomo di Ru ad un orbitale molecolare del legante carbossil-bipiridinico [8]. Pertanto, le bande di assorbimento del colorante sono dovute alle transizioni di trasferimento di carica da metallo a legante (MLCT) ed un'accurata scelta dei leganti può produrre i livelli di energia e le proprietà redox desiderate. L'introduzione di gruppi leganti elettron-donatori, ad esempio, incrementa la carica sull'atomo di Ru, con conseguente spostamento della transizione MLCT verso la estremità blu dello spettro.

Con questo tipo di sensibilizzatore è stato possibile raggiungere efficienze

dell'11% [9] ed una notevole stabilità a lungo termine [10]. Una tipica caratteristica elettrica J - V , densità di corrente (J) in funzione del potenziale (V), di una DSC su piccola area è mostrata in fig. 4. Il raggiungimento di efficienze superiori all'8% è da associare all'ottimizzazione della deposizione del TiO_2 e all'uso di trattamenti sia del substrato che del TiO_2 che tendono a ridurre le ricombinazioni dirette degli elettroni con gli ioni dell'elettrolita (vedi fig. 1).

Oltre ai complessi metallo-organici descritti, è in forte crescita lo sviluppo di sensibilizzatori a colorante completamente organico. I coloranti

organici mostrano i) coefficienti di estinzione molto alti, ii) sintesi e processi di purificazione semplici, iii) un notevole potenziale in termini di ingegneria molecolare iv) un costo inferiore rispetto ai complessi a base di rutenio. Ad oggi, l'efficienze di conversione fotovoltaica ottenute con coloranti organici in DSCs hanno raggiunto il 9,8% [11] (vedi fig. 5) con prestazioni incoraggianti di stabilità a lungo termine.

La possibilità di agire, attraverso la sintesi chimica, sulle proprietà delle molecole di colorante permette di controllare alcuni parametri che risultano fondamentali nella fase



Fig. 6 DSC di larga area con diversi colori e diversi pattern (CHOSE).

di progettazioni delle applicazioni fotovoltaiche. Se da un lato il disegno della molecola del colorante può essere guidato dall'ottimizzazione dell'efficienza della cella, dall'altro la richiesta di determinate caratteristiche estetiche, come il colore della cella, può indurre delle progettazioni molecolari specifiche. Questo è di fondamentale importanza quando si pensa alle applicazioni di questa tecnologia nell'ambito del fotovoltaico integrato negli edifici (Building-Integrated Photovoltaics, BIPV). Utilizzando specifiche molecole, opportune formulazioni della pasta di TiO_2 e tecniche di deposizione che permettano la stampa su determinate aree, è possibile realizzare celle che rispondono a dei requisiti architettonici ben precisi. Un esempio di celle DSC di diverso colore e con determinati pattern è mostrato in **fig. 6**.

L'altro componente fondamentale della cella DSC è l'elettrolita che può essere depositato sia in forma liquida che in forma gel. La scelta più diffusa per massimizzare l'efficienza della cella è la coppia redox ioduro/triioduro (I^-/I_3^-). Nonostante le sue buone prestazioni, gli elettroliti basati su I^-/I_3^- hanno i seguenti svantaggi: lo ione triioduro assorbe una parte significativa della luce visibile quando utilizzato ad alte concentrazioni, il potenziale redox della coppia limita

in parte la tensione a circuito aperto disponibile e la sua aggressività verso la grande maggioranza dei metalli rende molto difficile introdurre griglie metalliche di raccolta della carica che permetterebbero di ridurre l'alta resistenza serie del TCO e quindi aumentare i fill factor delle celle. Diverse coppie redox sono state proposte e studiate tra cui, Co(III)/Co(II) , Br^-/Br_2 , $\text{SCN}^-/(\text{SCN})_2$ e $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})_2$. In particolare, gli elettroliti a base di cobalto presentano delle buone efficienze a basse intensità di illuminazione, caratteristica che, associata alla loro limitata azione corrosiva nei confronti dei metalli, rende questi composti di interesse nell'ambito delle DSC [12, 13]. Recentemente sono stati presentati nuovi elettroliti organici che riducono l'effetto dell'assorbimento di luce e l'azione corrosiva, mantenendo al tempo stesso l'efficienza della cella attorno al 7% per intensità di 1000 W/m^2 (un sole) [14].

2.1 Dalle celle ai moduli e pannelli

Al fine di raggiungere le tensioni e le correnti necessarie ad un reale utilizzo, le celle fotovoltaiche devono essere opportunamente scalate su larga area e poi collegate elettricamente tra di loro per formare i moduli fotovoltaici. I moduli fotovoltaici possono essere utilizzati singolarmente o collegati in serie o in parallelo per formare pannelli,

stringhe e campi fotovoltaici.

Quando si scalano le celle dalle dimensioni di laboratorio, con aree tipicamente di frazioni di cm^2 , alle dimensioni di utilizzo (decine di cm^2) o quando si interconnettono le singole celle per formare un modulo, nasce tutta una serie di nuove problematiche. Questi aspetti sono in parte comuni a tutte le tecnologie fotovoltaiche anche se le DSC, essendo dispositivi elettrochimici, introducono ulteriori problemi che richiedono soluzioni specifiche [15]. Questo è il caso, ad esempio, dell'elettrolita che essendo liquido e corrosivo, necessita di un particolare trattamento di contenimento ed incapsulazione.

La realizzazione di celle DSC di larga area, così come per le altre celle organiche, non può avvenire facendo un semplice scaling-up delle dimensioni delle celle di laboratorio. Questo è dovuto alla resistenza dello strato di ossido trasparente conduttivo che per le DSC è tipicamente FTO (F:SnO_2), mentre per le altre celle organiche è tipicamente ITO (Indium Tin Oxide). Un semplice calcolo ci permette di capire il fondamentale limite imposto dalla resistenza di questo strato. Al fine di mantenere una trasparenza maggiore del 90% la resistenza superficiale del TCO è dell'ordine di $R_{sheet} = 5-10 \text{ ohm/quadrato}$ (la resistenza di un campione di TCO di larghezza e lunghezza uguale

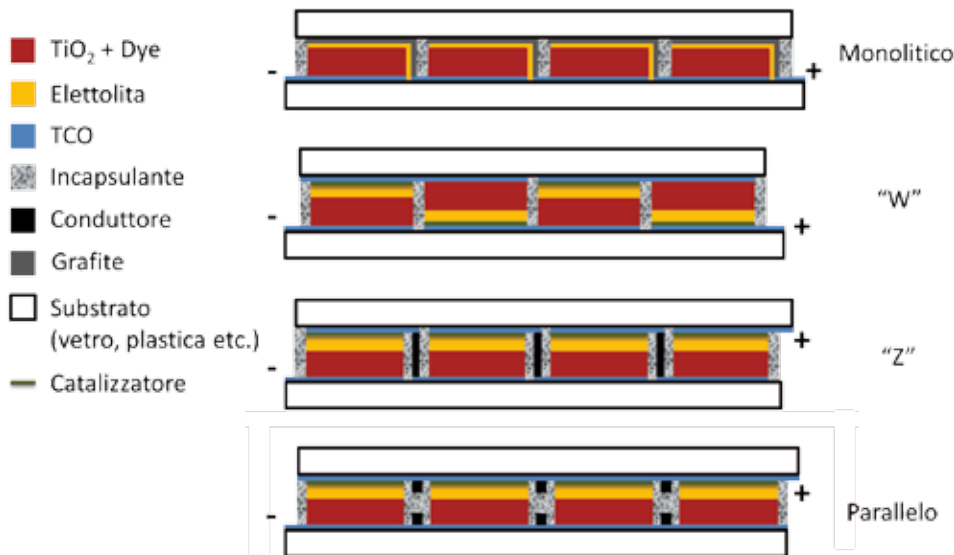


Fig. 7 Diverse topologie di connessione tra celle DSC per la realizzazione di moduli.

che, per la seconda legge di Ohm, ha una resistenza pari a $R_{sheet} = \text{resistività} / \text{spessore}$). La caduta di potenziale indotta dalla resistenza del TCO è $\Delta V = J \times L^2 \times R_{sheet}$, dove L è la larghezza della cella e J la densità di corrente fotogenerata. Considerando una densità di corrente tipica delle celle DSC di circa $J = 15 \text{ mA/cm}^2$ abbiamo che la caduta di tensione è di poche decine di millivolt nelle celle da laboratorio dove $L < 1 \text{ cm}$, mentre diventa confrontabile con la tensione di circuito aperto per larghezze di cella di qualche centimetro. Dunque, lo scaling dell'area della cella induce una forte riduzione del fill factor e di conseguenza dell'efficienza della cella. Per ovviare a questo inconveniente si realizzano celle con un rapporto larghezza/lunghezza opportuno, in cui la larghezza (distanza tra i due contatti per la raccolta della corrente) è di circa un centimetro, mentre la lunghezza può essere di decine di centimetri.

Le celle così realizzate vanno opportunamente connesse tra di loro nello stesso processo produttivo al fine di fabbricare il modulo fotovoltaico. La connessione, che può essere esterna o integrata, viene effettuata collegando le celle in parallelo, per ottenere correnti più elevate, o in serie, per ottenere tensioni di uscita più elevate. Nel caso di connessione integrata, le celle del modulo sono realizzate contemporaneamente e

collegate tra di loro attraverso diverse possibili strategie. Le più comuni sono mostrate in *fig. 7*. Il modulo monolitico è tipicamente utilizzato anche nelle altre tecnologie a film sottile mentre gli schemi "Z" e "W" sono specifici per le DSC. La connessione tipo Parallelo è quella tipica delle celle in silicio, anche se, come già accennato, la presenza di un elettrolita corrosivo induce l'utilizzo di uno strato di incapsulamento, o *sealing primario*, tra elettrolita e griglia di raccolta. L'incapsulamento, comunque presente in tutti gli schemi di connessione, è uno dei problemi più critici nella realizzazione dei moduli DSC in quanto il perfetto isolamento dell'elettrolita dalle altre celle e dai contatti metallici è direttamente correlato al tempo di vita del modulo stesso. I materiali più comuni per l'incapsulante sono le resine termoplastiche come Surlyn and Bynel della DuPont o le fritte di vetro (glass-frit). Un esempio di modulo DSC con connessioni di tipo "Z" è mostrato in *fig. 8*.

I moduli realizzati con una delle tecnologie descritte vengono poi collegati in serie e in parallelo, assieme ad eventuali opportuni diodi di by-pass, per formare il pannello DSC. In *fig. 9* è mostrato un pannello DSC realizzato con 20 moduli DSC ciascuno di area $10 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$.

Una delle caratteristiche peculiari

della tecnologia DSC è la risposta, in termini di produzione energetica, alle diverse condizioni di irraggiamento. È noto infatti che le DSC si comportano bene in condizioni di scarsa intensità luminosa e in presenza di illuminazione diffusa [16, 17]. Per questo motivo molte società, tra cui Sony e Sharp, ipotizzano un prevalente utilizzo "indoor" di questa tecnologia. Nelle DSC l'energia elettrica prodotta non aumenta linearmente con l'intensità della luce [18]. L'efficienza ha un massimo ad una intensità di irraggiamento di circa 200 W/m^2 , pari ad 1/5 dell'intensità della radiazione solare di riferimento (1 sole), per poi decrescere con l'aumento dell'intensità della radiazione. Una delle cause di questo comportamento è la limitazione nel trasporto di massa degli ioni all'interno dell'elettrolita.

Queste considerazioni suggeriscono che per le DSC, il metodo tradizionale di valutazione della potenza nominale di un modulo basato sul concetto "Watt-picco" (Wp) può portare a una sottostima delle potenziali capacità di produrre energia. Mentre la potenza elettrica per moduli di silicio cristallino standard è comunemente valutata ad una intensità di radiazione di 1 sole e in particolari condizioni di irraggiamento (spettro AM1.5), questa condizione di illuminazione non è quella più frequente per un pannello solare che lavora in condizioni reali all'aperto. Se



Fig. 8 Modulo DSC formato da 7 celle collegate in serie secondo lo schema di connessione "Z" (CHOSE).



Fig. 9 Pannello DSC formato da 4 stringhe poste in parallelo. Ogni stringa è formata da 5 moduli di tipo "Z" connessi in serie (CHOSE).

consideriamo l'energia prodotta in un anno da moduli DSC e da moduli in silicio cristallino, a parità di potenza di picco installata, si trova che la tecnologia DSC produce in un anno un'energia maggiore di circa il 10%–15% rispetto a quella prodotta dal silicio cristallino, come mostrato in fig. 10 [16].

Per quanto riguarda la stabilità della tecnologia DSC, sulla base di fattori di accelerazione standard si osserva che le DSC hanno un tempo di vita medio di 44 anni in condizioni di irraggiamento tipico dell'Europa centrale e 26 anni per l'Europa meridionale [19]. Sebbene queste prove devono ancora essere trasferite ai moduli, i dati ottenuti sono molto promettenti e fanno immaginare che l'uso commerciale di questa tecnologia possa presto divenire realtà.

2.2 Industrializzazione della tecnologia DSC

Varie società hanno iniziato un percorso di industrializzazione della tecnologia DSC. La Sony ha sviluppato un modulo con connessione "Z" di circa 18 cm² di efficienza pari all'8,2%, mentre la Sharp ha sviluppato un

modulo "W" con efficienza dell'8,2% su un'area di 26,47 cm². Il record appartiene all'Università di Tokio, dove il team del Prof. Arakawa ha realizzato moduli paralleli di efficienza pari al 9,5% su dimensioni di 84,8 cm². Andando su dimensioni maggiori troviamo la società Israeliana 3G Solar che ha sviluppato una cella con connessioni parallele di 225 cm² e con efficienza del 5,2%, l'istituto Fraunhofer di Freiburg (Germania) con moduli di 30 × 30 cm² con efficienze del 5% e la società Fujikura che ha sviluppato un modulo serie/parallelo di 30 × 33 cm² con efficienza del 6,2%. In particolare la Fujikura ha recentemente annunciato che il suo modulo ha passato tutti i test previsti per la certificazione.

Per quanto riguarda lo sviluppo di linee di produzione, recentemente la Dyesol ha annunciato il primo prodotto della linea prototipale che sta sviluppando assieme a Corus (UK) per la fabbricazione di moduli DSC su substrato di acciaio per applicazioni di copertura industriale, mentre la G24i, società inglese con stabilimento a Cardiff, ha sviluppato una linea di

produzione di tipo roll-to-roll e sta introducendo sul mercato i primi prodotti di dimensioni ridotta.

In Italia, il consorzio Dyepower nasce per industrializzare il processo di fabbricazione dei moduli DSC per applicazioni in facciate continue di vetro, attività che rientra nell'ambito dell'integrazione architettonica del fotovoltaico (BIPV). Le caratteristiche di semitrasparenza, controllo dei colori e adattamento architettonico, rendono le celle e moduli DSC ideali per l'utilizzo nelle facciate di vetro.

3 Celle fotovoltaiche polimeriche

La struttura base di queste celle, mostrata in fig. 11, è costituita da un sandwich in cui lo strato attivo è posto tra un substrato trasparente, rigido o flessibile, su cui è depositato uno strato di ossido conduttivo trasparente e da una metallizzazione che funge da controlettrodo.

Il principio di funzionamento del dispositivo si può dividere nei

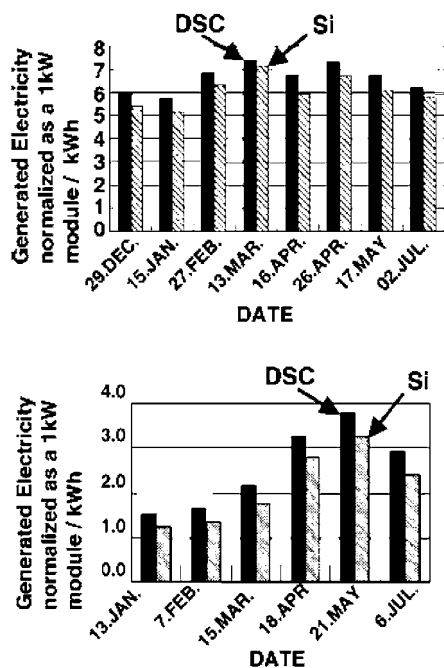


Fig. 10 Confronto delle prestazioni tra moduli DSC e silicio cristallino: (sopra) giornata di sole, (sotto) giornata nuvolosa; i moduli hanno la stessa potenza elettrica di picco nominale. Tratto da [16].



Fig. 11 Schema di cella solare organica di tipo polimerico.

seguenti processi fondamentali:

1) fotoeccitazione di una coppia elettrone-lacuna, 2) separazione di carica, 3) trasporto di carica, 4) raccolta delle cariche ai contatti.

Nel caso dei materiali organici la fotoeccitazione, diversamente da quanto avviene nei semiconduttori inorganici in condizioni operative reali, non porta alla separazione diretta tra elettrone e lacuna, ma alla creazione di un eccitone, cioè una coppia elettrone-lacuna legati tra di loro. Poiché l'energia del legame dell'eccitone è dell'ordine di centinaia di meV, molto maggiore dell'energia termica, a temperatura ambiente ed in un materiale omogeneo, solo una piccola frazione di coppie si dissocia rendendo il processo fotovoltaico inefficiente. Al fine di agevolare la dissociazione dell'eccitone prima che avvenga la ricombinazione dell'elettrone con la lacuna, è necessario introdurre una superficie di separazione attraverso, ad esempio, una giunzione tra materiali diversi. Questo è realizzabile utilizzando un doppio strato formato da un materiale donore ed un materiale accettore. Utilizzando questo

doppio strato è possibile separare gli eccitoni utilizzando la differenza di affinità elettronica e di potenziale di ionizzazione dei materiali che compongono i due strati. Tipicamente il materiale donore è quello in cui si verifica il processo di assorbimento ed è quello attraverso il quale avviene il trasporto di lacune, mentre il materiale accettore è quello in cui vengono iniettati e trasportati gli elettroni una volta dissociato l'eccitone.

Il fattore limitante nelle celle a doppio strato è rappresentato dallo spessore del materiale attivo. Per avere un assorbimento significativo della radiazione luminosa è necessario che lo spessore del materiale sia dell'ordine di grandezza della lunghezza di assorbimento (circa 100 nm). Tuttavia, la tipica lunghezza di diffusione dell'eccitone è dell'ordine 10 nm per cui, una volta creati, la maggior parte degli eccitoni non riescono a raggiungere l'interfaccia di separazione tra i due materiali e, di conseguenza, non vengono dissociati. Un'efficace soluzione al problema della diffusione/dissociazione dell'eccitone è stata

trovata a metà degli anni novanta grazie all'introduzione del concetto di bulk-heterojunction (BHJ) [3, 4].

Nella BHJ, il donore e l'accettore sono mescolati insieme formando così una forte compenetrazione tra i due materiali ed una maggiore superficie di separazione che non sarà più planare, ma distribuita nello spazio (vedi fig. 12).

In questo caso, poiché le dimensioni tipiche della miscela sono simili alla lunghezza di diffusione eccitonica, i processi di ricombinazione vengono notevolmente ridotti, fin quasi ad ottenere per ogni eccitone generato una dissociazione all'interfaccia.

Una cella polimerica BHJ ha la tipica struttura a "sandwich" di fig. 11. Il substrato trasparente e di solito in vetro oppure in plastica, tipo PET (Poly Ethylene Terephthalate) per le applicazioni flessibili. Questo strato, attraverso il quale filtra la luce solare, deve essere il più possibile trasparente e sottile, onde evitare diffrazioni e riflessioni. Sul substrato è presente uno strato di ossido conduttivo trasparente; nelle bulk-heterojunction di solito viene usato l'ITO il quale svolge

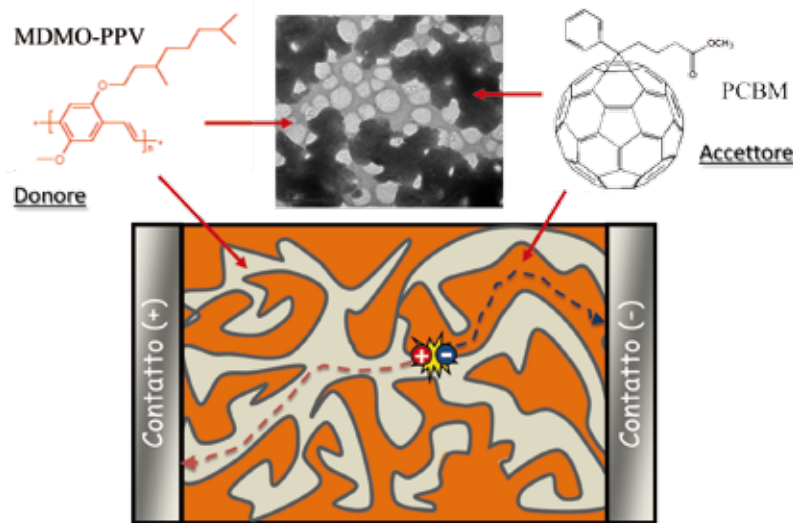


Fig. 12 Principio di funzionamento di una cella solare polimerica di tipo bulk-heterojunction.

il ruolo di anodo (+) di raccolta per le cariche positive. Sull'anodo è in genere depositato uno strato che facilita il trasporto delle lacune (HTL-Hole Transporting Layer). Si utilizza il PEDOT-PSS (PolyEthylene Dioxythiophene-Polystyrenesulfonate), un polimero conduttore trasparente, che svolge la funzione sia di planarizzazione dello strato di TCO, consentendo di conseguenza una deposizione più uniforme dello strato attivo, sia di interfaccia per il trasferimento di lacune dallo strato attivo all'anodo. Questo materiale evita inoltre l'ossidazione del polimero fotoattivo, che altrimenti starebbe in diretto contatto con l'elettrodo. Per quanto riguarda lo strato attivo, diverse miscele polimeri/fullereni sono state sperimentate e quella con P3HT (il poly(3-hexylthiophene)) e PCBM (1-(3-methoxy-carbonyl) propyl-1-phenyl [6,6] C61) risulta avere le migliori prestazioni in termini di facilità di lavorazione, efficienza e durata, producendo efficienze su piccola area tra il 5% ed il 7% [20, 21]. Il catodo per la raccolta di elettroni è tipicamente metallico e costituito da materiali

con adeguata funzione lavoro quali alluminio (Al), o calcio (Ca), fosforo di litio (LiF) e argento.

Sono diversi i fattori che consentono l'ottimizzazione delle caratteristiche di questi dispositivi. Per quanto riguarda il materiale attivo, l'attenzione è incentrata sull'allargamento dello spettro di assorbimento e sulla sintesi di materiali in grado di auto-organizzarsi in modo tale da garantire un aumento del grado di ordine e quindi di facilitare il trasporto di carica. A parità di materiali utilizzati poi, l'interfaccia tra accettore e donore è fortemente influenzata dalla scelta del solvente, così come dalla temperatura del substrato nel momento della deposizione, da eventuali condizioni di saturazione in cui viene depositato il film e dai processi post trattamento in temperatura (annealing). L'ottimizzazione di questi parametri contribuisce a migliorare la compenetrazione tra il materiale accettore e quello donore. Il trattamento in temperatura successivo alla realizzazione del film favorisce anche una migliore adesione tra il contatto metallico ed il layer attivo,

portando ad un miglioramento dell'efficienza dei contatti. Utilizzando le ottimizzazioni descritte e opportuni materiali, la società Solarmer ha certificato nel 2010 un record di efficienza, su celle di piccola area, di 8,13%.

A questo approccio di ottimizzazione chimico-fisica si affianca l'ingegnerizzazione del dispositivo che trova, nell'utilizzo di celle tandem, una possibile soluzione per aumentare lo spettro di assorbimento della cella. Queste celle sono realizzate attraverso la connessione in serie di due sottocelle con spettri di assorbimento complementari. Entrambe le celle, se considerate separatamente, avranno la propria fotocorrente, indotta dalla radiazione incidente, e la propria tensione di circuito aperto, caratteristica dei materiali utilizzati. Una volta realizzata la cella tandem, la tensione di circuito aperto sarà pari alla somma tra le due tensioni di circuito aperto, mentre la fotocorrente sarà data dal valore minore della corrente che scorre in ogni cella se considerata singolarmente. Questo tipo di cella

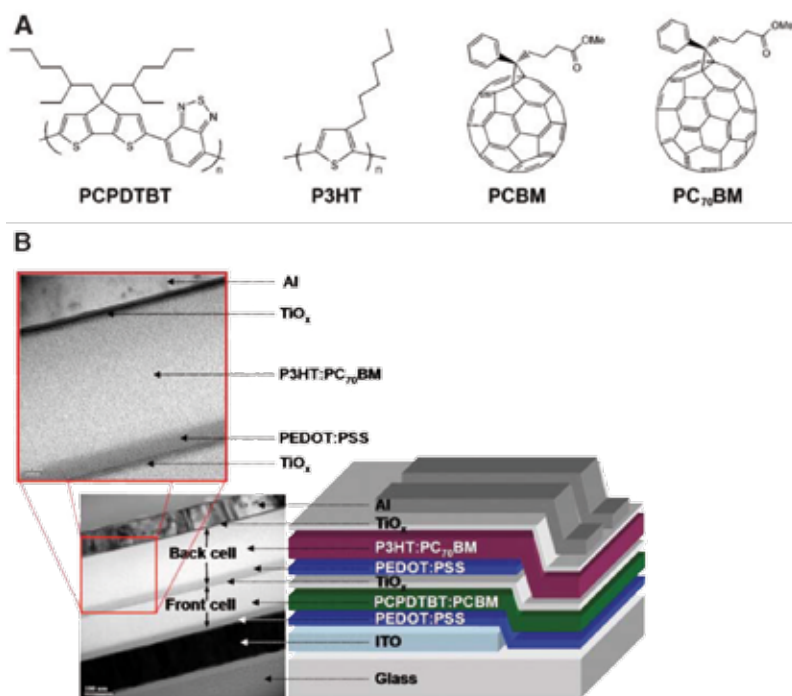


Fig. 13 Cella solare polimerica di tipo tandem e struttura molecolare dei composti organici utilizzati. Tratto da [20].



Fig. 14 Moduli e pannelli fotovoltaici polimerici realizzati da Konarka. Tratto da [23].

solare polimerica ha raggiunto un valore di efficienza del 6,5% con la struttura mostrata nella fig. 13 [20], in cui l'anodo è rappresentato da un substrato di vetro coperto da ITO, il primo strato attivo è costituito da una BHJ di PCPDTBT-PC₆₀BM, lo strato di ricombinazione è in TiO_x coperto da PEDOT:PSS, la seconda cella è costituita da P3HT:PC₇₀M. Il catodo è realizzato da un bilayer di TiO_x e alluminio.

Calcoli teorici mostrano che con celle tandem è possibile raggiungere efficienze dell'ordine del 15% a fronte di un'opportuna ingegnerizzazione delle proprietà elettroniche ed optoelettroniche dei materiali.

Anche se l'aumento dell'efficienza rappresenta un passo importante nella direzione dell'industrializzazione, la scommessa fondamentale per questa tecnologia è legata ai tempi di vita, alla stabilità dei dispositivi ed alla capacità di scalare i processi di fabbricazione su larga area.

L'incapsulamento rappresenta una delle criticità maggiori. Usando come barriera all'ossigeno ed all'umidità il vetro è stata dimostrata

una diminuzione del 10 % delle caratteristiche iniziali della cella dopo 1500 h di illuminazione continuata equivalenti a circa 1,5 anni di esposizione in condizioni reali. Questa soluzione, per quanto efficace, fa venire tuttavia meno la caratteristica fondamentale delle celle polimeriche ovvero la flessibilità. Utilizzando opportuni substrati multistrato, dotati di barriere all'umidità e all'ossigeno, è possibile incapsulare efficacemente anche le celle polimeriche flessibili. L'utilizzo di queste metodologie di isolamento permette alle celle polimeriche di sopravvivere in condizione di esposizioni outdoor per oltre un anno, senza perdita di efficienza [22].

Passare dalla cella al modulo, attraverso l'opportuna connessione serie/parallelo delle celle, è l'aspetto fondamentale affinché questa tecnologia venga trasferita dai laboratori di ricerca alla produzione industriale. Ad oggi, le migliori efficienze certificate per moduli polimerici sono state dell'1,1% su un'area totale di 233 cm² e del 2,4% su un'area attiva di 108 cm². La società

Konarka, che opera già da diverso tempo nell'ambito del fotovoltaico organico di tipo polimerico, ha presentato nel corso del 2009 il primo pannello fotovoltaico polimerico disponibile sul mercato chiamato "Power Plastic" (fig. 14). Anche se l'efficienza è ancora limitata, attorno al 2%, è stata dimostrata la capacità di produrre industrialmente questi pannelli. Questo rappresenta un notevole passo in avanti verso una reale diffusione del fotovoltaico organico.

4 Celle solari organiche di tipo "small molecule"

Le celle solari organiche realizzate con molecole di piccolo peso molecolare (small molecule) hanno attratto l'attenzione fin da quando, nel 1986, Tang riuscì ad ottenere un'efficienza dello 0,95%, ben superiore ai risultati ottenuti fino ad allora [24]. La novità principale introdotta da Tang, che ha portato ad un incremento drammatico dell'efficienza, è stata l'introduzione

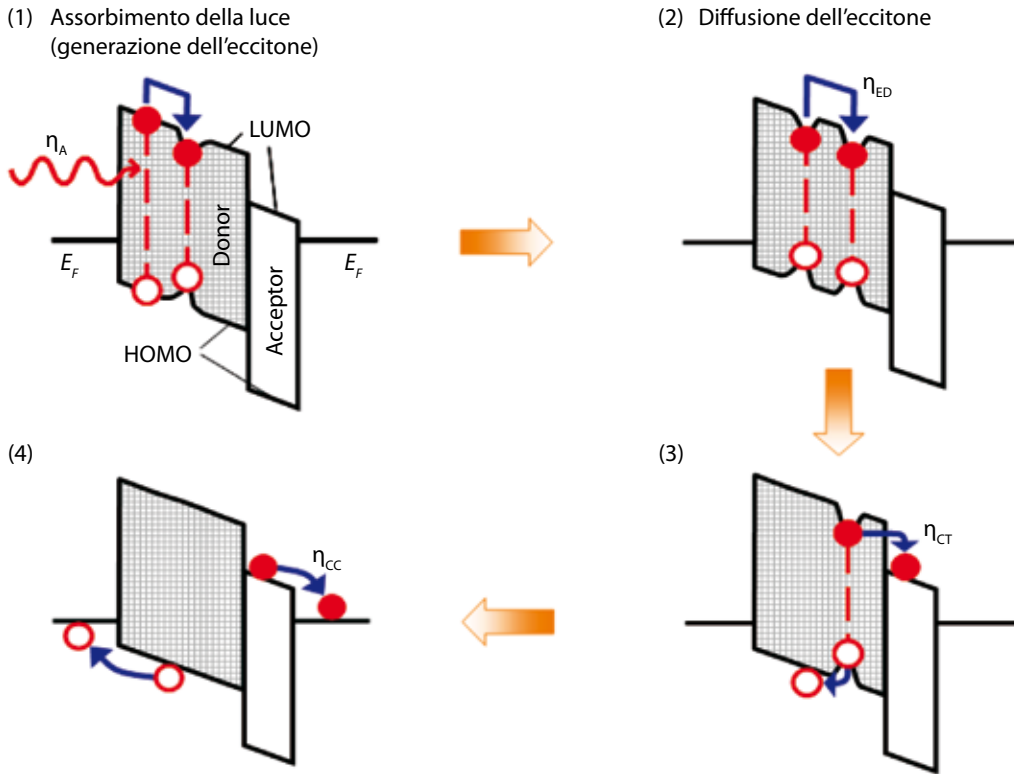


Fig. 15 Diagramma dei livelli energetici, per l'“Highest Occupied Molecular Orbital” (HOMO) e per l'“Lowest Unoccupied Molecular Orbital” (LUMO), nel doppio strato donore / accettore (DA) di una cella solare organica di tipo “small molecule” durante il processo di assorbimento e generazione di fotoni e generazione dell'eccitone, (2) diffusione dell'eccitone alla giunzione DA, (3) dissociazione dell'eccitone e (4) trasporto della carica attraverso gli strati DA e raccolta agli elettrodi. Nella figura, η_A , η_{ED} , η_{CT} , η_{CC} rappresentano rispettivamente le efficienze di assorbimento, di diffusione dell'eccitone, di trasferimento della carica all'interfaccia e di collezione. Tratto da [25].

di un doppio strato composto da una eterogiunzione donore / accettore (DA), come già discusso nel caso delle celle polimeriche. Su un substrato di vetro rivestito di ITO viene depositato, per evaporazione, un sottile strato (30 nm) di ftalocianina di rame, CuPc. La CuPc, che ha un carattere donore, è il principale materiale assorbente con alti coefficienti di assorbimento nel visibile ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$) e con buone mobilità per il trasporto di carica ($\mu \approx 0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Un secondo strato, l'accettore, un derivato del perilene tetracarbossilico anch'esso spesso qualche decina di nanometri, è depositato sopra lo strato di CuPc. La cella è completata con un elettrodo superiore in Ag evaporato. L'interfaccia DA permette un'efficiente dissociazione di eccitoni rispetto a quella possibile con un unico strato organico. In fig. 15 sono mostrati schematicamente i processi coinvolti nella generazione di fotocorrente in una cella organica ad eterogiunzione DA.

La fabbricazione di queste celle solari organiche può essere realizzata utilizzando diverse tecniche di

deposizione sotto vuoto tra cui la deposizione a fascio molecolare organico (OMBD), l'evaporazione termica (TEV), e la deposizione in fase vapore (OVPD) [26, 27]. Questi processi sono privi di solventi e quindi permettono una facile fabbricazione di dispositivi multistrato, cosa critica nelle celle polimeriche dove la deposizione di uno strato deve avvenire utilizzando un solvente che non solubilizza lo strato sottostante.

La ftalocianina di rame (CuPc) ed i suoi derivati rimangono i materiali donori preferenziali in quanto hanno un alto coefficiente di assorbimento, anche se con uno spettro non molto ampio, e sufficiente mobilità di carica per le lacune. Come materiale accettore, il fullerene, C_{60} , è diventato la scelta di riferimento a causa dell'affinità elettronica relativamente alta, della grande lunghezza di diffusione eccitonica e delle buone proprietà di trasporto degli elettroni. Un terzo strato di blocco degli eccitoni (EBL) è di solito inserito tra lo strato accettore ed il catodo. L'EBL svolge diversi

ruoli, il più importante dei quali è quello di prevenire i danni agli strati attivi durante la deposizione del catodo. Questo permette la riduzione della ricombinazione degli eccitoni all'interfaccia accettore / catodo ed evita anche la formazione di difetti all'interno degli strati organici che possono portare ad una elevata resistenza tra l'elettrodo ed il C_{60} [27]. La batocuproina (BCP) funziona particolarmente bene come EBL e migliora drasticamente il trasporto di elettroni verso l'elettrodo di Al [28].

Un dispositivo ad alta efficienza sviluppato da Xue *et al.* alla Princeton University è mostrato, insieme con i suoi diagrammi energetici, in fig. 16 [29]. Nella fabbricazione di questa cella solare è stata utilizzata anche l'eterogiunzione diffusa di tipo bulk-heterojunction, di concezione simile a quella polimerica, per aumentare la frazione di eccitoni fotogenerati che vengono dissociati. In dispositivi basati su molecole a basso peso molecolare, il donore e l'accettore sono co-evaporati per

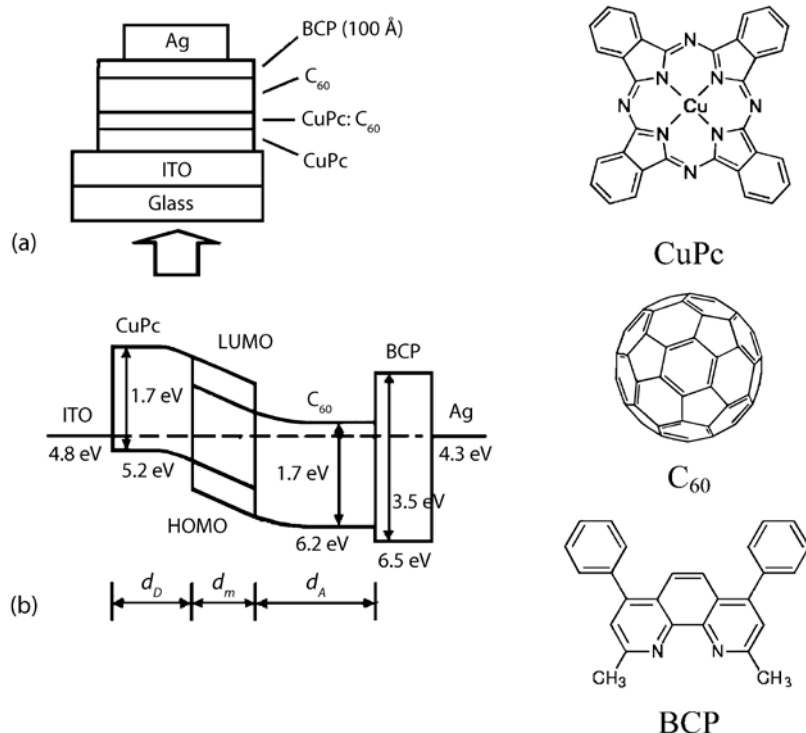


Fig. 16 (a) struttura schematica di una cella fotovoltaica organica ad eterogiunzione ibrida planare-bulk-heterojunction (PM-HJ) che impiega le molecole donore CuPc, e l'accettore C_{60} . Come anodo è stato utilizzato ossido di indio e stagno, ITO, e batocuproina (BCP) come strato di blocco per gli eccitoni. La freccia indica la direzione della luce incidente. (b) Diagramma dei livelli energetici della cella ibrida PM-HJ in presenza di luce. Gli spessori degli strati donore, misto, ed accettore per le celle più efficienti sono rispettivamente $d_D = 15$ nm, $d_m = 10$ nm e $d_A = 35$ nm. Tratto da [29].

formare una rete compenetrante che forma un'interfaccia DA spazialmente distribuita nella maggior parte del film. In questo modo gli eccitoni possono raggiungere l'interfaccia e dissociarsi prima di ricombinarsi. Nell'esempio di fig. 16, questo strato misto è posto tra gli strati CuPc e C_{60} ciascuno dei quali ha uno spessore pari alla lunghezza di diffusione eccitonica. Con questa struttura è stata raggiunta un'efficienza di conversione del 5%.

Le tecnologie di ingegnerizzazione del dispositivo fotovoltaico discusse nelle sezioni precedenti possono essere applicate anche al campo delle celle solari organiche di tipo small molecule. In particolare, la struttura tandem può essere facilmente realizzata considerando il fatto che vengono utilizzati processi di evaporazione. La strategia tandem rappresenta anche una possibile soluzione per i dispositivi in cui la riduzione dello spessore dello strato attivo, necessaria per avere un lunghezza di diffusione degli eccitoni confrontabile con lo spessore dello strato attivo, ne diminuisce la capacità

di assorbire la luce incidente [30]. Attraverso le celle tandem è possibile raggiungere i record di efficienza per questo tipo di celle organiche che ad oggi sono dell'ordine del 7,7%, come riportato recentemente dalla società Heliatek. Per quanto riguarda i tempi di vita di queste celle c'è da dire che i pochi studi effettuati mostrano un degrado tra il 3% e il 6% dopo 1400 h [31] e 6100 h [32], rispettivamente.

L'industrializzazione delle celle solari organiche di tipo small molecule non è ancora stata affrontata in maniera sistematica. Questo è principalmente dovuto alla limitata efficienza che questi dispositivi hanno dimostrato negli scorsi anni rispetto alle celle DSC e polimeriche. I recenti annunci di celle con efficienza paragonabile a quella delle celle polimeriche ha sicuramente avuto l'effetto di attirare l'attenzione industriale. C'è da dire che, a differenza delle tecnologie DSC e polimeriche, il fotovoltaico organico di tipo small molecule può svilupparsi utilizzando le procedure di industrializzazione simili a quelle degli OLED e dei display basati su

OLED. Dunque, è possibile immaginare che questo tipo di fotovoltaico, che ha avuto uno sviluppo fino ad ora più limitato, possa essere industrializzato più velocemente.

5. Conclusioni

Come si è visto in questo articolo, la tecnologia fotovoltaica organica, sia di tipo completamente organico che ibrida organico/inorganico, ha avuto negli ultimi anni un'impressionante sviluppo, non solo di base ma anche di tipo pre-industriale. Molti delle problematiche iniziali, come la bassa efficienza, stabilità e durata nel tempo, hanno visto dei miglioramenti molto significativi, facendo sì che alcuni prodotti di nicchia sono già commercialmente disponibili e molti altri sono in via di sviluppo. Il fotovoltaico organico, così come tutte le tecnologie basate sui semiconduttori organici, rappresenta anche un interessante esempio di problema multidisciplinare dove

chimici, fisici ed ingegneri sono chiamati ad una azione congiunta per affrontare e risolvere i vari problemi che si presentano e per ottimizzare i dispositivi. È proprio questo aspetto multidisciplinare che rende lo studio e la ricerca in quest'ambito affascinante.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano la Regione Lazio, il Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca e l'Università di Roma "Tor Vergata" per il supporto finanziario. Un particolare ringraziamento va a tutti i dottorandi e post-doc di CHOSE.

Bibliografia

- [1] *Renewable Energy Road Map, "Renewable energies in the 21st century: Building a more sustainable future"*. Communication from the commission to the council and the European Parliament, 10 January 2007.
- [2] EPIA Roadmap, June 2004, http://www.epia.org/fileadmin/EPIA_docs/publications/epia/EPIARoadmap.PDF
- [3] J. Halls, C. Walsh, N. Greenham, E. Marseglia, R. Friend, S. Moratti, A. Holmes, *Nature*, 376 (1995) 498.
- [4] G. Yu, J. Gao, J. Hummelen, F. Wudl, A. Heeger, *Science*, 270 (1995) 1789.
- [5] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353 (1991) 737.
- [6] W. Huynh, J. Dittmer, A. Alivisatos, *Science*, 295 (2002) 2425.
- [7] M. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 6382.
- [8] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coordination Chem. Rev.*, 177 (1998) 347.
- [9] M. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 16835.
- [10] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J. Moser, R. Humphry-Baker, S. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 4146.
- [11] G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, P. Wang, *Chem. Commun.*, 16 (2009) 2198.
- [12] S. Sapp, C. Elliott, C. Contado, S. Caramori, C. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 11215.
- [13] M. Liberatore, L. Burtone, T. Brown, A. Reale, A. Di Carlo, F. Decker, S. Caramori, C. Bignozzi, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 173113.
- [14] M. Wang, N. Chamberland, L. Breau, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin & M. Grätzel, *Nat. Chem.*, 2 (2010) 385.
- [15] A. Di Carlo, A. Reale, T. Brown, M. Cecchetti, F. Giordano, G. Roma, M. Liberatore, V. Miruzzo, V. Conte, in: I. A. Luk'yanchuk, D. Mezzane (Editors), *"Smart Materials for Energy", "Communications and Security"* (Springer) 2008, p. 97.
- [16] T. Toyoda, T. Sano, J. Nakajima, S. Doi, S. Fukumoto, A. Ito, T. Tohyama, M. Yoshida, T. Kanagawa, T. Motohiro, *J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry*, 164 (2004) 203.
- [17] N. Kato, Y. Takeda, K. Higuchi, A. Takeichi, E. Sudo, H. Tanaka, T. Motohiro, T. Sano, T. Toyoda, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 93 (2009) 893.
- [18] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 64 (2000) 115.
- [19] H. Desilvestro, *DSC-IC Conference on the Industrialization of DSC technology, Nara, Japan, 2009*.
- [20] J. Y. Kim, K. Lee, N. Coates, D. Moses, T. Nguyen, M. Dante, A. Heeger, *Science*, 317 (2007) 222.
- [21] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, 15 (2005) 1617.
- [22] J. Hauch, P. Schilinsky, S. Choulis, R. Childers, M. Biele, C. Brabec, *Solar energy mat. solar cells*, 92 (2008) 727.
- [23] http://www.konarka.com/media/pdf/konarka_info_sheet_BIPV.pdf
- [24] C. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 48 (1986) 183.
- [25] S. Forrest, *MRS Bull.*, 30 (2005) 28.
- [26] S. Forrest, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 1793.
- [27] B. Rand, J. Genoe, P. Heremans, J. Poortmans, *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, 15 (2007) 659.
- [28] M. Vogel, S. Doka, C. Breyer, M. Lux-Steiner, K. Fostiropoulos, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 163501.
- [29] J. Xue, B. Rand, S. Uchida, S. Forrest, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 124903; *Adv. Mater.*, 17 (2005).
- [30] A. Mayer, S. Scully, B. Hardin, M. Rowell, M. McGehee, *Mater. Today*, 10 (2007) 28.
- [31] R. Franke, B. Maennig, A. Petrich, M. Pfeiffer, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 92 (2008) 732.
- [32] W. Potscavage, S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 253511.

Aldo Di Carlo

Aldo Di Carlo si è laureato in Fisica presso l'Università "Sapienza" di Roma ed ha ottenuto il Dottorato di Ricerca presso il Politecnico di Monaco di Baviera (Germania). Attualmente è Professore Associato presso il Dipartimento di Ingegneria Elettronica dell'Università di Roma Tor Vergata e co-Direttore del Center for Hybrid and Organic Solar Energy (CHOSE). Le sue ricerche vertono principalmente sui dispositivi opto e nano-elettronici, la loro analisi e la loro ottimizzazione. Aldo Di Carlo è coordinatore di diversi progetti europei e nazionali, autore/coautore di più di 200 pubblicazioni scientifiche su riviste internazionali, e di diversi brevetti internazionali.