

Luigi Salamandra
Università degli Studi di Roma Tor Vergata
Damiano Musella
 Ministero dello Sviluppo Economico - Comunicazioni
 Istituto Superiore delle Comunicazioni e delle Tecnologie dell'Informazione

RIVELATORI E CELLE SOLARI POLIMERICHE AD ETEROGIUNZIONE-BULK

**(POLIMER PHOTOVOLTAIC DETECTORS AND POLYMERIC
 BULK-HETEROJUNCTION SOLAR CELLS)**

Sommario: con il presagio dell'esaurirsi delle risorse energetiche ad oggi più utilizzate (idrocarburi in primis), è sempre più impellente l'esigenza di trovare fonti di energia alternative e rinnovabili. Tra queste, una delle più promettenti è lo sfruttamento dell'energia solare tramite celle solari al silicio. Tuttavia, i pannelli fotovoltaici sono, attualmente, troppo dispendiosi, sia in termini di costi energetici di produzione per le aziende, sia come costi di acquisto ed installazione per il cliente finale. L'uso di materiali organici (polimeri e small molecules) con assorbimento ottico nello spettro del visibile permetterebbe la realizzazione di celle solari con processi e materiali low-cost, per un abbattimento dei costi e una maggiore diffusione di installazioni private per la produ-

zione di energia da fonti rinnovabili.

Abstract: with the near depletion of most used energy resources (hydrocarbons in primis), we'll need to find alternative and renewable sources of energy.

Among these, the most promising is the use of solar energy with silicon solar cells.

However, the photovoltaic panels are currently too expensive, both the costs of energy production for the companies, and the costs of purchase and installation for the final customer.

The use of organic materials (polymers and small molecules) with optical absorption in the visible spectrum would facilitate the implementation of solar cells with low-cost processes, for a cut of costs and a wider spread of private settings for

I. Introduzione

In generale, la fotogenerazione elettrica ha due obiettivi: rivelare la presenza di radiazioni luminose (fotorivelatori) e produrre energia da sorgenti luminose (celle solari).

Le possibili applicazioni sono numerose, si va dai fotorivelatori per telecomunicazioni, alle connessioni wireless, ai sensori di immagini e di presenza fino alle celle solari per ottenere energia pulita.

Lo sviluppo dell'ICT (Information and Communication Technology) che richiede sempre nuovi ed economici dispositivi elettronici ed optoelettronici, la necessità di limitare l'utilizzo dei combustibili inquinanti e il rapido esaurimento delle stesse risorse (sfociato poi nella crisi energetica) hanno spinto la ricerca ad investigare su nuove classi di materiali semiconduttori, alternativi al silicio, che permettessero metodi di lavorazione più semplici ed economici.

I semiconduttori organici (polimeri, small molecules) rappresentano una valida alternativa ai semiconduttori inorganici in quanto presentano proprietà elettriche simili al silicio e modificabili per via chimica.

Potendo essere processati in soluzione non richiedono temperature elevate (deposizione a bassa temperatura) e possono essere disposti su substrati flessibili, rendendo meccanicamente flessibili i relativi componenti.

Inoltre, hanno un enorme potenziale di integrazione monolitica: mettendo insieme componenti ottici e non ottici si ottengono sistemi compatti e completi con un unico processo di fabbricazione sullo stesso substrato.

Non solo, sono pure assemblabili ibridamente con i componenti inorganici, in modo da integrare dispositivi organici/inorganici in strutture optoelettroniche complesse, sfruttando la grande flessibilità offerta da questa tecnologia che permette di selezionare i componenti più adatti alla specifica

applicazione.

La ricerca, dapprima focalizzata sulle sorgenti ottiche, come i diodi luminescenti (OLED, Organic Light Emitting Diode) che emettendo luce nel visibile hanno avuto successo soprattutto per la produzione di schermi ad ampio angolo, si è poi orientata anche su altri dispositivi optoelettronici polimerici, fra cui i rivelatori fotoelettrici e le celle fotovoltaiche.

Ciò anche in conseguenza della loro lavorabilità in grandi superfici e degli alti costi del materiale di base dei componenti tradizionali: produrre silicio con grado di purezza elettronico è piuttosto costoso, così come i relativi processi produttivi, tant'è che molte società hanno aumentato fortemente la produzione dei più economici pannelli fotovoltaici in Si amorfo, piuttosto che in Si cristallino, nonostante la più bassa efficienza dei primi (in valori medi: 7% dei primi contro il 12% del policristallino e il 16% del monocristallino).

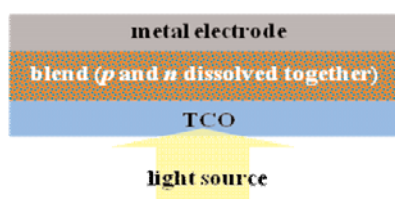
2. Fotorivelatori e celle fotovoltaiche

È noto che i fotorivelatori e le celle fotovoltaiche sono basati sullo stesso principio di funzionamento: la conversione della luce incidente sul dispositivo in corrente elettrica.

In generale, la fotogenerazione elettrica prevede i seguenti step:

- 1) l'assorbimento della luce,
- 2) a creazione degli eccitoni,
- 3) la diffusione degli eccitoni,
- 4) la separazione delle cariche,
- 5) il trasporto delle cariche
- 6) la raccolta delle cariche agli elettrodi.

Nella fabbricazione dei dispositivi tali operazioni devono essere ottimizzate riducendo al minimo sia le perdite (per riflessione e trasmissione) che le ricombinazioni delle cariche. I rivelatori fotovoltaici realizzati con i semiconduttori polimerici hanno



via via migliorato le loro prestazioni in termini di efficienza di conversione, linearità, correnti di buio, rumore, velocità, ecc.

Basti pensare ai progressi conseguiti con l'efficienza quantica esterna (EQE), dapprima intorno all'1%, ottenuta con un singolo strato attivo, penalizzata dalla natura eccitonica dei polimeri, poi migliorata con strutture con doppio strato attivo (accettore e donore, con conseguente estensione della zona attiva e con benefici anche per il trasporto delle cariche) e infine portata ai massimi livelli con un blend layer (unico strato attivo costituito da due materiali semiconduttori, uno di tipo p ed uno di tipo n, mescolati insieme, detto *bulk heterojunction composites*) raggiungendo valori maggiori dell'80% nel range del visibile.

3. Le celle solari polimeriche

Le celle solari al silicio sono essenzialmente delle giunzioni p-n che riescono a convertire la luce solare in energia elettrica.

Il principio di funzionamento è il seguente: il fotone assorbito da un elettrone residente in banda di valenza fa sì che l'elettrone energizzato salti in banda di conduzione; si crea così una coppia elettrone-lacuna, che, in condizioni favorevoli, può separarsi, generando una corrente elettrica.

Sfruttando lo stesso principio, si può realizzare un dispositivo fotovoltaico con polimeri organici (Organic Solar Cell, OSC), grazie alla possibilità di sintetizzare questi materiali con le volute caratteristiche. In particolare, si crea una miscela (blend) dalla combinazione di due diversi materiali organici, di tipo p ed n rispettivamente, per ricreare l'effetto di giunzione del silicio (figura 1).

Dopo la deposizione del film polimerico, si creano tante giunzioni p-n sparse su tutto lo strato depositato, emulando l'effetto "bulk" dei semiconduttori organici (*Bulk-Heterojunction Solar Cell, BHJ-SC*)

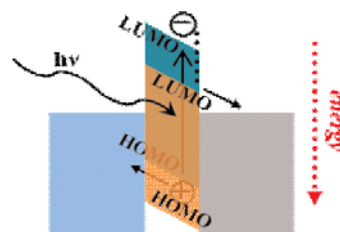


Figura 1 – Schema di funzionamento di una cella solare polimerica ad eterogiunzione-bulk

3.1 Realizzazione delle celle solari

Nel laboratorio di optoelettronica con annessa la camera pulita dell'Istituto Superiore delle comunicazioni si stanno svolgendo attività di ricerca finalizzate alla realizzazione di celle solari organiche (BHJ-SC) ad alte prestazioni.

Per la loro realizzazione vengono scelti dei materiali con spettro di assorbimento conformi e complementari allo spettro di emissione del Sole (AM1.5 [2] è lo standard scelto per lo spettro solare, figura 2), onde ottimizzare l'efficienza dei dispositivi. I materiali organici scelti per la blend sono il *poly(3-hexylthiophene)* (P3HT) e i derivati

dei fullereni [6,6]-*phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester* (PCBM).

Questo composto mostra ottime prestazioni, sia per la buona mobilità delle cariche (lacune ed elettroni), sia per la cross-section degli spettri di assorbimento dei due materiali [1], da cui risulta uno spettro totale della blend che ottimizza al meglio la complementarità con lo spettro solare (a differenza del solo P3HT, che, pur essendo il materiale otticamente attivo, non ha un buon coefficiente di assorbimento al di sotto dei 450 nm, figura 3).

La struttura della cella solare polimerica ad etero giunzione-bulk (figura 4) è così composta:

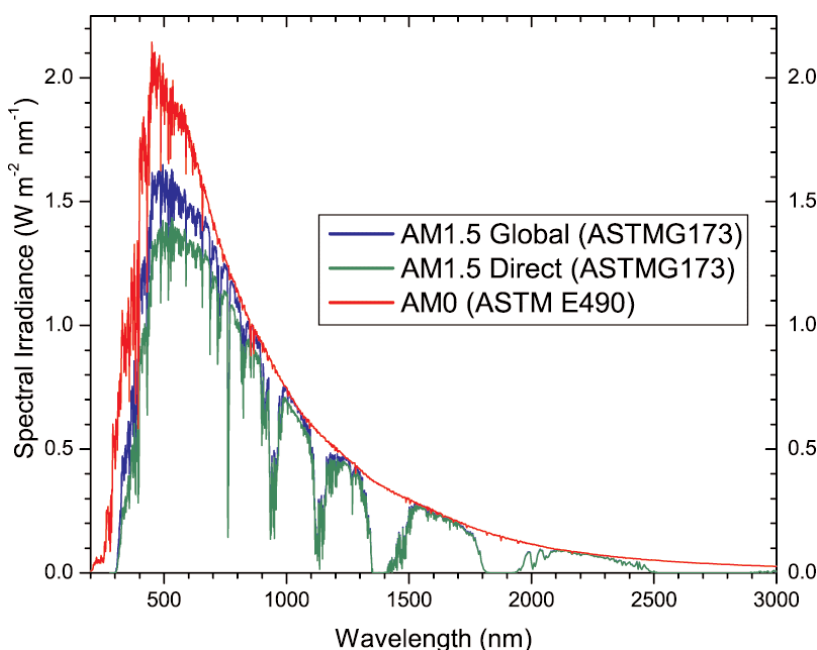


Figura 2 – Spettro di emissione del sole (AM1.5)

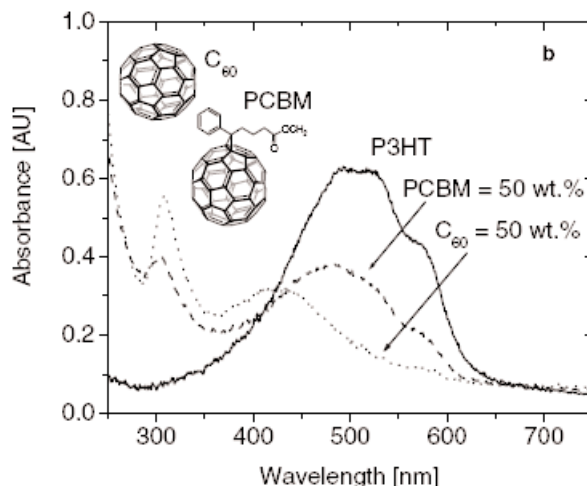


Figura 3 – Comparazione degli spettri di assorbimento del P3HT in soluzione con C₆₀ e PCBM

1. un substrato conduttivo trasparente, consistente di ITO (Indium Thin Oxide) evaporato su vetro;
2. un layer polimerico fatto di *poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate)* (Pedot:PSS), ottimo conduttore di lacune avente lo scopo di migliorare il loro trasporto dal materiale attivo al contatto. Viene depositato tramite spin-coating (figura 5);
3. un layer attivo costituito da P3HT:PCBM. Il rapporto di concentrazione dei due materiali in soluzione gioca un ruolo importante al fine di non alterare lo spettro di assorbimento desiderato. Anche questo layer viene depositato per spin-coating;
4. un contatto metallico di alluminio, realizzato per evaporazione.

3.2 - Caratterizzazione dei dispositivi realizzati

Il polimero attivo da depositare viene preparato sciogliendo i due materiali con un solvente comune.

Il solvente utilizzato può alterare notevolmente le caratteristiche elettriche del dispositivo. Infatti, la velocità di evaporazione, la viscosità del solvente, e l'attitudine di quest'ultimo di sciogliere con più facilità un composto piuttosto che l'altro, mutano la morfologia del film depositato e, di conse-

guenza, la disposizione "statistica" delle giunzioni p-n.

Nella clean room sono state investigate varie possibili scelte di solvente, in particolare: toluene (TL), cloro benzene (CB), diclorobenzene (DCB) e cloroformio (CHL).

I dispositivi ottenuti sono poi stati caratterizzati elettricamente (figura 6).

Le caratteristiche I-V riportate rappresentano il comportamento della cella solare nel 4° quadrante (viene riportato il valore assoluto di densità di corrente).

Durante la misura, le celle sono state sottoposte ad uno spettro solare standard di tipo AM1.5 ($100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$).

Dall'analisi dei grafici risultano evidenti due osservazioni:

- i) il cloroformio mostra i valori più alti in termini di tensione a circuito aperto V_{OC} e di corrente di corto-circuito I_{SC} , che sono i parametri fondamentali per la valutazione di una cella solare in quanto da esse deriva l'efficienza della cella stessa (che risulta il più alto proprio per il CHL);
- ii) tuttavia, nel caso del clorobenzene e del diclorobenzene (in particolare), l'andamento della caratteristica I-V è meno rettilinea, il che indica una maggiore operatività del dispositivo (è più facilmente individuabile un punto di lavoro stabile per la cella in funzio-

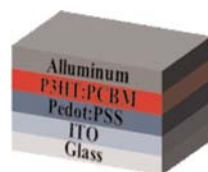


Figura 4 – Struttura della cella solare organica ad eterogiunzione-bulk polimerica (BHJ-SC)

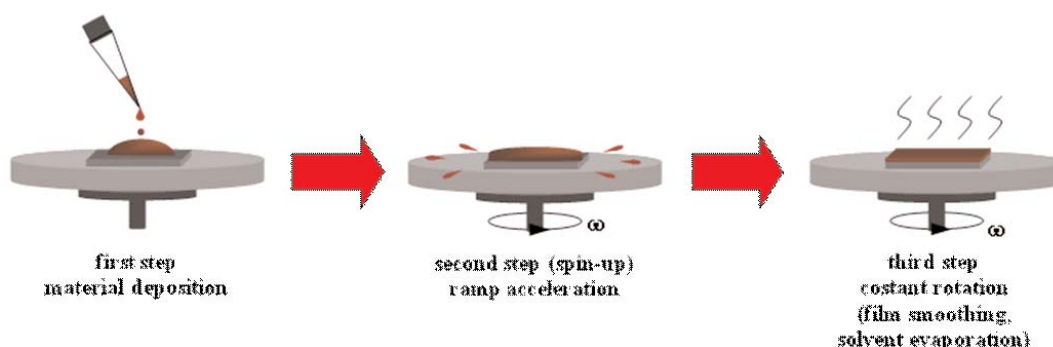


Figura 5 - Spin-coating: tecnica di deposizione dei polimeri

ne).

L'intero processo è stato realizzato in aria, invece che in un ambiente inerte ad atmosfera controllata (azoto o argon).

Ciò ha comportato un rapido deterioramento

delle prestazioni dei dispositivi (e quindi efficienze molto basse).

Per verificare la validità della scelta dei materiali sono state ripetute le misure di assorbimento del film polimerico.

Come si rileva dalla figura 7 lo spettro non si

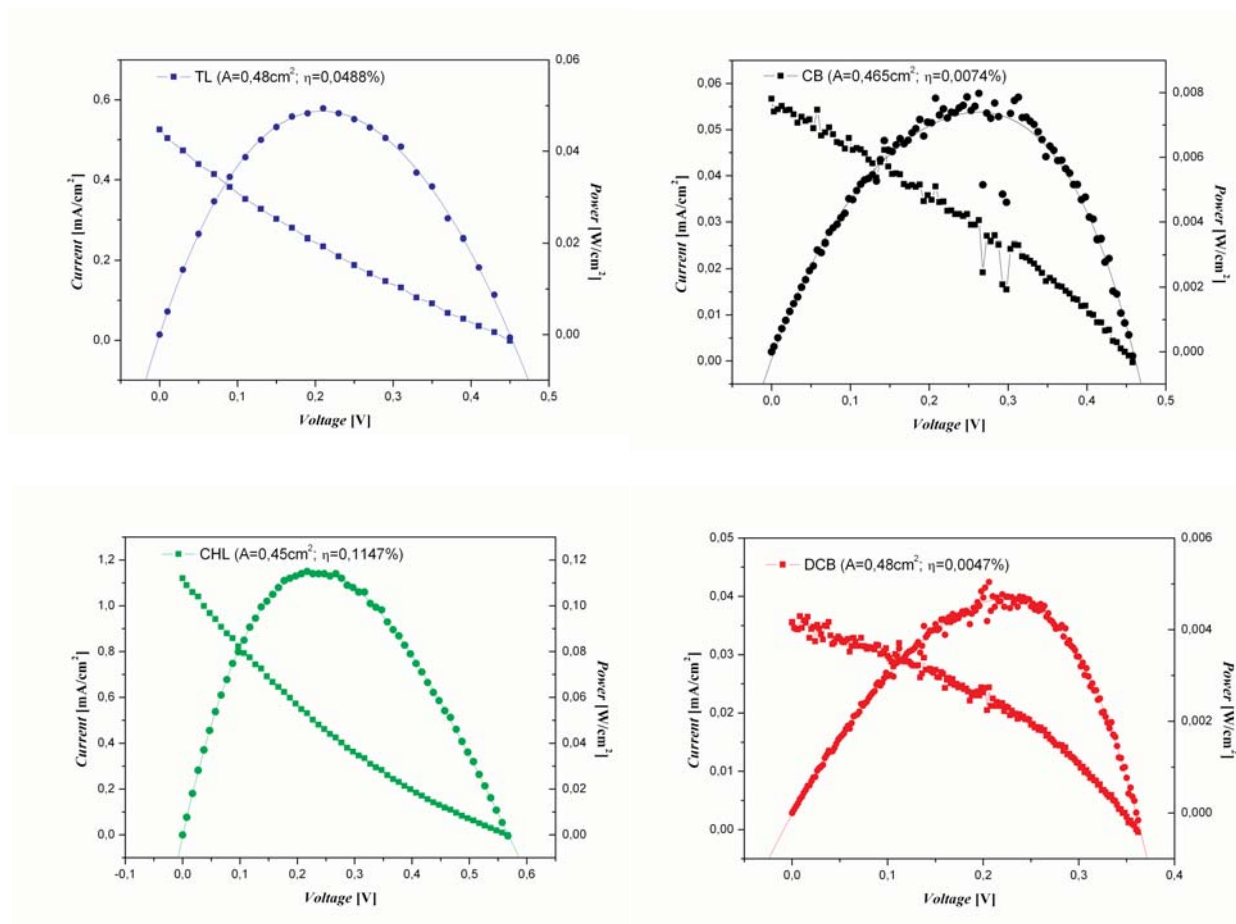


Figura 6 – Caratteristiche I-V (in 4° quadrante) e di potenza delle celle solari al variare del solvente

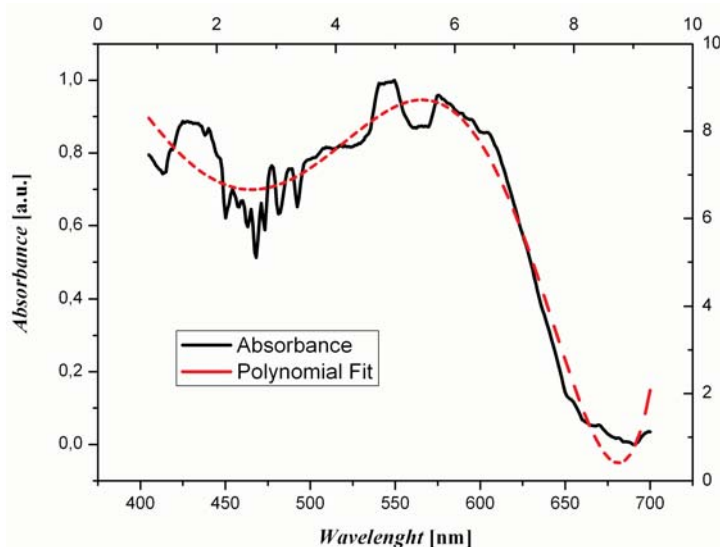


Figura 7 – Spettro di assorbimento del film polimerico P3HT: PCBM depositato per spin-coating

discosta da quelli riportati in letteratura, ciò ad indicare che le scarse prestazioni del dispositivo sono dovute esclusivamente ad un deterioramento del materiale e non ad un cambiamento delle sue caratteristiche ottiche principali.

Conclusioni

Nell'ultimo decennio si stanno affacciando sul mercato nuovi prodotti elettronici di consumo realizzati con materiali semiconduttori organici.

Questi materiali, oltre ad avere alcune caratteristiche del tutto nuove rispetto ai classici semiconduttori inorganici, sono molto interessanti dal punto di vista dei costi di fabbricazione, in quanto possono essere lavorati con tecniche low-cost come spin-coating, nano-imprinting, blade-coating o screen-printing.

Pertanto, l'industria manifatturiera ha a portata di mano l'opportunità di utilizzare una tecnologia in grado di produrre sorgenti e rivelatori di luce, celle fotovoltaiche, transistor, memorie, ecc. con metodi di fabbricazione economici.

È possibile, quindi, pensare alla realizzazione di celle solari fotovoltaiche a basso costo, cosa che renderebbe concreto una larga espansione sul territorio degli impianti fotovoltaici (privati e non) per la produzione di energia elettrica pulita.

Con questo lavoro abbiamo voluto dimostrare come possa essere realizzata una cella solare poli-

merica ad eterogiunzione-bulk per impianti fotovoltaici.

Note

Il lavoro ed i risultati presentati sono stati ottenuti nell'ambito di una collaborazione tra l'ISCTI e l'Università di Roma "Tor Vergata".

Riferimenti

[1] V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li e Y. Yang, "Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene): methanofullerene blend thin films", *Chemical Physics Letter*, vol. 411 (2005), 138.

[2] [http://www.astm.org/cgi-bin/SoftCart.exe/STORE/filtrexx40.cgi?U+mystore+eteh4957+L+G173NOT:\(STATUS:%3cNEAR/1%3e:REPLACED\)+/usr6/htdocs/astm.org/DATABASE.CART/REDLINE_PAGES/G173.html](http://www.astm.org/cgi-bin/SoftCart.exe/STORE/filtrexx40.cgi?U+mystore+eteh4957+L+G173NOT:(STATUS:%3cNEAR/1%3e:REPLACED)+/usr6/htdocs/astm.org/DATABASE.CART/REDLINE_PAGES/G173.html)

[3] P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, C.J. Brabec, "Polymer photovoltaic detectors: progress and recent developments" *Thin Solid Films* 451 – 452 (2004) 105–108.

[4] Luigi Salamandra, Andrea Reale, Damiano Musella "Sistemi ottico-organici per telecomunicazioni" *La Comunicazione*, note recensioni & notizie, numero unico anno 2007, pag. 41.



Ing. Damiano Musella. Nato a Napoli il 19/07/1948. Si è laureato in Ingegneria delle Telecomunicazioni presso l'Università di Roma Tor Vergata ed ha conseguito il Diploma di Scuola Superiore di Specializzazione in Telecomunicazioni presso l'Istituto Superiore delle Comunicazione e delle Tecnologie dell'Informazione (ISCTI). Ha insegnato per tre anni in Istituti Tecnici per periti industriali (ITIS), è membro di alcuni Comitati tecnici UNI-CEI ed ha fatto parte del Working Group 4 WP 2/4 ITU- T (International Telecommunication Union). Attualmente è il responsabile del Laboratorio di Optoelettronica dell'Uff. IV dell'ISCTI e coordina le attività di ricerca, condotte nello stesso laboratorio, relative allo studio, alla realizzazione e alla caratterizzazione di materiali e dispositivi polimerici nell'ambito della Convenzione ISCTI - Università di Roma "Tor Vergata".



Ing. Luigi Salamandra. Nato il 30/12/1981 a Roma. Si è laureato in Ingegneria Elettronica il 03/05/2006 presso l'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", con la tesi dal titolo "Simulazione di FET basati su nanowire di Silicio", conseguendo il massimo dei voti. Da Luglio ad Ottobre 2006 è risultato vincitore della borsa di studio per il progetto "Fotovoltaico Regione Lazio". Da Novembre 2006 è studente borsista del corso di dottorato in "Ingegneria delle Telecomunicazioni e Microelettronica" presso l'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", nell'ambito della convenzione ISCTI - Tor Vergata. La sua attività di ricerca riguarda la realizzazione di fotorivelatori per telecomunicazioni basati su materiali organici.