

Dal Mondo della Tecnologia

La domanda di energia è destinata a crescere fino a raddoppiare nell'arco di pochi decenni e allo stato attuale delle conoscenze e della tecnologia nessuna delle fonti energetiche alternative ha la capacità di sostituire integralmente i combustibili fossili.

L'urgenza di un cambiamento di rotta si fa sempre più pressante, anche perché la crisi che si prospetta è contornata da imponderabili fattori di incertezza: saremo costretti a rallentare il flusso del petrolio perché costerà troppo caro e perché il controllo dei paesi del Medio Oriente, dove è concentrata la gran parte delle riserve strategiche, del Golfo di Guinea e dell'Asia Centrale si farà ancora più precario? Oppure, sotto la spinta dei mutamenti climatici forse innescati dal consumo smodato dei combustibili fossili (la correlazione non è certa ma, nel dubbio, ci si può permettere di rischiare?) dovremo prendere atto che i costi ambientali, sociali, sanitari ed economici saranno diventati insostenibili? E, soprattutto, quanti anni abbiamo ancora a disposizione prima che il costo del ritardo diventi drammatico?

Pertanto occorre compiere già da adesso degli sforzi concreti per risparmiare energia da un lato e per promuovere lo sviluppo di fonti rinnovabili e pulite dall'altro, e questi sforzi non possono che partire dalla ricerca.

La prossima edizione della Europolymer Conference (Gargnano 1-5 giugno 2008, vedi pag.) verte appunto sul contributo che la scienza e la tecnologia delle macromolecole possono dare allo sviluppo di questi settori. In particolare, le tematiche affrontate riguarderanno tre aree: le celle fotovoltaiche organiche, l'idrogeno e le celle a combustibile, i sistemi di accumulo di energia (batterie e supercapacitori).

Comitato di Redazione

LE CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE E POLIMERICHE:

PARTE PRIMA - PRINCIPI E MECCANISMO DI FUNZIONAMENTO

di Riccardo Po¹, Roberto Fusco¹, Laura Meda¹, Francesca Ferrazza²

Introduzione

Fino dagli albori della storia dell'uomo, che con la scoperta del fuoco fu in grado di riscaldarsi, cuocere il cibo, iniziare a forgiare strumenti e farsi guerra l'un l'altro più efficacemente, la sete di energia dell'umanità è andata costantemente crescendo, parallelamente con la crescita degli standard di vita. Il legno da principio, poi il carbone e quindi il petrolio e il gas naturale sono state le fonti usate per spengere questa sete. Con una popolazione mondiale attuale di 6 miliardi di persone e una previsione di 8-10 miliardi per la metà di questo secolo (e con il rapidissimo svi-

luppo economico di paesi popolosi come Cina, India, Brasile), è evidente che occorre porsi seriamente il problema di come l'umanità potrà continuare a soddisfare il proprio fabbisogno energetico in un futuro più o meno lontano. Inoltre, si tenga presente che le fonti fossili, oltre a essere non-rinnovabili, generano quantità di anidride carbonica, che ormai anche gli analisti più ottimisti riconoscono essere una minaccia reale per l'ecosistema planetario. Infine, non è secondario il fatto che le riserve di petrolio e gas naturale sono prevalentemente localizzate in aree del globo politicamente e socialmente turbolente. In

¹ Eni SpA, Divisione R&M - Centro Ricerche di Novara, Istituto Donegani - Via Fauser 4 - 28100 Novara

² Eni SpA, Direzione Strategie e Sviluppo - Piazzale Mattei 1 - 00144 Roma

Tabella 1: Confronto tra fonti energetiche

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

* adattato da rif. 2

base a quelle che sono le attuali conoscenze tecnico-scientifiche, le uniche alternative alle fonti fossili sono l'energia nucleare e le fonti rinnovabili; proprio queste ultime possono, se non risolvere totalmente i problemi citati, quantomeno riuscire a mitigarli in modo significativo.

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, non inquinante e, sulla scala dei nostri tempi, inesauribile. Per produrre 10 TW di energia elettrica dal sole occorrerebbe raccogliere e convertire, col 10% di efficienza, l'energia solare che cade sullo 0,08% dell'intera superficie terrestre. Paesi come il nostro, godono di una posizione geografica privilegiata per lo sfruttamento di questa energia; si consideri comunque che altri Paesi molto più sfavoriti dell'Italia stanno già investendo nell'energia fotovoltaica da lungo tempo, prima tra tutti la Germania (dove si produce l'88% dell'energia solare europea). Qui l'energia fotovoltaica cresce di 140 MW ogni 12 mesi; in Italia la crescita è di appena 4 MW, nonostante da noi il tasso di insolazione sia superiore del 56%. Se si calcola che il consumo medio di una famiglia è di 3000 kWh/anno, con il fotovoltaico si arriverebbe a coprire facilmente tra 1100 (al Nord) e 1600 (al Sud). L'intero fabbisogno energetico italiano sarebbe teoricamente coperto dal destinare l'1,5% del territorio ai pannelli solari, cioè non più di 4-5000 chilometri quadrati, opportunamente individuabili in aree abbandonate o già destinate ad usi industriali, civili o commerciali. Tuttavia la natura intermittente di questa fonte energetica esclude di poter fare affidamento solo su di essa. Il fotovoltaico potrebbe comunque rappresentare un valido contributo, anche se solo parziale, al fabbisogno nazionale; e si consideri poi che la forza di questa energia è nell'utilizzo diffuso: molti punti di generazione distri-

buiti in prossimità dei siti di utilizzo (che al limite possono essere le singole abitazioni civili).

Una tale risorsa andrebbe catturata e trasformata con diverse tecnologie, alcune già disponibili altre in via di studio. La causa della scarsa diffusione del fotovoltaico risiede negli alti costi dei materiali. Sebbene in oltre 50 anni di studi e costanti perfezionamenti si sia riusciti a ridurre in maniera consistente il prezzo delle celle al silicio, il costo al kWh dell'energia prodotta per questa via resta molto elevato (Tab. 1) e quindi questa tecnologia copre di fatto solo una fetta marginale della produzione mondiale.

I materiali organici capaci di generare cariche elettriche (semiconduttori) sono un'alternativa molto più economica rispetto a quelli inorganici tradizionali, dato che possono essere trasformati in manufatto finale ricorrendo a tecnologie a basso costo non applicabili ai semiconduttori inorganici. A partire dai primi esperimenti pionieristici risalenti alla metà del secolo scorso, passando dalla prima cella fotovoltaica organica degna di tale definizione realizzata da Tang circa 20 anni fa, le efficienze delle celle fotovoltaiche organiche hanno oggi raggiunto la soglia minima per lo sfruttamento su larga scala (5%) con un progresso che ha ormai assunto un andamento esponenziale a partire dagli ultimi 5-6 anni. Il funzionamento delle celle organiche presenta strette analogie con quello delle celle inorganiche, ma anche vari elementi di distinzione importanti, che verranno discussi di seguito. Si comincerà col descrivere come funziona una cella fotovoltaica di tipo tradizionale.

Funzionamento delle celle solari

Principi teorici

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. Alla base del suo funzionamento concorrono due processi: l'assorbimento di luce e la generazione di corrente elettrica. Pertanto il dispositivo deve essere costituito da uno o più materiali opportunamente assemblati in grado di assolvere queste funzioni in maniera efficiente. Le proprietà elettriche dei materiali 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. I chimici sono familiari con i livelli energetici elettronici nelle molecole: gli orbitali molecolari costituiti da combinazioni lineari di orbitali atomici. Nelle molecole, dove il numero di atomi è limitato, gli orbitali molecolari sono spazialmente localizzati. I solidi cristallini possono essere considerati delle molecole infinitamente estese e i corrispondenti orbitali diventano anch'essi infinitamente estesi. Inoltre mentre nelle molecole i livelli degli orbitali sono corrispondentemente pochi ed energeticamente ben distinti, nei cristalli i livelli tendono ad essere infinitamente numerosi e la differenza di energia tra loro tende ad essere infinitamente piccola, portando alla formazione delle cosiddette bande di energia (Fig. 1).

Poiché i processi di interazione con le onde elettromagnetiche e soprattutto quelli di conduzione elettrica sono profondamente influenzati dall'esistenza di orbitali elettronici localizzati piuttosto che di bande estese, è importante rimarcare che queste ultime sono presenti esclusivamente nei solidi cristallini mentre nei solidi amorfi dominano gli orbitali localizzati. Questa distinzione è all'origine di alcune profonde differenze tra le celle solari inorganiche come quelle al silicio cristallino, e quelle organiche o polimeriche costituite da materiali prevalentemente amorfi.

Tutte le celle solari sono costituite essenzialmente da due tipologie di materiali: quelli metallici che

costituiscono gli elettrodi e quelli semiconduttori che devono assorbire la luce e generare portatori di carica elettrica da convogliare agli elettrodi. È dunque opportuno ricordare che i metalli sono solidi nei quali la banda elettronica popolata di energia più elevata (la cosiddetta banda di valenza) è semiriempita in quanto costituita dalla combinazione lineare di orbitali atomici semioccupati (Fig. 2). I semiconduttori e gli isolanti sono invece solidi nei quali la banda di valenza è completamente riempita (solidi covalenti, ionici e molecolari) in quanto originata dalla combinazione di orbitali atomici doppiamente occupati. In questo caso esiste un *gap* energetico che separa la banda di valenza completamente occupata dalla prima banda non occupata (banda di conduzione). La distinzione tra semiconduttori e isolanti dipende dall'entità di questo *band-gap*: elevato negli isolanti, basso nei semiconduttori.

Un importante parametro caratteristico dei solidi è l'energia di Fermi ϵ_F che è il valore di energia per il quale l'occupazione elettronica media, derivata dalla statistica di Fermi-Dirac per un gas di fermioni non interagenti (gli elettroni sono fermioni in quanto particelle a spin $1/2$), è pari a $1/2$. Alle temperature di interesse coincide con il potenziale chimico elettronico ovvero con l'energia libera media necessaria per estrarre un elettrone dal materiale. Nei metalli l'energia di Fermi, che è anche detta funzione di lavoro o *workfunction*, cade a metà della banda di valenza, mentre nei semiconduttori giace all'interno del *band-gap*.

Fotoassorbimento

Qualsiasi materiale è in grado di assorbire fotoni con energia $h\nu$ (dove h è la costante di Planck e ν la frequenza) se questa è maggiore o uguale alla differenza di energia (*gap*) tra il più basso livello energetico non occupato da elettroni e il più alto livello energetico occupato. Nei solidi cristallini questo valore è il *band-gap*, ovvero la differenza

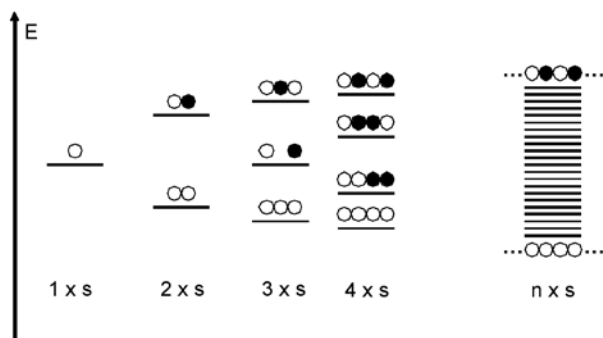


Figura 1: Esempio di formazione di orbitali molecolari e di bande di energia dalla combinazione di orbitali s

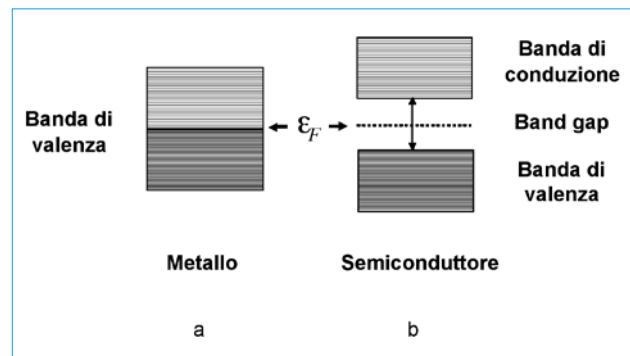


Figura 2: Rappresentazione schematica dei livelli energetici in un metallo e in un semiconduttore

di energia tra il più basso livello energetico della banda di conduzione e il più alto livello energetico della banda di valenza. Nei solidi molecolari amorfi, dove gli orbitali sono localizzati, il *gap* corrisponde alla differenza di energia tra il più basso orbitale molecolare non occupato (LUMO) e il più alto orbitale molecolare occupato (HOMO).

Conduzione

Nei metalli, in cui la banda di valenza è semiriempita, il *band-gap* è nullo e a temperatura $T > 0$ K ci sono sempre alcuni elettroni che si trasferiscono dai più alti livelli energetici occupati ai primi non occupati all'interno della stessa banda. Quando un elettrone viene eccitato a un livello superiore non occupato o parzialmente occupato acquista mobilità e diventa un portatore di carica negativo; allo stesso tempo lascia una lacuna (buca) nel livello di provenienza incrementando la mobilità degli elettroni rimasti in questo livello. La mobilità elettronica è responsabile della conduzione di corrente: quando un campo elettrico viene applicato alle estremità opposte di un metallo gli elettroni si muovono verso il polo positivo. Usualmente si preferisce distinguere tra portatori di carica negativa (elettroni) che si muovono nei livelli energetici poco occupati verso il polo positivo, e portatori di carica positiva (buche) che si muovono nei livelli energetici a elevata occupazione elettronica verso il polo negativo.

Poiché il *band-gap* è nullo la creazione di portatori di carica richiede pochissima energia e i metalli sono buoni conduttori a qualsiasi temperatura. Per lo stesso motivo sono in grado di assorbire e rimettere fotoni di tutte le frequenze, apparendo opachi e riflettenti.

Quando il *band-gap* è maggiore di zero si parla di materiali semiconduttori o isolanti a seconda dell'entità del suo valore e della temperatura. Materiali come il silicio e il germanio cristallini, con un *band-gap* rispettivamente di 1,14 eV e 0,67 eV, sono detti semiconduttori intrinseci: anche a temperatura ambiente, infatti, alcuni elettroni sono in grado di popolare la banda di conduzione creando un corrispondente numero di buche nella banda di valenza. Poiché i portatori di carica sono pochi la conducibilità di questi materiali è scarsa. Tuttavia è possibile "drogare" questi materiali sostituendo, per esempio, alcuni atomi di Si con atomi contenenti o un elettrone in meno nel guscio di valenza (boro) o un elettrone in più (fosforo). Nel primo caso si parla di semiconduttori di "tipo p" in quanto alcuni elettroni nella banda di valenza vanno a completare il guscio elettronico degli atomi di boro formando degli ioni negativi e creando delle buche, e quindi dei portatori di carica positivi, nella banda

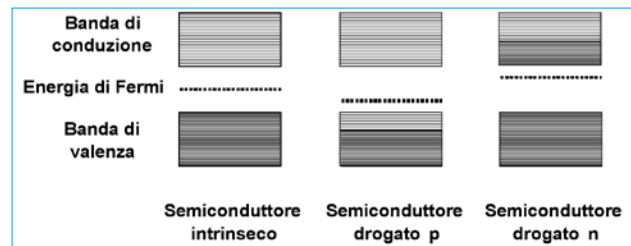


Figura 3: Spostamento dell'energia di Fermi in semiconduttori drogati p e n

di valenza. Nel secondo caso 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. In entrambi i casi il numero di portatori di carica aumenta rispetto a quello dei semiconduttori intrinseci e, conseguentemente, aumenta la conducibilità.

Il drogaggio comporta uno spostamento del livello di Fermi verso il basso nel caso dei semiconduttori drogati p e verso l'alto nei semiconduttori di tipo n (Fig. 3). Questa considerazione è di particolare importanza quando si considerano materiali diversi in contatto tra loro. Alla giunzione i potenziali chimici devono eguagliarsi e nella zona prossima alla superficie di contatto si stabilirà un campo elettrico dovuto agli elettroni che migrano da un materiale all'altro finché non si raggiunge una situazione di equilibrio (Fig. 4).

Celle solari al silicio

Se un dispositivo costituito da una giunzione pn (diodo) viene irradiato con onde elettromagnetiche, i fotoni che hanno una frequenza ν tale che la loro energia $E = h\nu$ sia maggiore o uguale a quella del *band-gap* possono essere assorbiti promuovendo l'eccitazione di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione (Fig. 5), formando

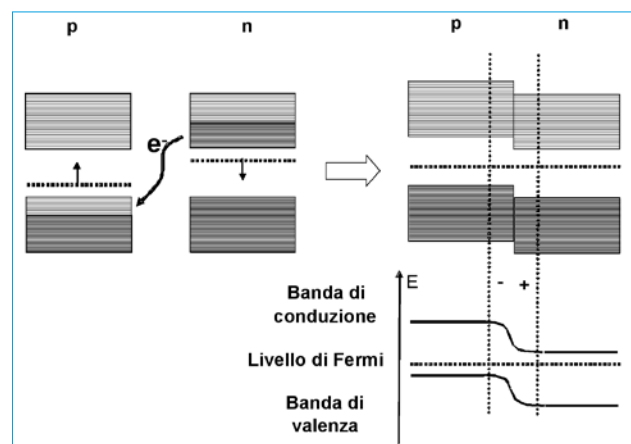


Figura 4: Giunzione pn

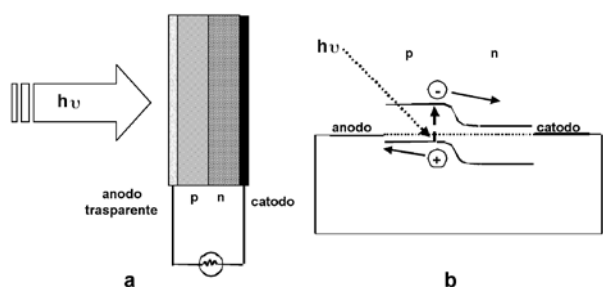


Figura 5: Schema di funzionamento di una cella fotovoltaica

buche nella banda di valenza. Se il dispositivo è collegato con un circuito elettrico esterno gli elettroni si muoveranno nella banda di conduzione del materiale n verso il catodo mentre le buche migreranno nel materiale p verso l'anodo. In questo modo nel circuito circolerà una corrente elettrica. Questo dispositivo è una cella solare in condizioni operative di corto circuito.

I livelli energetici rappresentativi dell'anodo e del catodo corrispondono all'energia di Fermi dei metalli costituenti gli elettrodi in condizione di corto circuito (isopotenziali) e allineati all'energia di Fermi della giunzione pn .

Questo schema rappresenta il principio di funzionamento di una cella solare al silicio del tipo rappresentato in Figura 5a.

Celle solari organiche

In linea di principio è possibile costruire dispositivi in grado di funzionare come celle solari utilizzando diversi tipi di materiale e diverse architetture strutturali. Gli elementi costitutivi indispensabili sono rappresentati da almeno un materiale semiconduttore, caratterizzato da un *gap* che garantisca l'assorbimento di fotoni nel visibile, e da una coppia di elettrodi, dei quali uno semitrasparente, ai quali convogliare i portatori di carica. Alcuni materiali organici e polimerici sono classificati come semiconduttori. È ben noto, per esempio, che molecole organiche contenenti doppi legami coniugati sono in grado di assorbire fotoni e che quanto più è esteso il sistema coniugato e quanto più è estesa la delocalizzazione elettronica, tanto più il *gap* HOMO-LUMO diminuisce fino ad essere compatibile con l'assorbimento di fotoni nel visibile. Tipicamente materiali costituiti da idrocarburi policiclici condensati – come il pentacene – coloranti organici – come le ftalocianine – o polimeri coniugati – come il poliacetilene, il polifenilenevinilene, il politiofene – contengono sistemi coniugati piuttosto estesi in grado di soddisfare le condizioni di assorbimento di fotoni desiderate. Tuttavia è importante evidenziare che nei

materiali organici di questo tipo l'assorbimento di fotoni genera stati eccitati (eccitoni) attraverso il trasferimento di elettroni dall'HOMO al LUMO, ma questo fenomeno non porta necessariamente alla formazione di portatori di carica come nel caso dei materiali semiconduttori inorganici quale il silicio. Perché un eccitone si dissocia, esso deve giungere in prossimità di una giunzione con un altro materiale con caratteristiche elettroniche diverse, in grado di estrarre l'elettrone dalla molecola eccitata creando una coppia buca/elettrone.

Un semplice dispositivo in grado di realizzare questa situazione è rappresentato da una cella organica mostrata (Fig. 6a). In questo dispositivo la giunzione che crea la separazione di carica è rappresentata dai contatti tra gli elettrodi metallici e lo strato organico. La differenza di potenziale tra gli elettrodi potrebbe essere in linea di principio sufficiente a fornire il campo elettrico necessario a rompere l'eccitone fotogenerato e separare i portatori di carica verso i rispettivi contatti. Purtroppo in dispositivi di questo tipo, il cui schema di funzionamento è raffigurato in Figura 6b, l'elevata velocità di diseccitazione per emissione dell'eccitone, la bassa velocità di diffusione dell'eccitone verso l'elettrodo e la qualità delle giunzioni che è poco efficace nel generare la separazione di carica, contribuiscono a rendere l'efficienza complessiva molto modesta.

Un primo modo per incrementarla consiste nel creare un dispositivo per certi aspetti simile a quello della cella al silicio mostrata in Figura 5a. Una cella bistrato è formata da due strati costituiti da un materiale donatore di elettroni (D) e da un materiale accettore di elettroni (A) posti tra un anodo semitrasparente e un catodo metallico (Fig. 7a). All'interfaccia tra i due strati organici esistono forze elettrostatiche che derivano dalle differenze di affinità elettronica e di potenziale di ionizzazione. Il materiale che le manifesta più alte sarà l'accettore, l'altro il donatore e all'interfaccia tra i due avviene la separazione dell'eccitone in elettroni e lacune.

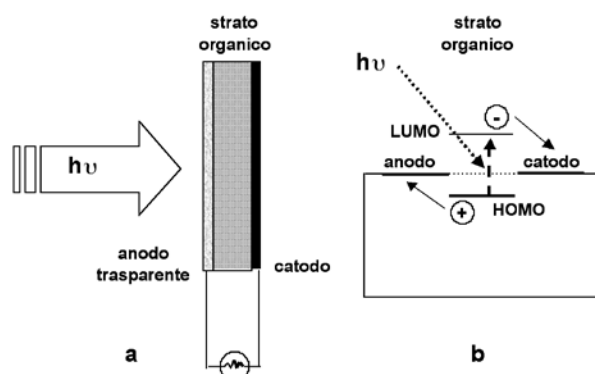


Figura 6: Cella monostrato

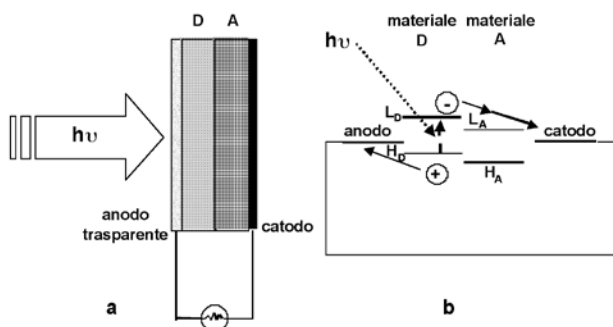


Figura 7: Cella solare bistrato

Lo schema di funzionamento della cella è rappresentato in Figura 7b. La scelta dei materiali donatore e accettore deve essere fatta in modo tale che il materiale donatore sia in grado di assorbire fotoni creando eccitoni, mentre il materiale accettore deve essere in grado di dissociare l'eccitone estraendo rapidamente elettroni dal LUMO di D (L_D) e trasferendoli al catodo. Al tempo stesso l'HOMO del donatore (H_D) deve avere valori energetici tali da consentire un rapido trasferimento delle buche verso l'anodo. In questo caso, dunque, la giunzione D/A favorisce la dissociazione dell'eccitone in coppie buca/elettrone. Naturalmente la scelta degli elettrodi in base alle loro *workfunction* e dei materiali donatori e accettori in base ai valori dei rispettivi HOMO e LUMO deve essere fatta in modo tale da garantire la massima efficienza di trasferimento di carica e rallentando tutti i possibili processi di diseccitazione e ricombinazione delle coppie buca/elettrone.

Uno dei fattori limitanti di questo tipo di cella è rappresentato dalla modesta estensione della superficie di giunzione D/A dove si creano le coppie buca/elettrone. Per ovviare a questo inconveniente è possibile incrementare la superficie di contatto tra le due tipologie di materiale rendendola una superficie frattale ad elevata estensione. Questa idea trova una realizzazione nella cella *bulk-heterojunction* rappresentata in Figura 8. Lo strato attivo consiste in un *blend* dei due materiali con dimensioni dei domini omogenei confrontabili con la lunghezza di diffusione dell'eccitone; in tal modo, dovunque sia fotogenerato l'eccitone, questo trova un'interfaccia capace di dissociarlo. Inoltre, se esiste un cammino continuo capace di trasportare la carica al rispettivo contatto, allora si registrerà una corrente. In questo modo, massimizzando l'estensione della superficie D/A è possibile incrementare la formazione di coppie buca/elettrone aumentando in maniera significativa l'efficienza della cella.

Per completare il quadro relativo allo schema generale di funzionamento delle celle organiche è necessario rilevare che gli schemi rappresentati in Figura 6b e 7b sono estremamente semplificati in quanto non tengono conto del fatto che gli strati di materiale organico non sono monomolecolari, ma multimolecolari. Pertanto i portatori di carica (elettroni e buche) prima di arrivare ai rispettivi elettrodi (catodo e anodo) devono "saltare" da una molecola all'altra. Questo meccanismo di conduzione (*hopping*), tipico dei materiali amorfi, è completamente diverso e molto meno efficiente della conduzione a bande nei materiali cristallini ed è uno delle principali cause di scarsa efficienza delle attuali celle organiche. Tuttavia nelle condizioni effettive di funzionamento esiste un campo elettrico all'interno della cella, che è determinato dalla differenza delle *workfunction* dei due elettrodi, che facilita la migrazione delle buche verso l'anodo e degli elettroni verso il catodo (Fig. 9). Il campo elettrico infatti crea una successione di stati HOMO e LUMO delle molecole organiche il cui valore dipende dalla distanza dagli elettrodi ed è rappresentato dalle linee inclinate in Figura 9. Un elemento che invece gioca a favore delle celle organiche rispetto a quelle al silicio è l'elevato coefficiente di assorbimento dei fotoni che consente di utilizzare strati molto sottili e modeste quantità di materiale.

Confronto fra materiali inorganici e organici

Riepilogando in modo puntuale quanto discusso finora, i semiconduttori organici e quelli inorganici si differenziano per i seguenti elementi:

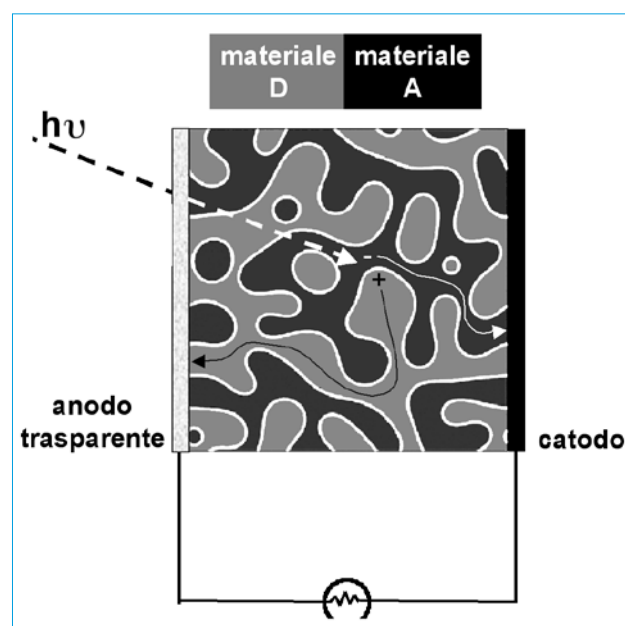


Figura 8: Schema di cella *bulk-heterojunction*

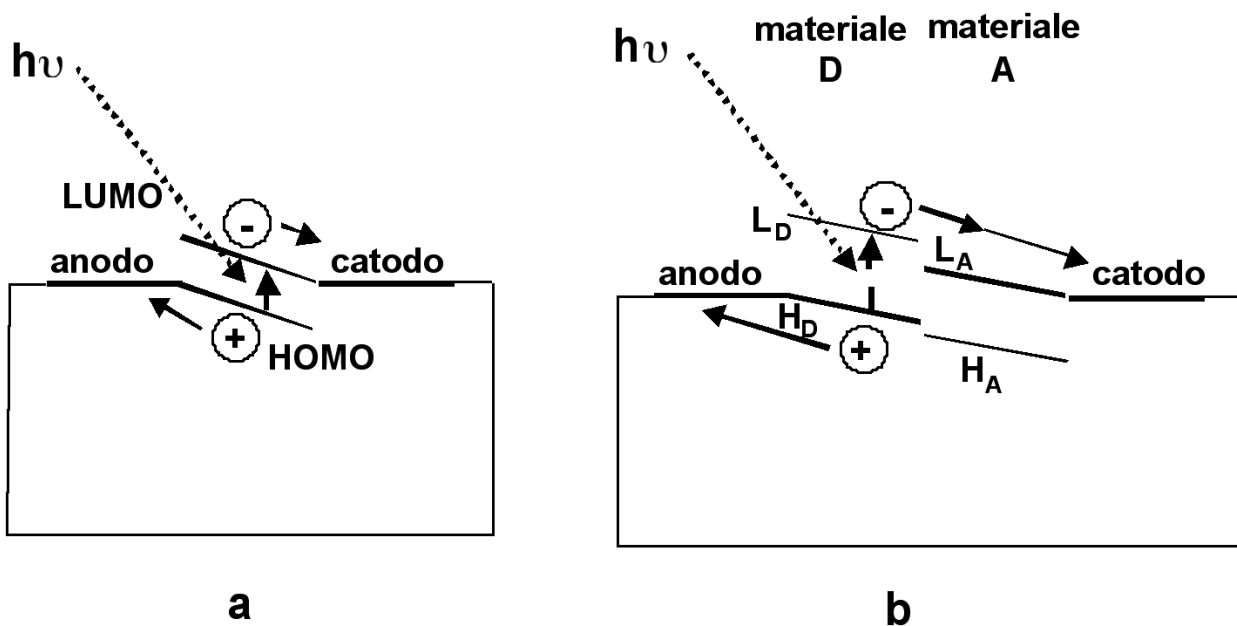


Figura 9: Schema di funzionamento di celle monostrato e bistrato: effetto del campo elettrico sugli HOMO e sui LUMO

- gli eccitoni (coppie elettrone-lacuna) fotogenerati nelle sostanze organiche sono fortemente legati e non dissociano spontaneamente in cariche separate (la dissociazione richiede circa 100 meV di energia), ma necessitano di un campo elettrico di una certa intensità;
- il trasporto delle cariche procede per *hopping* tra stati localizzati e non dentro ad una banda di conduzione, pertanto si avrà a che fare con basse mobilità (anche a causa del disordine molecolare), e la fotocorrente è sensibile alla temperatura;
- l'intervallo spettrale di assorbimento è relativamente stretto se confrontato con lo spettro solare, ma può essere modulato e adattato alle esigenze con estrema facilità modificando la struttura chimica del materiale;
- i materiali organici hanno alte densità ottiche a causa di alti coefficienti di assorbimento (circa 10^5 cm^{-1} per spessori di film di 100 nm circa), anche se strati troppo sottili possono indurre effetti interferenziali;
- i materiali organici sono sensibili alla presenza di ossigeno e acqua;
 - le proprietà ottiche ed elettroniche possono risultare fortemente anisotrope; ciò può rappresentare un problema ma può anche essere sfruttato per ottenere effetti particolari;
 - l'efficienza delle celle inorganiche diminuisce con la temperatura, mentre quella delle celle organiche cresce.

Valutazione delle efficienze

Per valutare sperimentalmente l'efficienza di una cella solare si ricorre ad una serie di misure elettriche sul dispositivo allo scopo di tracciare un diagramma corrente/tensione (I/V) in varie condizioni operative. Per comprendere i concetti fondamentali che sono alla base di queste misure ricorriamo per semplicità allo schema di funzionamento di una cella monostrato costituita da un *sandwich* anodo/strato organico/catodo collegata ad uno strumento in grado di generare una tensione esterna agli elettrodi e di misurare le correnti circolanti nel circuito in funzione della tensione applicata. In Figura 10 sono riportate quattro diverse condizioni operative relative a quattro possibili condizioni di misura.

Nel primo caso (Fig. 10a) il dispositivo è in condizioni di corto circuito: poiché i due elettrodi sono collegati tra loro devono trovarsi allo stesso potenziale. Dal momento che sono costituiti da metalli diversi, alcuni elettroni migreranno dal metallo con il livello di Fermi più elevato (catodo) attraverso il circuito verso il metallo con il livello di Fermi più basso (anodo). Questa migrazione di elettroni eleva la *workfunction* dell'anodo e abbassa quella del catodo fin quando i due livelli sono allo stesso potenziale. Come abbiamo visto in precedenza per effetto di questa migrazione si forma 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 dagli elettrodi. I livelli più

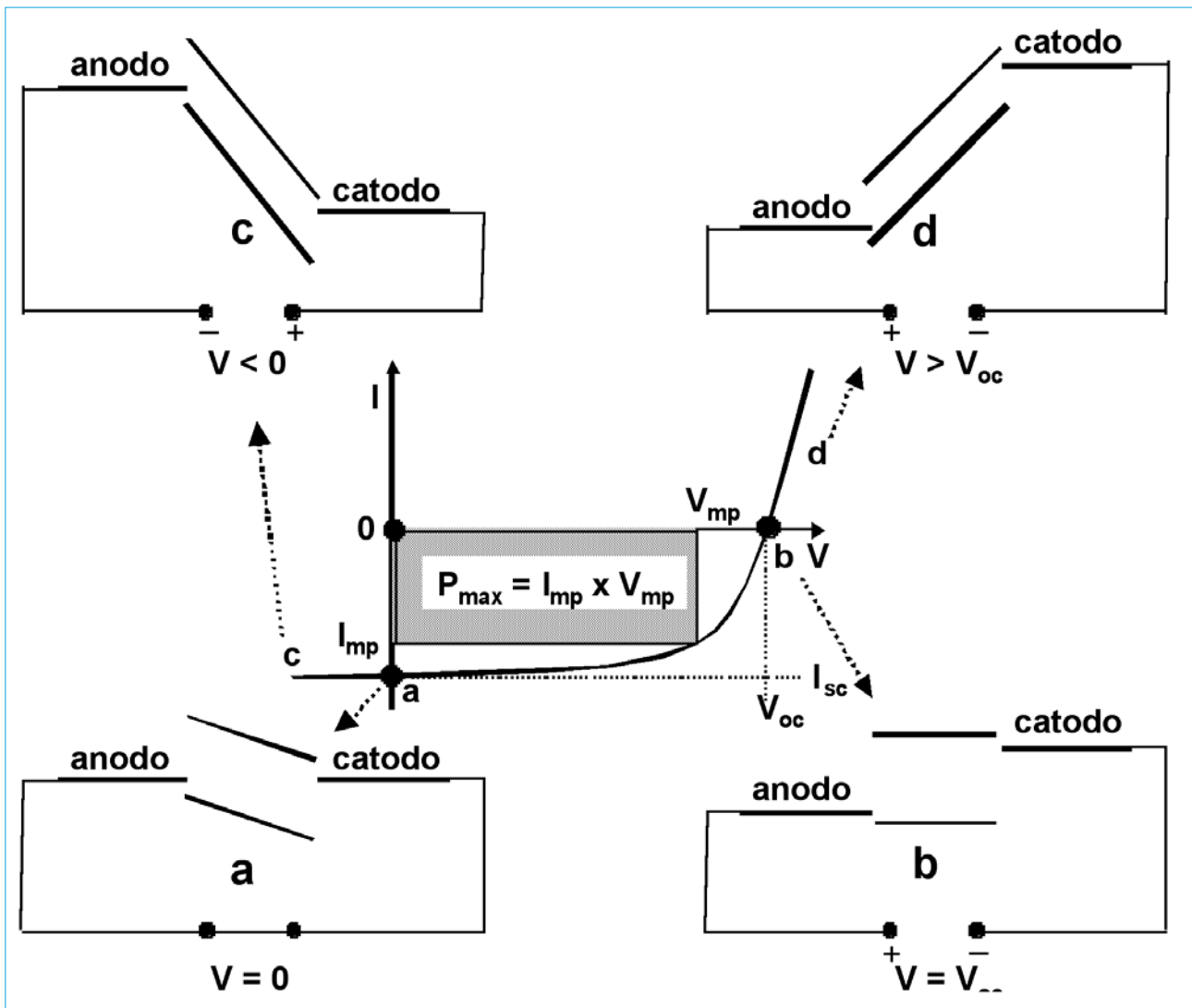


Figura 10: Diagramma I/V e curva caratteristica di un diodo

vicini al catodo, che si è caricato positivamente, si abbassano e quelli vicini all'anodo, che si è caricato negativamente, si alzano. All'equilibrio sono nulli sia il potenziale ($V = 0$) che la corrente che circola nel circuito ($I = 0$). In condizioni di illuminazione gli elettroni eccitati migreranno verso il catodo e le buche verso l'anodo, generando una corrente elettrica di corto circuito ($V = 0, I = I_{sc}$). Nel secondo caso (Fig. 10b) il dispositivo è illuminato e in condizioni di circuito aperto. In questo caso 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 a tale flusso. Quindi la corrente è nulla ($I = 0$) mentre V_{oc} è pari alla differenza tra le *workfunction* dei due metalli. In queste condizioni le curve degli HOMO e dei LUMO sono piatte in quanto non c'è campo elettrico interno alla cella.

Nel terzo caso (Fig. 10c) si applica agli elettrodi una tensione inversa ($V < 0$) che esalta il campo elettrico interno alla cella incrementando l'inclinazione delle curve relative all'HOMO e al LUMO rispetto alle condizioni di corto circuito. In queste condizioni c'è sempre una piccola corrente di buio e, in presenza di luce, il dispositivo funziona come rivelatore di fotoni.

Nel quarto caso (Fig. 10d) si applica agli elettrodi una tensione diretta che tende a iniettare elettroni dall'esterno ($V > V_{oc}$) nel LUMO e buche nell'HOMO. La pendenza delle curve degli HOMO e dei LUMO si inverte rispetto alla condizione di corto circuito e forza elettroni e buche a ricombinarsi emettendo fotoni. In queste condizioni operative (il dispositivo funziona come LED, *Light Emitting Diode*).

In condizioni di illuminazione applicando al dispositivo una tensione variabile tra 0 e V_{oc} il dispositi-

vo lavora come cella solare. Al centro di Figura 10 è riportato un esempio di una curva caratteristica I/V in queste condizioni. L'efficienza della cella può essere stimata valutando il punto della curva in cui il prodotto della corrente per la tensione è massimo (area tratteggiata). La potenza erogata in queste condizioni è $P_{\max} = I_{mp} \times V_{mp}$. Il rapporto tra P_{\max} e la potenza massima teorica $P_t = I_{sc} \times V_{oc}$ è detto Fill Factor (FF = rapporto tra le aree del rettangolo tratteggiato e del rettangolo bianco in Figura 10). L'efficienza η della cella è determinata dal rapporto tra la massima potenza erogata dal dispositivo e la potenza entrante P_{in} :

$$\eta = P_{\max}/P_{in} = (I_{\max} \times V_{\max})/P_{in} = (FF \times I_{sc} \times V_{oc})/P_{in}$$

Conclusioni

Abbiamo quindi visto quali siano i principi alla base del funzionamento delle celle fotovoltaiche inorganiche (tipicamente al silicio) e come meccanismi molto simili diano conto del funzionamento di quelle costituite da materiali fotoattivi organici. Nella prossima parte di questa *overview* vedremo più in dettaglio quali siano le classi di materiali organici a basso e alto peso molecolare che sono dotate delle proprietà più adatte per realizzare celle solari e trasformare l'energia luminosa – un'energia pulita, diffusa e inesauribile sulla scala dei tempi di milioni di generazioni – in energia elettrica.

Riferimenti

- 1 Tozzi M, *L'Italia a Secco*. Rizzoli, 2006.
- 2 Angela P, Pinna L, *La Sfida del Secolo*. Mondadori, 2006.
- 3 Chandrasekhar BS. *Perché il vetro è trasparente*. Il Saggiatore, 2001.
- 4 Hoffmann R. *Solids and Surfaces - A chemist's view of Bonding in Extended Structures*. Wiley-VCH, 1988.
- 5 Kittel C. *Introduzione alla Fisica dello Stato Solido*. Boringhieri, 1971.
- 6 *Organic Photovoltaics - Mechanisms, Materials and Devices*, Sam-Shajing Sun, Niyazi Serdar Sariciftci Eds, Taylor & Francis, 2005.
- 7 *Organic Photovoltaics - Concepts and Realization*, Christoph J. Brabec, Vladimir Dyakonov, Jurgen Parisi, Niyazi Serdar Sariciftci Eds., Springer, 2003.
- 8 *Clean Electricity from Photovoltaics*, Mary D. Archer e Robert D. Hill Eds., Imperial College Press, 2001.
- 9 Brabec CJ, Niyazi Serdar Sariciftci NS, Hummelen JC. *Plastic solar cells*. *Adv Funct Mater* 2001;11:15.
- 10 Spanggaard H, Krebs FC. *A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics*. *Sol Ener Mat Sol Cells* 2004;83:125.
- 11 Hoppe H, Sariciftci NS. *Organic solar cells: an overview* *J Mater Res* 2004;19:1924.
- 12 Gunes S, Neugebauer H, Sariciftci NS. *Conjugated polymer-based organic solar cells*. *Chem Rev* 2007;107:1324.
- 13 Gledhill SE, Scott B, Brian A, Gregg A. *Organic and nano-structured composite photovoltaics: an overview*. *J Mater Res* 2003;20:3167.

RIQUADRO 1

Attualmente la produzione mondiale di moduli fotovoltaici supera i 2.5 GW all'anno, in crescita ad un tasso che dal 1997 fino al 2005 è stato almeno del 25%. La tecnologia dominante, con circa il 95% del totale, è quella basata sul silicio in fette, cristallino e multicristallino. La curva storica dei prezzi di vendita mostra una diminuzione del 20% ad ogni raddoppio di capacità cumulativa installata. Un modulo costava 20 \$/W a metà degli anni '80, contro i circa 3 €/W di oggi.

Negli ultimi anni si è registrato un interesse crescente per le celle a "film sottili" (celle di seconda generazione). Pur caratterizzate da una minore efficienza, permettono di utilizzare una quantità di materia prima molto più bassa e hanno il pregio della flessibilità (meccanica). La loro quota di mercato rimane tuttavia ancora limitata. Altre tecnologie a film sottili che si stanno affacciando sono quelle relative ai composti II-VI, quali tellururo di cadmio e solfuro di cobalto-gallio-indio.

Tecnologia	Efficienza commerciale	Quota di mercato
Si multicristallino	11-16%	57%
Si monocristallino	12-17%	32%
Nastri di Si	11-14%	4.4%
Si amorfo o microcristallino (film sottili)	7%	4.6%
Altri film sottili (CdTe, CGIS)	7-11%	1.7%
Celle multigiunzione (a concentrazione)	35-40%	Applicazioni spaziali

RIQUADRO 2

I materiali polimerici conduttori (polimeri π -coniugati) sono il frutto delle scoperte di Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa, ai quali nel 2000 è stato assegnato il Premio Nobel.

Sono polimeri (ma il discorso vale anche per gli oligomeri) caratterizzati dal possedere orbitali π e π^* parzialmente delocalizzati che consentono sia il trasporto di carica sia l'assorbimento ottico. Le eccitazioni ottiche nel visibile sono dovute a transizioni tra questi due orbitali; e la lunghezza d'onda di assorbimento può essere variata modificando chimicamente la struttura macromolecolare, con una ampiezza della banda che dipende dal grado di coniugazione.

La scoperta di questi materiali avvenne per caso, in seguito ad un errore di uno studente che utilizzando una quantità di catalizzatore 1000 volte superiore al normale nella polimerizzazione dell'acetilene, ottenne un prodotto dall'aspetto metallico; studi successivi mostrarono che il drogaggio di questo nuovo materiale (che altro non era che poliacetilene trans) provocava un aumento di conducibilità elettrica di nove ordini di grandezza rispetto ai valori tipici, portandola al livello di quella dei metalli. I polimeri π -coniugati trovano impiego nel settore dell'elettronica molecolare: LED, transistor ad effetto di campo, schermi piatti a colori e celle fotovoltaiche a base di polimeri sono ormai una realtà, in svariati casi già anche commerciale.

Per altre informazioni: v. AIM Magazine vol 54, n. 3, pag. 5.