

LE CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE E POLIMERICHE: PARTE SECONDA – MATERIALI E DISPOSITIVI

Riccardo Po¹, Roberto Fusco¹, Laura Meda¹, Francesca Ferrazza²

Nella precedente parte di questo articolo si è visto quali siano i principi e i meccanismi alla base della trasformazione dell'energia luminosa in energia elettrica nelle celle fotovoltaiche di tipo tradizionale e in quelle organiche di nuova generazione.

Nella presente discussione si vedrà in che maniera questi meccanismi vengano sfruttati per costruire dispositivi fotovoltaici con efficienze ormai paragonabili a quelle del silicio amorfo, quali materiali siano utilizzati e quali tipi di architettura siano adottati nella realizzazione. Infine verranno descritti alcuni approcci innovativi diretti all'ottenimento di efficienze ancora più alte, concepiti sulla base dello studio e della comprensione dei fenomeni di generazione e di trasporto delle cariche, e verranno esposte le principali problematiche connesse con lo sviluppo tecnologico dei dispositivi e alcune soluzioni proposte per tradurre in pratica quanto trovato a livello di ricerca di laboratorio.

Tipologie di celle

Lo schema generale semplificato di una cella fotovoltaica organica è riportato nella Figura 1.

Lo strato fotoattivo è il cuore della cella. Come spiegato nella prima parte, esso può essere costituito da una singola specie chimica oppure da una coppia donatore-accettore di elettroni; queste ultime sono le celle più efficienti. Nel caso dei sistemi a due componenti (peraltro gli unici al giorno d'oggi studiati assiduamente), l'architettura della

cella può consistere in un semplice doppio strato dei materiali, di uno doppio strato con un'interfaccia diffusa, oppure di una miscela in cui le due fasi formano una dispersione a livello nanometrico ad elevatissima area di contatto (eterogiunzione dispersa, *bulk heterojunction*). Vale la pena sottolineare che gli spessori dei vari strati (elettrodi e materiali fotoattivi) sono di circa 100 nm o poco più, un valore significativamente più basso delle centinaia di micrometri tipici delle celle al silicio. Il modo più comune di classificare le celle fotovoltaiche organiche è quello basato sulla natura dei componenti fotoattivi (donatore e accettore).



Figura 1: Schema semplificato di una cella fotovoltaica organica.

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

Questi possono essere molecole a basso peso molecolare (generalmente coloranti), oligomeri, polimeri, ossidi metallici (nella maggioranza dei casi TiO_2); tra le molecole a basso peso molecolare hanno assunto un'importanza crescente, grazie alle loro particolari proprietà, i fullereni e i nanotubi di carbonio, mentre nella realizzazione di celle ibride organiche/inorganiche i cosiddetti *quantum-dots* (nanocristalli semiconduttori) sembrano offrire prospettive di estremo interesse.

In base a ciò si possono individuare almeno sette categorie principali di celle:

- 1) colorante/colorante;
- 2) colorante/ TiO_2 (celle *dye-sensitized* o celle Grätzel);
- 3) polimero/colorante;
- 4) polimero/polimero;
- 5) polimero/fullerene;
- 6) polimero/inorganico;
- 7) polimero/*quantum-dot*.

Celle colorante/colorante

I primi studi sui sistemi monostrato – quindi con un singolo componente fotoattivo – risalgono alla metà degli anni '50, quando Kearns e Calvin osservarono che irraggiando della ftalocianina di magnesio posta tra due elettrodi in vetro si otteneva una tensione modesta, ma nondimeno misurabile, di 200 mV. Successivamente fu possibile verificare che la tensione variava in funzione dell'esposizione all'aria: alla luce delle conoscenze odierne, questo risultato è interpretabile in base all'azione dell'ossigeno molecolare che agisce come un elettrone-accettore. Negli anni '70 si iniziò a studiare le proprietà della clorofilla; variando la natura degli elettrodi, Tang e Albrecht ottennero celle con efficienze dello 0,01%. La prosecuzione delle ricerche con la clorofilla ha portato nel 2002 all'ottenimento di celle con efficienze dello 0,1%, probabilmente il limite ultimo per celle a singolo componente. Intanto, però, intorno al 1980 Tang prima brevettò, e poi qualche anno dopo pubblicò, una cella costituita da due coloranti diversi, ottenendo efficienze dell'1%. La cella era costituita da doppio strato di ftalocianina di rame (Fig. 2) come donatore e perilene-tetracarbossibenzimidazolo come accettore tra un anodo di ossido di indio/stagno (ITO) e un catodo di argento.

In precedenza bistrati di rodamine o coloranti del trifenilmetano e ftalocianine o merocianine avevano lasciato intravedere che la via era promettente, anche se le tensioni e le correnti generate erano molto basse (decimillesimi di Volt e centomillesimi di Ampere). Un ulteriore miglioramento fu ottenuto coevaporando i derivati organici, e

di fatto realizzando una eterogiunzione dispersa. Furono poi sperimentati altri materiali fotoattivi, come il fullerene, le perileneimmidi e ftalocianine di altri metalli, zinco in particolare. L'architettura della cella fu ulteriormente perfezionata: fu realizzata una cella tristrato consistente in (a) un donatore di elettroni, (b) una eterogiunzione dispersa di un donatore e un accettore e (c) un accettore. Si è poi visto che l'introduzione di uno strato di batocuproina (Fig. 3) tra l'accettore e il catodo, che ha la funzione di impedire agli eccitoni di raggiungere il catodo e diseccitarsi, senza bloccare gli elettroni; in questo modo Peumans e collaboratori hanno raggiunto efficienze del 2,4%. Con l'ulteriore introduzione di uno strato di poli(3,4-(etilenediossi)tiofene)-poli(stirenesolfonato) (PEDOT-PSS, Fig. 3) e l'impiego di fullerene come accettore, l'efficienza è stata portata al 3,6%. Il PEDOT-PSS svolge varie funzioni, tra cui modificare la funzione lavoro dell'anodo, compensare le irregolarità superficiali dell'ITO, agire da strato bloccante degli elettroni.

Parallelamente al lavoro sulla struttura dei componenti fotoattivi e sull'architettura, da parte di molti è stata messa in evidenza l'importanza della morfologia della fase organica. Attraverso deposizione della fase organica su substrati ad alta temperatura o trattamenti di *annealing* è possibile ad esempio controllare in una certa misura la morfologia, incrementando la tendenza alla separazione di fasi e quindi favorendo il movimento dei portatori di carica positiva e negativa in fasi distinte. La morfologia è stata anche controllata ricorrendo a cristalli liquidi discotici semiconduttori, ad esempio esabenzocoroneni esafenilsostituiti.

Infine, Hiramoto e collaboratori hanno per primi dimostrato le potenzialità delle celle tandem, consistenti in strati ripetuti di donatori (ftalocianina) e accettori (dimetilperilenediimmide) con interposto

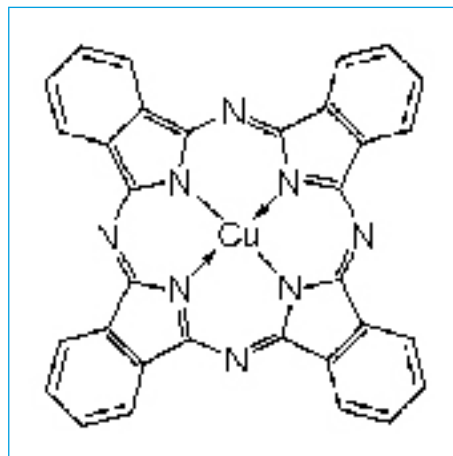


Figura 2: Struttura della ftalocianina di rame.

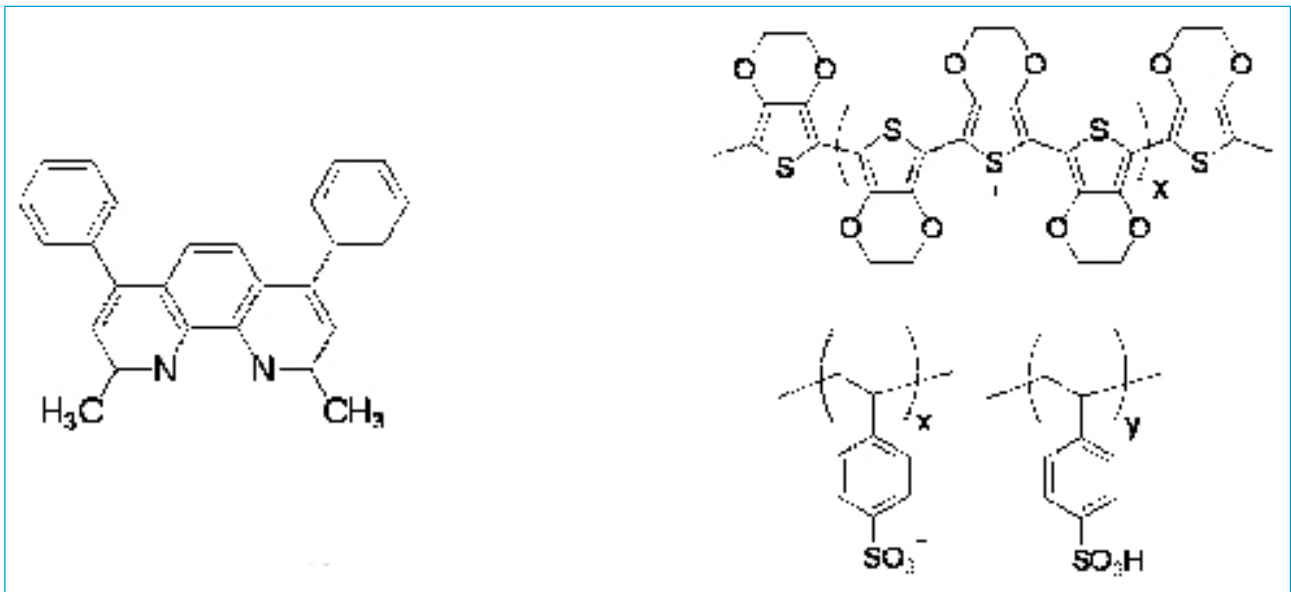


Figura 3: Strutture della batocuproina (sinistra) e del poli(3,4-(etilenedioxi)tiofene)-poli(stirenesolfonato) (destra).

un film di oro come elettrodo intermedio; successivamente sono state realizzate celle ancora più complesse, con fino a cinque bistrati e elettrodi intermedi di argento.

Celle colorante/TiO₂

Le celle ibride colorante/ossido metallico sono quelle che attualmente fanno registrare efficienze comparabili con il silicio amorfo (quasi il 12% su scala di laboratorio, 5-6% su scala applicativa) e il cui sfruttamento commerciale è limitato solo dalla stabilità nel tempo ancora non soddisfacente.

Note anche come celle Grätzel, dal nome del loro inventore (1991), sono costituite da un complesso di coordinazione (tipicamente un derivato dipiridinico di rutenio, Fig. 4) come donatore di elettroni, diossido di titanio nanostrutturato come accettore, e da un elettrolita (una coppia redox di I⁻/I₃⁻ in soluzione) che ha la funzione di chiudere il contatto tra donatore e anodo permettendo il trasferimento dell'elettrone per il ripristino dello stato di ossidazione del colorante (lo schema è mostrato in Fig. 5).

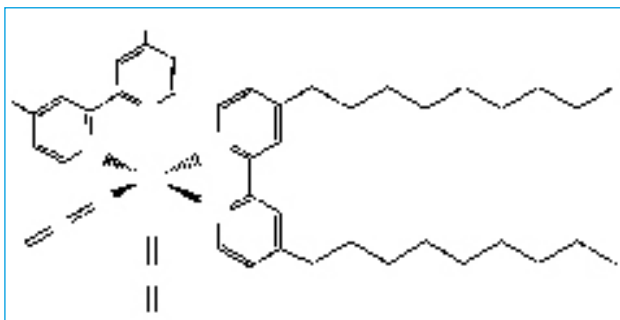


Figura 4: Struttura di un tipico derivato di rutenio impiegato nelle celle Grätzel.

Sebbene sia con la soluzione iodio-ioduro che le celle raggiungono la massima efficienza, è proprio questa a creare i problemi di stabilità, dato che nelle normali condizioni di utilizzo in tempi più o meno brevi essa corrode gli elettrodi e degrada il colorante e i materiali usati per la sigillatura della cella, necessari per contenere il liquido. Tutto ciò comporta il crollo dell'efficienza nel tempo.

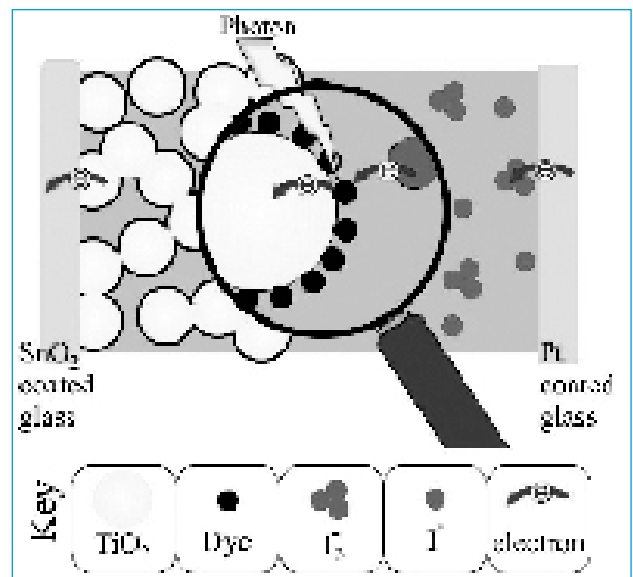


Figura 5: Schema di una cella Grätzel (da: <http://people.bath.ac.uk>).

Più recentemente per ovviare a questo inconveniente sono stati messi a punto degli elettroliti polimerici solidi (poliepossidi, ad esempio poli(epicloridrina-co-etilenossido), contenenti iodio e sodio ioduro), o dei conduttori di buche solidi (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metossifenilammino)-9,9'-spiro-bifluorene addizionato di 4-t-butipiridina, un sale di litio e nitrato d'argento), oppure metodi consistenti nella elettropolimerizzazione di pirrolo sul film di TiO₂ sensibilizzato con il colorante, ma la soluzione ottimale ancora non è stata raggiunta e pertanto la ricerca in questa direzione è ancora aperta.

Celle polimero/colorante

L'abbinamento di un polimero donatore ad un composto a basso peso molecolare come accettore non produce celle con rendimenti molto elevati. Alcuni esempi riportati in letteratura si riferiscono a eterogiunzioni disperse tra poli(1,4-bis(2-etilesilossi)fenilene vinilene) e un derivato immidico naftalenico o perilenico, oppure a sistemi poli(3-esiltiofene)/N,N'-bis(1-etilpropil)perilene-tetracarbossidimide; le efficienze riportate sono di poco inferiori all'1%.

Tra i sistemi bistrato merita una menzione quello a base di poli(2-metossi-5-etilesilossi-1,4-fenilene vinilene) e perilene-tetracarbossibenzimidazolo. La struttura di alcuni derivati perilenici, molto popolari come donatori sia in celle colorante/colorante che polimero/colorante è riportata in Fig. 6. Il gruppo perilenimmidico viene anche impiegato molto spesso come gruppo funzionale sostituito di specie polimeriche.

Celle polimero/polimero

Le prime celle monocomponente basate su polimeri (poliacetileni (1982), politiofeni (1986)) esibivano efficienze quantiche molto basse (< 1%) e tensioni altrettanto basse. Risultati di poco migliori furono raggiunti qualche anno dopo con l'impiego dei poli(fenilene vinilene). Anche in questo caso

un miglioramento significativo fu ottenuto con i sistemi a due componenti donatore-accettore. Sebbene l'efficienza raggiunta da queste celle sia inferiore a quella delle celle polimero/fullerene (v. oltre), le loro potenzialità sono significative, dato che in linea di principio entrambi i componenti possono avere elevati coefficienti di assorbimento e la loro struttura chimica può essere disegnata per assorbire porzioni complementari dello spettro solare. Una appropriata progettazione delle strutture può inoltre ottimizzare le proprietà di trasferimento di carica e di trasporto degli elettroni e delle buche. Infine, queste miscele si prestano molto bene alla realizzazione di grandi aree grazie a procedimenti di deposizione da soluzione molto semplici.

D'altra parte la tendenza dei blend polimerici a dare separazione di fase e formare domini micrometrici rappresenta un limite per la lunghezza tipica di diffusione degli eccitoni; devono pertanto essere messi a punto dei sistemi per fare sì che le fasi polimeriche generino domini nanostrutturati.

I sistemi più studiati, generalmente mutuati dai lavori sui LED polimerici, sono i blend poli(2-metossi-5-etilesilossifenilene vinilene)/poli(2-metossi-5-etilesilossi-1,4-fenilene cianovinilene) (MEH-PPV/CN-PPV), in cui il gruppo CN rende il polimero accettore) e poli(9,9'-diottilfluorene-co-benzotiadiazolo)/poli(9,9'-diottilfluorene-co-bis-N,N'-(4-butilfenil)-bis-N,N'-fenil-1,4-fenilendiamina) (PFB/F8BT) (Fig. 7).

La letteratura riporta poi vari esempi di sistemi bistrato; i polimeri coinvolti sono i polialchiltiofeni come donatori e poli(p-piridil vinilene), poli(piridopirazina vinilene), poli(benzimidazo benzofenantrolina) come accettori. Più recentemente un notevole interesse è stato rivolto ai polimeri a blocchi, con un blocco accettore e uno donatore; esempi di questo tipo sono i copolimeri PPV-PS funzionalizzato con gruppi fullerenici (Fig. 8).

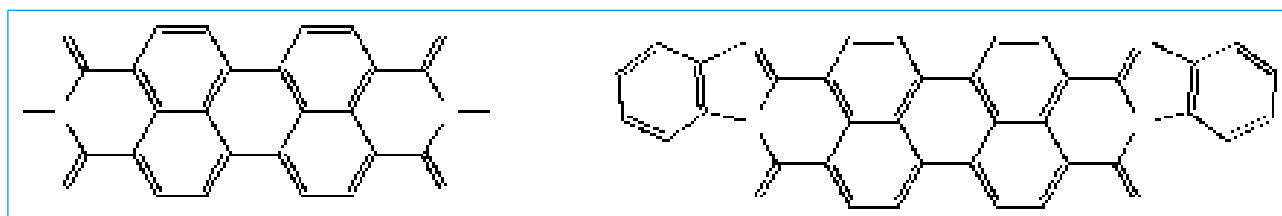


Figura 6: Strutture di una N,N'-dialchilperilene-3,4,9,10-tetracarbossidiimide (sinistra) e del perilene-3,4,9,10-tetracarbossibenzimidazolo.

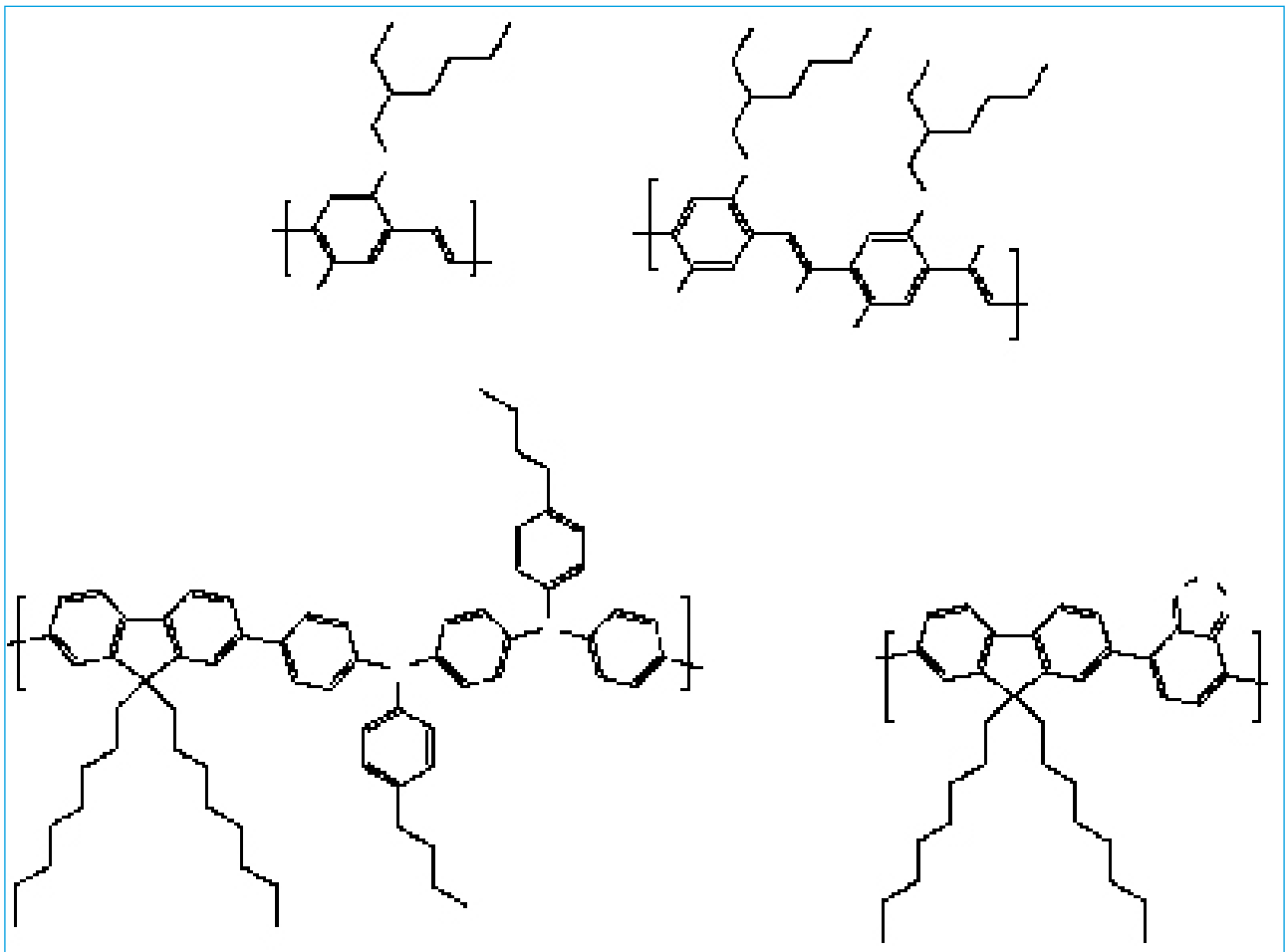


Figura 7: Strutture del poli(2-metossi-5-etilesilossifenilene vinilene) (in alto a sinistra), del poli(2-metossi-5-etilesilossi-1,4-fenilene cianovinilene) (in alto, a destra), del poli(9,9'-diottilfluorene-co-benzotriadiazolo) (in basso a destra) e del poli(9,9'-diottilfluorene-co-bis-N,N'-(4-butilfenil)-bis-N,N'-fenil-1,4-fenilendiammina) (in basso, a sinistra).

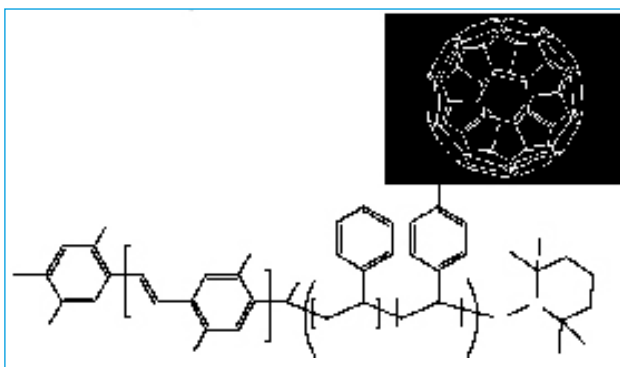


Figura 8: Copolimero con blocco donatore di poli(fenilene vinilene) e blocco accettore fullerenico.

Celle polimero/fullerene

Le celle di questa categoria meritano una posizione del tutto speciale. Infatti sono quelle dotate delle efficienze maggiori tra quelle basate su poli-

meri. Le efficienze, che fino a 5-6 anni fa erano inferiori al 3%, hanno raggiunto nel 2007 il 6% e, in base ai modelli sviluppati presso i gruppi di ricerca all'avanguardia nel settore, è stato dimostrato che sussistono tutte le condizioni per raggiungere e superare il 10% nel giro di breve tempo.

Le celle polimero/fullerene furono realizzate per la prima volta nel 1993 indipendentemente da Saricic e collaboratori e da Moriata e collaboratori, traendo vantaggio dalla elevata affinità elettronica dei fullereni, dalla alta mobilità degli elettroni e dalla relativa lentezza dei processi di rilassamento (fotoluminescenza). Inizialmente la maggior parte degli studi fu rivolta ai poli(fenilene vinilene) (MDMO-PPV: poli[2-metossi-5-(3',7'-dimetilossi)-1,4-fenilene vinilene]); poi, gradualmente l'interesse si è spostato verso i poli(3-alchiltiofeni), grazie al loro *gap* energetico più basso, alla maggiore stabilità e alle superiori proprietà di trasporto delle buche. Negli anni, la cella base è stata perfezionata, lavorando sia sulla

struttura dei componenti, sia sulla architettura, sia sulla morfologia delle fasi. Le celle dotate di massimo rendimento consistono in eterogiunzioni disperse di poli(3-esiltiofene) regioregolare e 1-(3-metossicarbonil)propil-1-fenil-[6,6]-metanofullerene (PCBM, un derivato solubile del fullerene). Strati di PEDOT-PSS (meno di 100 nm) all'anodo e di LiF (circa 1 nm) al catodo migliorano ulteriormente le caratteristiche della cella (Figura 9). Come per le celle organiche, è stato visto che i trattamenti di *annealing* possono migliorare in modo sensibile le prestazioni delle celle polimero/fullerene: la morfologia infatti deve consistere in nanodomini di dimensioni non troppo grandi per permettere all'eccitone di raggiungere l'interfaccia tra le fasi, ma sufficienti da formare una struttura percolante nella quale elettroni e buche possano muoversi raggiungendo gli elettrodi di rispettiva competenza. Sulla carta i nanotubi di carbonio dovrebbero garantire, rispetto ai fullereni, migliori proprietà di trasporto elettrico grazie alla loro geometria. Tuttavia i dispositivi polimero/nanotubi fino ad ora realizzati esibiscono efficienze non esaltanti e nettamente più basse rispetto a quelli a base di fullereni.

Celle polimero/inorganico

Analogamente alle celle Grätzel, vari gruppi di ricerca hanno studiato i sistemi basati su TiO_2 come accettore abbinato a polimeri coniugati come donatori. Lo strato fotoattivo è stato ottenuto sia impregnando di soluzione polimerica uno stato nanostrutturato preconstituito di TiO_2 , sia co-depositando il polimero contenente un precursore dell'ossido (un alcolato di titanio) e poi procedendo all'idrolisi *in situ*. Come polimeri, sono stati usati sia i polifenileni vinileni, sia i polialchiltiofeni, sia copolimeri alternati fenilene vinilene/trifenilammina. Queste celle, sebbene ottenute attraverso tecniche anche molto ingegnose ed eleganti volte a generare e massimizzare le interazioni tra fase inorganica e polimero, hanno prestazioni sensibilmente inferiori sia rispetto alle celle Grätzel, sia a quelle polimero/fullerene.

Celle polimero/quantum-dot

Le celle ibride consistenti di un polimero e di particolari derivati inorganici sotto forma di nanoparticelle colloidali (*quantum-dots*) sfruttano le peculiari proprietà di queste ultime di possedere un gap energetico dipendente dalle loro dimensioni. Ciò fa sì che agendo in modo opportuno in fase di sintesi sia possibile modulare lo spettro di assorbimento dei *quantum dots*.

Affinchè il trasferimento di carica all'interfaccia sia efficiente è necessario che il contatto tra il componente organico e quello inorganico venga facilitato attraverso l'uso di adatti agenti compatibilizzanti, che non devono però agire da isolanti elettrici. La funzione del compatibilizzante è di stabilizzare dimensionalmente e chimicamente i *quantum dots* impedendo la loro aggregazione e degradazione. Intervenendo sulla metodologia di preparazione è possibile variare la natura accettrice/donatrice dei *quantum dots*, cosicchè essi possono essere accoppiati a polimeri donatori o accettori, rispettivamente. I composti fino ad ora utilizzati in forma nanocristallina con buoni risultati nella realizzazione di celle ibride sono il CdS, il CdSe, il PbS e il $CuInS_2$. In questa categoria rientrano le celle sviluppate a Berkeley da Alivisatos e collaboratori costituite da poli(3-esiltiofene) e tetrapodi di CdSe.

Approcci innovativi

Come emerge dalla discussione, i fattori che limitano l'efficienza delle celle sin qui descritte riguardano sia i materiali utilizzati, sia il modo in cui essi

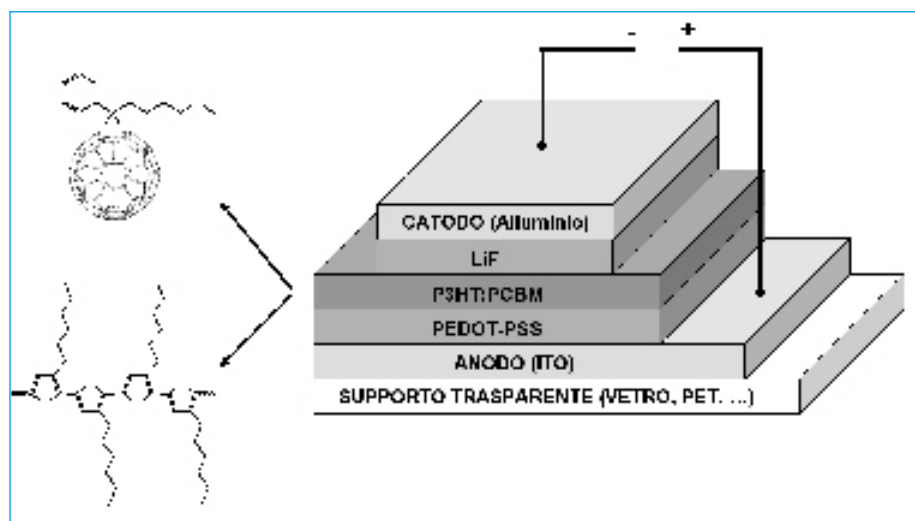


Figura 9: Architettura di una cella P3HT:PCBM. Gli spessori degli strati non sono in scala.

interagiscono nella struttura della cella o, in altre parole, la sua architettura. Volendo qui riassumerli, il quadro complessivo è il seguente:

- 1) il materiale donatore deve avere un basso *gap* energetico in modo da poter sfruttare una porzione più grande possibile dello spettro della radiazione solare senza perdere i fotoni a bassa energia. Tuttavia, il *gap* non deve essere troppo piccolo per non avere VOC troppo basse;
- 2) il donatore deve possedere una elevata mobilità delle buche nel suo stato ossidato, in modo che esse raggiungano rapidamente l'anodo. Inoltre, la mobilità degli eccitoni deve essere alta affinché i fenomeni di decadimento radiativo o non-radiativo non prevalgano sul trasferimento di carica all'accettore;
- 3) l'accettore deve avere una alta affinità elettronica e una elevata mobilità elettronica;
- 4) possibilmente anche l'accettore dovrebbe poter generare eccitoni per fotoeccitazione, e avere la capacità di trasferire buche al donatore;
- 5) la morfologia del blend donatore/accettore deve essere tale da facilitare il rapido raggiungimento dell'interfaccia da parte dell'eccitone e far giungere i portatori di carica più rapidamente possibile agli elettrodi;
- 6) i materiali devono avere una purezza sufficiente e non contenere "trappole" per i portatori di carica;
- 7) i materiali devono essere quanto più possibile stabili alla luce, all'aria e alla temperatura, e devono poter sopportare in modo reversibile i cicli *redox*;
- 8) donatore e accettore devono possedere un buon "abbinamento" dei livelli elettronici: il LUMO del donatore deve avere un'energia più alta del LUMO dell'accettore, ma la differenza dei livelli deve avere un valore ottimale e non essere troppo alta. L'HOMO dell'accettore deve avere un'energia più bassa dell'HOMO del donatore per impedire che vengano trasferite buche dal secondo al primo;
- 9) le funzioni lavoro del catodo e dell'anodo devono favorire la raccolta degli elettroni dall'accettore e delle buche dal donatore, rispettivamente, ed avere pertanto un valore compatibile con i livelli energetici delle specie organiche.

Ogni scostamento da questi requisiti determina una riduzione più o meno sensibile dell'efficienza globale, ed è inoltre evidente che spesso i fattori elencati non sono indipendenti tra di loro, ma possono interagire in modo complesso. Il mondo della ricerca è ovviamente costantemente impegnato nello studio di nuove strategie per il miglioramento delle celle organiche, attraverso la messa a punto di nuovi materiali e di architetture innovative.

Una delle linee di ricerca più battute è quella consistente nella preparazione di polimeri a basso *gap* energetico. I politiofeni si prestano bene a modifiche della struttura in questa direzione, modifiche che possono avvenire ad esempio attraverso la copolimerizzazione di tiofeni con unità diverse (fluoreniche, pirroliche, benzotiadiazoliche, etc.) oppure con l'introduzione sugli anelli di gruppi sostituenti opportunamente disegnati. I polimeri a gradiente di *gap* sono un altro sistema ingegnoso per sfruttare al meglio una ampia fetta dello spettro solare; il concetto è quello di avere all'interno di una stessa catena una distribuzione di segmenti a diversa lunghezza di coniugazione. Questo può essere facilmente realizzato nei poli(fenileni vinitilici): due delle vie di sintesi dei PPV sono basate sulla deidroalogenazione o sulla desolfurazione di polimeri precursori a catena satura, che generano le insaturazioni e quindi la coniugazione; controllando le reazioni si riesce a creare i gradienti di lunghezze di coniugazione desiderati.

Un approccio che tende a soddisfare vari tra i requisiti sopra indicati consiste nell'impiego dei cosiddetti polimeri a "doppio cavo" (Fig. 10). In queste strutture, una catena di polimero coniugato donatore reca come sostituenti dei gruppi derivanti da molecole accettrici, legate alle unità monomeriche attraverso spaziatori non coniugati. In questo modo l'elettrone fotogenerato viene rapidamente trasferito all'accettore, che si trova a breve distanza dal sito di generazione; a questo punto la buca si dovrebbe spostare lungo il polimero, che fa da "cavo", verso l'anodo e l'elettrone sal-

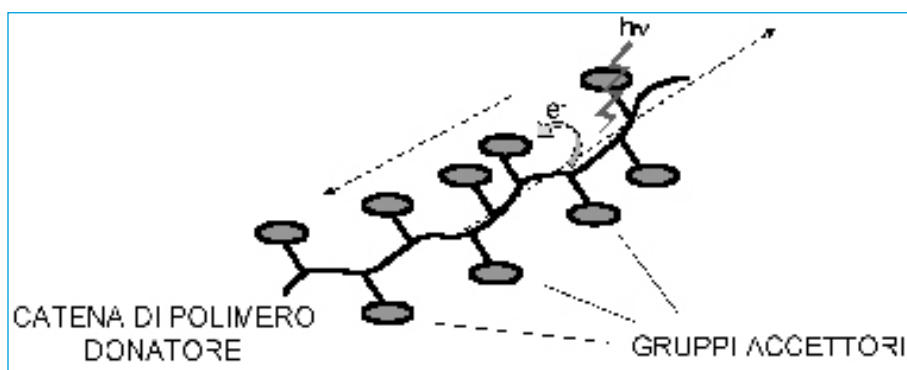


Figura 10: Rappresentazione schematica di un sistema a "doppio cavo".

tare con meccanismo di *hopping* verso il catodo, lungo l'altro "cavo". Polimeri di questo tipo sono stati già preparati e provati (catene politiofeniche con sostituenti fullerenici o perilenimmidici), ma le morfologie ottenute probabilmente sono ancora insoddisfacenti, dato che le efficienze di conversione registrate sono basse.

Al fine di ottenere una efficace organizzazione della struttura della cella a livello nanoscopico per venire incontro ai requisiti morfologici indicati in apertura di paragrafo, si può pensare di intervenire sulla struttura molecolare dei suoi componenti e di ricorrere a tecniche di *self-assembly*. La struttura ideale sarebbe quella rappresentata in Figura 11.

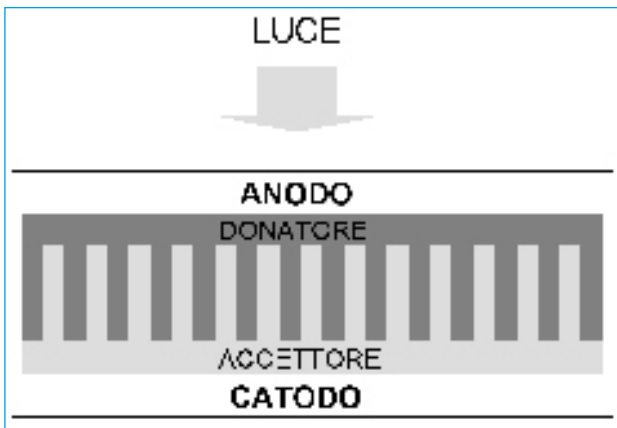


Figura 11: Architettura di una cella ideale.

Le fasi dell'accettore e del donatore devono organizzarsi in modo da formare domini di una decina di nanometri (lunghezza di diffusione degli eccitoni). Le due fasi devono avere una struttura interdigitata per favorire il cammino verso gli elettrodi, in prossimità dei quali deve essere presente una fase di puro accettore o donatore (per eliminare i cortocircuiti). Non si tratta di una situazione semplice da creare. Il ricorso a sistemi liquido-cristallini (già citato sopra), lo sfruttamento di interazioni acido-base o a legame a idrogeno, l'impiego di sistemi anfifilici (ad esempio opportuni polimeri a blocchi) e l'uso di sistemi ibridi costituiti da ossidi inorganici con cavità nanostrutturate riempite di semi-

conduttori organici sono alcune delle possibili vie esplorabili.

Molto recentemente presso la Wake University sono state realizzate celle a eterogiunzione diffusa a base di P3HT e fullerene utilizzando una geometria molto originale: una fibra di vetro viene ricoperta di strati concentrici di ITO, PEDOT-PSS, P3HT-PCBM e alluminio in modo che il tutto viene ad assumere una struttura a gusci cilindrici concentrici. Il fascio luminoso entra ad una estremità della fibra e la corrente generata viene raccolta lungo la superficie esterna della fibra stessa. Le efficienze di queste celle si aggirano intorno al 3%.

Infine, un metodo indiretto per incrementare le efficienze (applicabile sia alle celle organiche che a quelle tradizionali al silicio) si basa sull'impiego dei cosiddetti "convertitori di spettro" (Fig. 12). In questo caso non si interviene sulla struttura chimica delle specie che donano o ricevono elettroni, ma si ricorre a sostanze aggiuntive che assorbono le porzioni della radiazione alle quali la cella è "cieca" e le trasformano, grazie a fenomeni di luminescenza, in radiazione con lunghezza d'onda opportuna, compatibile con lo spettro di assorbimento del donatore di elettroni (generalmente in radiazione visibile). La conversione può interessare lunghezze d'onda elevate (IR), e in questo caso si parla di *upconversion*, oppure la componente UV dello spettro (*down-conversion*).

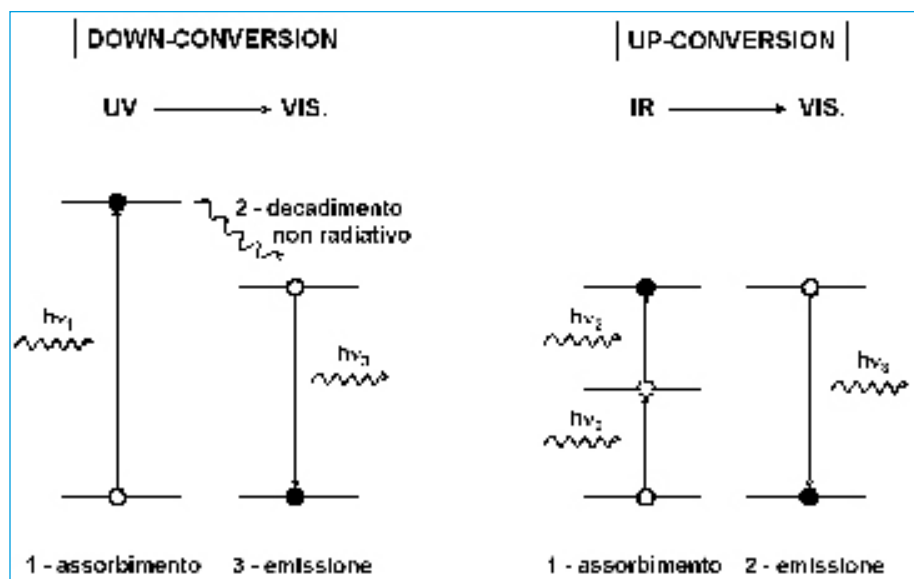


Figura 12: Impiego dei convertitori di spettro.

Tecnologie di costruzione dei dispositivi

Affinché le celle organiche possano trovare applicazione su larga scala, un requisito indispensabile consiste nel mettere a punto dei processi di fabbricazione che permettano di produrre dispositivi di area relativamente estesa. Infatti, la maggior parte dei lavori pubblicati si riferisce a celle di pochi millimetri quadrati di superficie, del tutto inadeguate ad un utilizzo pratico. Le tecniche di evaporazione (per celle organiche) o di spin-coating (per celle polimeriche) permettono ad arrivare a celle di 10 x 10 cm. Per superfici maggiori possono essere applicate tecniche serigrafiche (*screen printing*). Krebs (RisØ Lab., Roskild) ha dimostrato la possibilità di ottenere celle con superficie attiva di 6 m², ricorrendo a stampanti industriali da 1 m², collegabili in serie. Il ciclo di stampaggio è molto veloce e permette di ottenere un set di celle in 20 secondi. Un'altra tecnica studiata è la stampa a getto di inchiostro, anche se in questo caso la perfetta omogeneità dello strato organico è più difficile da raggiungere. Si tratta tuttavia di un metodo che ha dato eccellenti risultati per i transistor (TFT, FET) e i *display* organici (OLED, PLED), ed è già applicato su scala commerciale (Fig. 13).

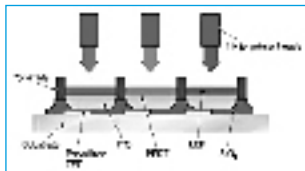


Figura 13: Applicazione della tecnica a getto di inchiostro alla realizzazione di PLED (tratto da www.cdtltd.co.uk)

Le celle devono poi essere opportunamente incapsulate per proteggerle dall'aria e dall'umidità, che creano problemi di stabilità. Anche questa operazione non è molto complicata, perché è effettuabile, come detto, con comuni macchine laminatrici di materie plastiche. Più critica è la scelta del materiale di incapsulazione: il PET, ad esempio, non garantisce una barriera sufficiente. I film di polimeri alogenati (es. polivinilidene-dicloruro) modificati con strati barriera ottenuti mediante CVD sembrano offrire una soluzione più

adeguata. In questo modo sono state fabbricate celle con capacità di resistere a 1500 ore di irraggiamento con una perdita minima di efficienza (10%). Anche in questo caso si devono menzionare gli eccellenti risultati in termini di stabilità ottenuti con OLED e PLED. Ovviamente il problema della stabilità è meno stringente se si sceglie di rinunciare alla flessibilità e alla leggerezza della cella e si ricorre al vetro come supporto e come incapsulante.

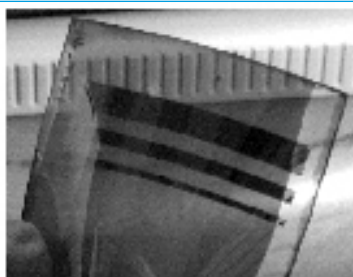
Da quanto detto appare evidente che le tecniche di realizzazione delle celle organiche hanno un costo estremamente basso, di gran lunga inferiore a quello delle celle al silicio. I costi più rilevanti sono quelli associabili ai materiali utilizzati; i fullereni (25000 \$/kg) e i polimeri descritti non sono propriamente prodotti economici allo stato attuale, ma in realtà è una questione di scala di produzione: non appena la domanda dovesse crescere i costi diminuirebbero in conseguenza (ad esempio per i fullereni alcune aziende prevedono prezzi potenziali attorno a 10 \$/kg). In ogni caso la quantità di materiale che deve essere usata per metro quadrato di cella è talmente bassa (come detto gli strati sono al massimo 100-150 nm) che se anche il costo unitario dovesse essere elevato, l'incidenza globale rimane accettabile: si pensi che con un chilogrammo di materiale si possono realizzare circa 10000 metri quadrati di superficie attiva. Dal punto di vista del costo il materiale più critico è l'ITO usato per gli elettrodi. Una alternativa efficiente ed economica all'ITO attualmente non esiste, ed è quindi desiderabile. Nonostante tutti questi problemi ancora da risolvere, gli esempi di aziende e *spin-off* che si sono lanciati in questo settore è cospicuo. Nella Figura 14 sono mostrati alcuni esempi di realizzazioni.

Considerazioni conclusive

I progressi fatti nel settore delle celle organiche negli ultimi anni sono stati enormi. La prima pubblicazione riguardante le celle Grätzel uscì nel 1991 mentre le prime celle polimeriche venivano brevettate e pubblicate attorno alla metà degli anni '90. A distanza di una quindicina di anni lo stato di avanzamento per quanto riguarda le efficienze massime raggiunte è riassunto nella tabella seguente.



www.solarisnand.com



www.p-extronics.com



ehf.un-sidenon.org/del/owipw/index.html



www.chponline.org/dacs/2007/10-1/so_snce.jpg



www.wiley-vch.de/ver/journals/2126/cover_2001/01a_sig.gif

Figura 14: Esempi di prototipi di celle solari polimeriche e organiche.

Tabella: Record di efficienza per le diverse architetture di celle polimeriche, organiche e ibride.

Tipo di cella	Efficienza	Autore	Riferimento	Anno
Dye Sensitized Solar Cell (elettrolita liquido)	11%	Grätzel	Inorg. Chem. 44 , 6841	2005
Dye Sensitized Solar Cell (elettrolita polimerico)	8,1%	Komiya	J. Photochem. Photobiol. A164 , 123	2004
ITO/CuPc/C60/BCP/Ag (eterogiunzione bistrato)	4,2%	Xue	Appl. Phys. Lett. 84 , 3013	2004
ITO/CuPc/CuPc:C60/C60/BCP/Ag (eterogiunzione planare piana)	5,0%	Xue	Adv. Mater. 17 , 66	2005
Cella Tandem Organica	5,7%	Xue	Appl. Phys. Lett. 86 , 5757	2005
P3HT regioregolare:PCBM (eterogiunzione dispersa)	6,1%	Carroll	Appl. Phys. Lett. 90 , 163511	2007
P3HT:PCBM (eterogiunzione dispersa)	3,8%	Waldauff	Thin Solid Films 451-2 , 503	2004
Cella Tandem Polimerica	6,7%	Lee	Science 317 , 222	2007
Nanorods CdSe:P3HT (cella ibrida)	2,6%	Greenham	Phys. Chem. Chem. Phys. 8 , 3557	2006

In conclusione, quindi, le celle solari organiche, e quelle polimeriche in particolare, hanno tutte le potenzialità per rappresentare in futuro se non la soluzione definitiva, almeno una formidabile risposta al problema energetico. Attualmente le prestazioni, in termine di efficienza e di stabilità, sono ancora lontane da quelle delle celle al silicio, ma se i progressi nel campo della ricerca dovessero tenere il passo di quelli degli ultimi 10 anni, è indubbio che i costi decisamente inferiori finirebbero presto con l'essere un elemento vincente per l'affermazione di questa nuova tecnologia.

Riferimenti bibliografici

1. R. Po, R. Fusco, L. Meda, F. Ferrazza. *Le celle fotovoltaiche organiche e polimeriche: parte prima - principi e meccanismo di funzionamento*. AIM Magazine 2007;2-3:24.
2. Sam-Shajing Sun. *Organic Photovoltaics – Mechanisms, Materials and Devices*. Niyazi Serdar Sariciftci Eds., Taylor & Francis, 2005.
3. Brabec CJ, Dyakonov V, Parisi J. *Organic Photovoltaics – Concepts and Realization*. Niyazi Serdar Sariciftci Eds., Springer, 2003.
4. Brabec CJ, Sariciftci NS, Hummelen JC. *Plastic solar cells*. Adv Funct Mater. 2001;11:15.
5. Spanggaard H, Krebs FC. *A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics*. Sol Ener Mat Sol Cells 2004;83:125.
6. Hoppe H, Sariciftci NS. *Organic solar cells: an overview*. J Mater Res 2004;19:1924.
7. Gunes S, Neugebauer H, Sariciftci NS. *Conjugated polymer-based organic solar cells*, Chem Rev 2007;107:1324.
8. Gledhill SE, Scott B, Gregg BA. *Organic and nano-structured composite photovoltaics: an overview*. J Mater Res 2005;20:3167.