



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Messa a punto di un processo per la realizzazione di celle
fotovoltaiche polimeriche in atmosfera controllata

P. Morvillo, R. Diana, E. Bobeico

MESSA A PUNTO DI UN PROCESSO PER LA REALIZZAZIONE DI CELLE FOTOVOLTAICHE
POLIMERICHE IN ATMOSFERA CONTROLLATA

P. Morvillo, R. Diana, E. Bobeico (ENEA UTTP)

Settembre 2010

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Usi finali

Tema: Tecnologie innovative di generazione di energia elettrica da fonti rinnovabili

Responsabile Tema: Paola Delli Veneri, ENEA

Indice

1. Introduzione
2. Processo di realizzazione
3. Caratterizzazioni elettriche
4. Conclusioni
5. Bibliografia

1 Introduzione

Negli ultimi anni il crescente bisogno di sviluppare fonti di energia rinnovabile ha aperto la strada alla ricerca di nuove tecnologie che consentano la conversione di energia solare in energia elettrica in modo economico ed efficiente.

Attualmente il mercato fotovoltaico è incentrato sui materiali inorganici ed in particolare sul silicio, sebbene siano ormai commercializzate da qualche anno celle solari a film sottile basate su altri tipi di semiconduttori inorganici [1]. Anche se il silicio resta in assoluto il materiale semiconduttore più studiato e sviluppato dal punto di vista tecnologico, presenta costi di produzione ancora relativamente elevati.

La conducibilità nei materiali polimerici fu scoperta nel 1977 da A.J. Heeger, G. McDiarmid e H. Shirakawa, ma solo nel 1985 Tang realizzò una cella solare organica, basata su Me-Ptcdi/ZnPc, con un'efficienza di conversione intorno all'1% [2]. Anche se da allora ci sono stati grandi sviluppi, con il raggiungimento di efficienze di conversione del 5% (AM 1.5) [3], tali risultati non sono ancora sufficienti per consentire la produzione su larga scala. Infatti, nel mercato dell'energia la posizione competitiva di ogni tecnologia fotovoltaica è determinata da alcuni fattori fondamentali tra i quali l'efficienza ed i costi [4].

I materiali polimerici promettono un notevole abbassamento dei costi grazie alla relativa semplicità del processo tecnologico ed offrono, al tempo stesso, sostanziali vantaggi ecologici. Infatti le celle solari polimeriche (PSC) vengono realizzate attraverso processi in soluzione a temperatura ambiente quali spin coating, screen printing e doctor blading. La ragione sta nel fatto che i polimeri, in genere, si decompongono se sottoposti a temperature troppo elevate ed inoltre hanno un peso molecolare troppo grande per l'evaporazione [5]. Altre caratteristiche che rendono i materiali polimerici molto interessanti sono l'abbondanza dei materiali precursori e la possibilità di realizzare celle solari flessibili e semitrasparenti. I polimeri coniugati, in particolare, hanno catturato l'interesse della comunità scientifica in quanto capaci di combinare le

proprietà optoelettroniche dei semiconduttori inorganici ed i vantaggi tecnologici dei polimeri convenzionali [6].

Le maggiori difficoltà nel campo delle PSC concernono la definizione di materiali che possano garantire un'efficienza di conversione adeguata e stabile nel tempo.

2 Processo di realizzazione

Di seguito viene descritto il processo per la realizzazione di celle polimeriche messo a punto nei laboratori ENEA di Portici. La struttura del dispositivo considerata è del tipo: vetro/ITO/PEDOT:PSS/blend polimerico/Al. I materiali utilizzati sono quelli che hanno dato i migliori risultati in letteratura e che sono anche disponibili commercialmente. Come materiale donore si utilizza un polimero semiconduttore, il poli-3-esil-tiofene, mentre come accettore un derivato del fullerene C60 (PCBM). Lo strato di PEDOT:PSS serve a migliorare l'interfaccia tra ITO e strato attivo. Lo schema del processo è riportato nella Figura 1.

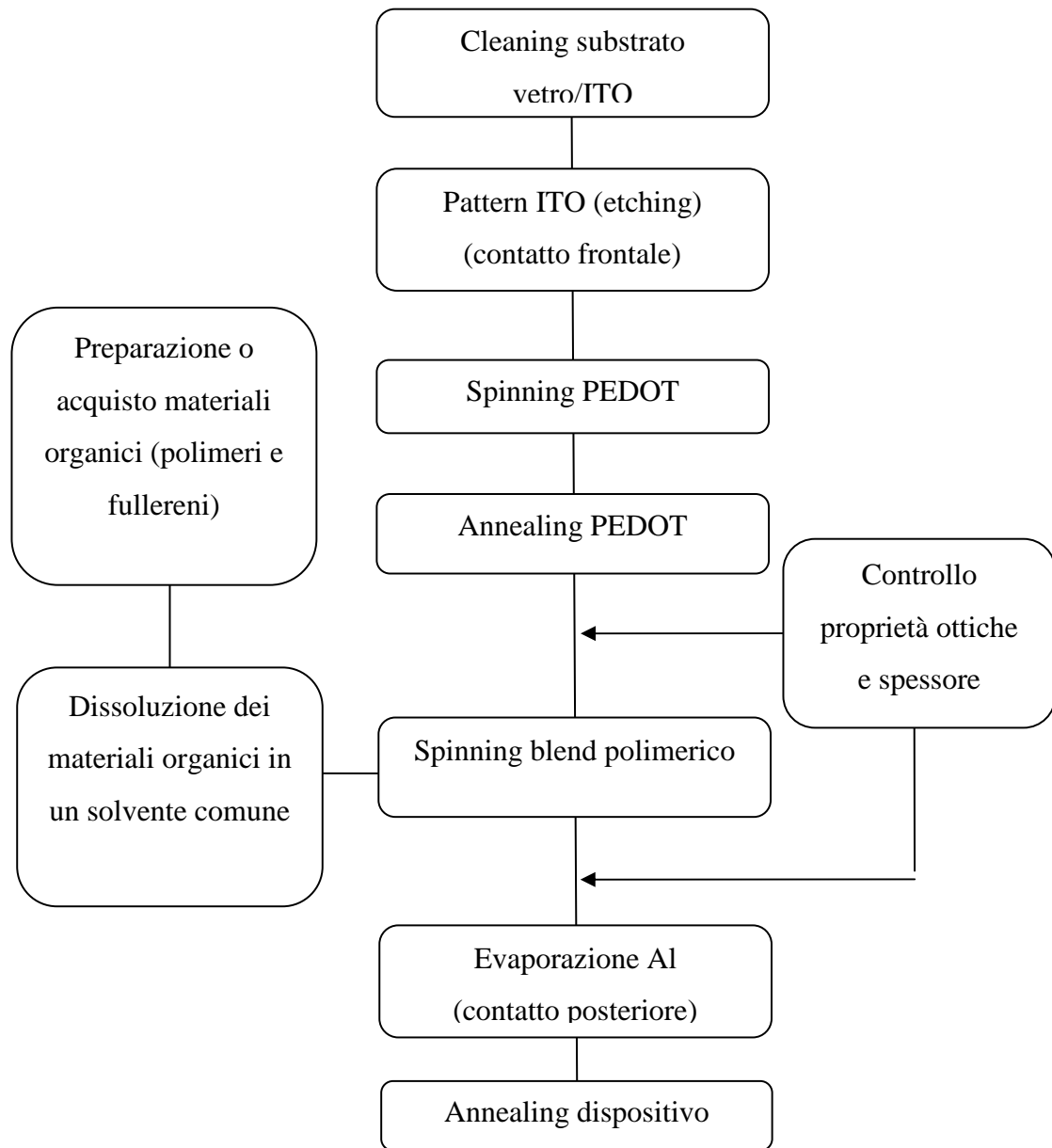


Figura 1: Layout di processo.

Il processo può essere diviso nei seguenti step realizzativi:

- 1) Definizione contatto frontale
- 2) Deposizione dello strato di PEDOT:PSS
- 3) Realizzazione del film polimerico
- 4) Deposizione contatto posteriore

Di seguito vengono descritti in dettaglio tali step, mentre si rimanda al capitolo successivo per le caratterizzazioni dei dispositivi. Occorre precisare che l'intero processo viene realizzato all'aria, sebbene le celle polimeriche risultino degradare in tali condizioni. Per il futuro si prevede di integrarlo in una glove-box, una camera riempita di azoto, in modo da eliminare umidità e ossigeno.

2.1 Definizione contatto frontale

Per la realizzazione delle celle sono stati utilizzati substrati di vetro. In realtà, con opportune modifiche, il processo è trasferibile anche su substrati di plastica, ma per evitare problematiche aggiuntive si è preferito, per la messa a punto dei vari step, lavorare su vetro. Si è partiti da un substrato di vetro Corning® 1737 (dimensioni 150×150×1,1 mm), ricoperto da un film di ITO avente spessore nominale compreso tra 120 e 160 nm, sheet resistance 5-15 Ω e trasmittanza nominale superiore all'85%, che è stato preventivamente tagliato in campioni da 2,5×2,5 cm ciascuno. Tali campioni sono stati poi lavati in bagno ad ultrasuoni con acqua deionizzata e detergente a 80°C per 120', risciacquati in acqua deionizzata, acetone e alcool isopropilico e lasciati asciugare in stufa a 140°C in vuoto per 2 ore. Successivamente è stato delimitato il contatto frontale della cella eliminando parte del film di ITO dal substrato attraverso un etching selettivo. Questo passo è necessario per evitare che nel dispositivo finale si creino corto circuiti. La parte di ITO che non doveva essere rimossa è stata protetta tramite maschera di resist ottenuta per fotolitografia. I campioni sono stati quindi immersi per 11' in una soluzione composta da HCl (100 ml), acqua deionizzata (50 ml) e HNO₃ (25 ml), per rimuovere l'ITO dalle zone non protette. Successivamente sono stati risciacquati in acqua deionizzata, acetone ed alcool isopropilico, per rimuovere i residui di acido, e lasciati asciugare in vuoto a 140°C per 2 ore (Figura 2).



Figura 2: Etching selettivo dell'ITO

2.2 Deposizione dello strato di PEDOT:PSS

Successivamente, un sottile strato di PEDOT:PSS è stato depositato per spin coating a 5000 rpm da una soluzione acquosa di BAYTRON® P electronic grade (contenuto solido circa 2,5%), previo filtraggio in filtri con porosità 0,45 µm, dopodiché i campioni sono stati sottoposti ad annealing a 150°C per 60' su piastra in glove box. Lo spessore dello strato di PEDOT:PSS così ottenuto è stato controllato al profilometro ed è risultato essere di 50-55 nm (Figura 3).



Figura 3: Deposizione dello strato di PEDOT:PSS

2.3 Realizzazione del film polimerico

Per quanto riguarda il blend polimerico, che costituisce lo strato attivo e quindi influenza in modo determinante le prestazioni della cella, sono stati utilizzati il P3HT (poly(3-hexylthiophene-2.5-diyl) regioregolare) come donore e un derivato del fullerene C60, il PCBM ([6,6]-C61 butyric acid methyl ester) come accettore. Entrambe queste molecole sono disponibili commercialmente e a tutt'ora rappresentano i materiali che hanno risultati migliori nel settore delle celle del tipo polimero-fullerene. Per la dissoluzione del blend di P3HT:PCBM è stato scelto come solvente il clorobenzene, in quanto è stato osservato che con l'impiego di altri solventi si ottengono film con caratteristiche morfologiche peggiori che comportano valori poco soddisfacenti soprattutto per la J_{sc} e l'efficienza [19]. Inoltre, il PCBM presenta maggiore solubilità in clorobenzene rispetto al cloroformio, altro solvente comunemente adoperato nella preparazione delle PSC. Per la realizzazione della soluzione sono stati utilizzati 10mg di P3HT e 8mg di PCBM che sono stati sciolti in 1mL di cloro benzene. La

miscela è stata tenuta sotto agitazione per alcune ore. Successivamente è stata filtrata con filtri di porosità $0,2 \mu\text{m}$ e depositata mediante spin coating a 600 rpm. I film risultanti hanno uno spessore di circa 100 nm (Figura 4).

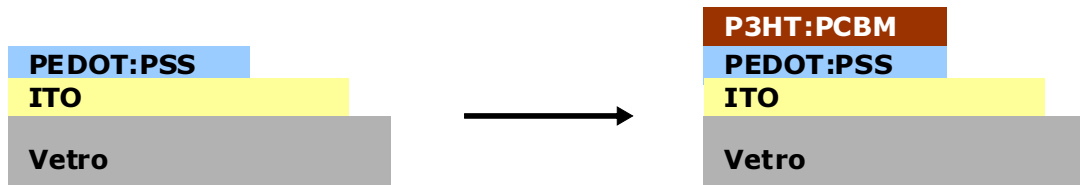


Figura 4: Deposizione dello strato di P3HT:PCBM

Va ricordato che lo spessore dello strato attivo è un altro dei fattori chiave nel processo di realizzazione di una PSC e può essere modificato agendo sui parametri di spinning, ossia la velocità di rotazione, il tempo di spinning e l'accelerazione iniziale. Altri fattori che influenzano lo spessore dei film ottenuti per spin coating sono le dimensioni del substrato e l'architettura dello spinner stesso. La qualità superficiale del substrato, invece, determina l'uniformità del film. La presenza di impurità, ad esempio, porta a depositare strati visibilmente disomogenei, pertanto i passi preliminari di pulizia e patterning sono di un'importanza cruciale per il corretto funzionamento dei dispositivi.

2.4 Deposizione contatto posteriore

Successivamente i campioni sono stati preparati per l'evaporazione del contatto posteriore utilizzando una maschera metallica per delineare l'elettrodo negativo e, di conseguenza, l'area dell'intero dispositivo. I campioni sono stati quindi trasferiti nella camera di un evaporatore termico e lasciati in ultra-high-vacuum per tutta la notte. Il giorno seguente, un film di Al di 100 nm è stato evaporato sulla superficie dello strato attivo (Figura 5). La pressione iniziale nella camera di evaporazione era di circa 10^{-7} mbar. Infine, il dispositivo finale è stato sottoposto ad annealing a 150°C per 60' in vuoto.

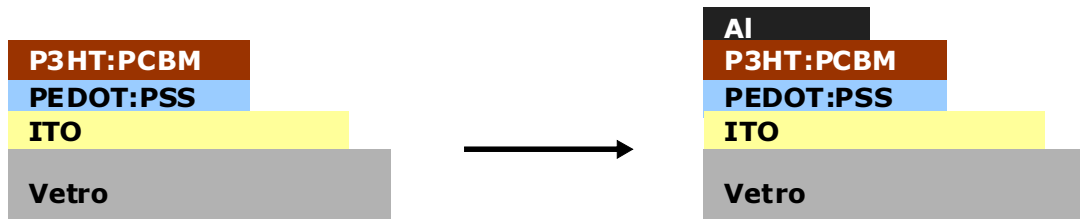


Figura 5: Deposizione del contatto metallico in alluminio.

3 Caratterizzazioni elettriche

I dispositivi finali sono stati caratterizzati tramite misura di efficienza quantica esterna, IV al buio e IV sotto luce.

L'efficienza quantica esterna per un prototipo realizzato è riportato in Figura 6. Il picco di efficienza quantica (intorno ai 500 nm) si attesta sul 75% e si avvicina molto ai migliori valori riportati in letteratura per questo sistema.

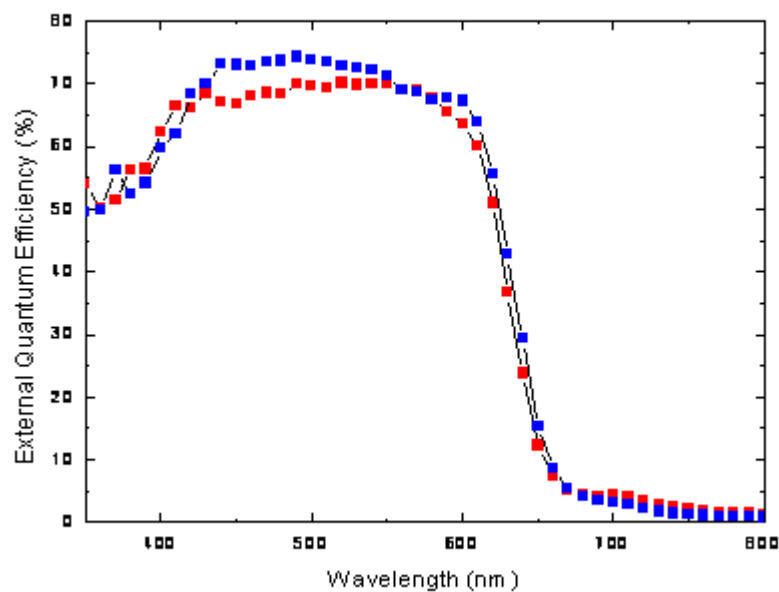


Figura 6: Efficienza quantica esterna di un prototipo di cella polimerica realizzato.

L'IV light viene riportata in Figura 7.

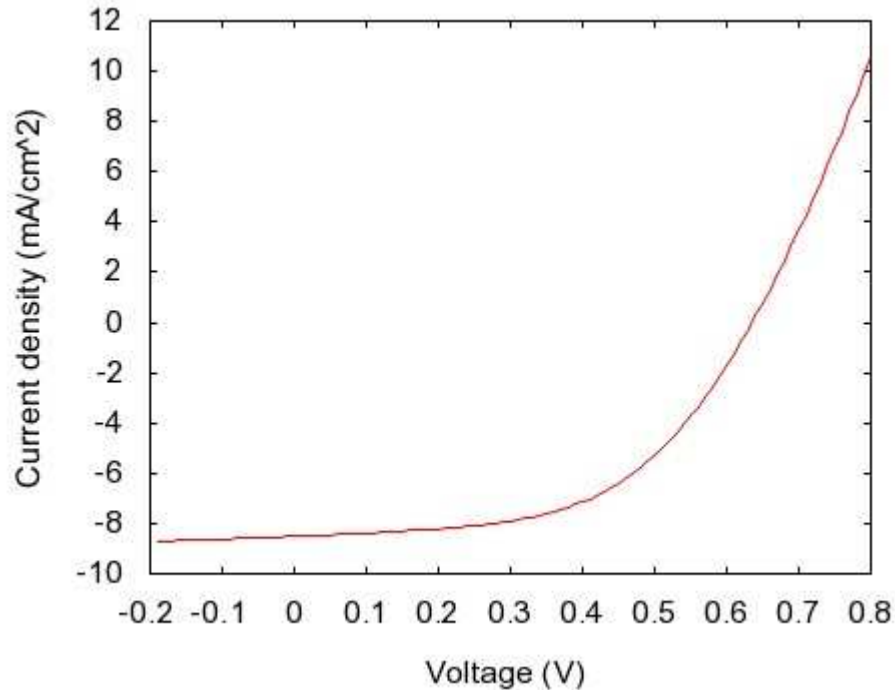


Figura 7: Caratteristica corrente-tensione sotto luce (spettro AM1.5G) per un prototipo di cella polimerica realizzato.

I parametri dell'IV light relativi al miglior dispositivo sono i seguenti:

$$\text{Eff} = 2.90 \%$$

$$\text{FF} = 53.6 \%$$

$$\text{Jsc} = 8.51 \text{ mA/cm}^2$$

$$\text{Voc} = 635 \text{ mV}$$

La Voc è uguale alle migliori riportate in letteratura per questa struttura di cella. La Jsc può essere ancora migliorata (probabilmente ottimizzato lo spessore del materiale attivo). Risulta ancora basso il Fill Factor (in letteratura si arriva al 65%) a causa del valore della resistenza serie non molto basso. Il valore di efficienza ottenuto è incoraggiante tenendo conto dell'area del dispositivo (0.8 cm², mentre in letteratura i record sono relativi ad aree di 0.1cm²).

4 Conclusioni

In questo rapporto tecnico è stata fatta una breve panoramica sulla tematica delle celle fotovoltaiche polimeriche. Sono state descritte le principali architetture di dispositivo attualmente oggetto di indagine e fatto uno stato dell'arte della tecnologia. Successivamente è stato descritto il processo di realizzazione di tali dispositivi messo a punto presso i laboratori ENEA di Portici, partendo da materiali commerciali già usati con successo da altri gruppi di ricerca. In particolare come materiale donore è stato utilizzato il poli-3-esiltiofene e come materiale accettore un derivato del fullerene C60. Le celle realizzate sono state caratterizzate mediante misura di efficienza quantica, IV dark e IV light. I dispositivi mostrano picchi di efficienza quantica superiori al 75% a 500nm e un'efficienza di conversione del 2.9%. L'area attiva delle celle è di 0.8cm².

5 Bibliografia

- [1] P. Morvillo, E. Bobeico, A. De Sio, A. Romano, *Realizzazione e caratterizzazione di celle fotovoltaiche polimeriche: definizione dei processi e primi risultati*, EGI 08031
- [2] A.J.Heeger, W.Ma, X. Gong, C. Yang, K. Lee, *Thermally stable, efficient polymer solar cell with nanoscale control of the interpenetrating network morphology*, *Advanced Functional Materials*, 15, 1617-1622, 2005
- [3] M.M. Wienk, J.M. Kroon, W.J.H. Verhees, J. Knol, J.C. Hummelen, P.A. van Hal, R.A.J. Janssen, *Efficient methano [70] fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaics cells*, *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 3371, 2003
- [4] T. Yamanari, T. Taima, J. Sakai, K. Saito, *Highly efficient organic thin-film solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and soluble C₇₀ fullerene derivative*, *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 1230, 2008.
- [5] E. Bundgaard, F.C. Krebs, *Low band gap polymers for organic photovoltaics*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 954, 2007
- [6] J.I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications Inc, 1971