



Ricerca di Sistema elettrico

Messa a punto di strati luminescenti per celle fotovoltaiche organiche

P. Morvillo, R. Ricciardi, R. Diana, C. De Rosa



MESSA A PUNTO DI STRATI LUMINESCENTI PER CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE

P. Morvillo (ENEA), R. Ricciardi, R. Diana, C. De Rosa (Università degli Studi di Napoli "Federico II" - Dipartimento di Scienze Chimiche)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare

Obiettivo: Sviluppo di celle organiche

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di materiali innovativi a base di copolimeri a blocchi per celle fotovoltaiche"

Responsabile scientifico ENEA: Pasquale Morvillo



Responsabile scientifico Università di Napoli: Prof. Claudio De Rosa

Indice

| | |
|---|-----|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 5 |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI | 6 |
| 2.1 PARTE SPERIMENTALE | 6 |
| 2.1.1 <i>Materiali per gli strati LDS</i> | 6 |
| 2.1.2 <i>Caratterizzazione degli strati LDS</i> | 6 |
| 2.1.3 <i>Realizzazione e caratterizzazione di films polimerici luminescenti con Lumogen</i> | 6 |
| 2.1.4 <i>Realizzazione e caratterizzazione di Celle Solari Polimeriche</i> | 6 |
| 2.1.5 <i>Caratterizzazione dei dispositivi</i> | 7 |
| 2.2 STRATI LDS CONTENENTI LUMOGEN | 8 |
| 2.3 APPLICAZIONE DI UNO STRATO DOWN-SHIFTING CONVERTER AD UNA CELLA FOTOVOLTAICA ORGANICA | 10 |
| 2.4 APPLICAZIONE DI UNO STRATO INTERLAYER LUMINESCENTE AD UNA CELLA FOTOVOLTAICA ORGANICA | 103 |
| 3 CONCLUSIONI..... | 14 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI | 15 |
| 5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI..... | 15 |

Sommario

Sono stati preparati e caratterizzati strati luminescenti che funzionano come convertitori di radiazione solare, da applicare esternamente ai dispositivi organici fotovoltaici per migliorarne le prestazioni. In particolare sono stati investigati strati *luminescent down-shifting* (LDS) vale a dire in grado di convertire radiazione di lunghezza d'onda a più alta energia, non efficientemente assorbita dallo strato attivo di un dispositivo, in radiazione di lunghezza d'onda più alta che rientri nell'intervallo di assorbimento delle celle. Gli strati LDS realizzati hanno struttura del tipo *host-guest* ed hanno visto per la loro preparazione l'impiego di materiali polimerici quali il polimetimetacrilato (PMMA), il polistirene (PS) ed un copolimero a blocchi PMMA-*block*-PS come matrice ospitante (*host*) e della molecola Lumogen F® Blue come centro di fotoluminescenza (*guest*) da disperdere all'interno del film polimerico. I films LDS sono stati ottenuti mediante spin-coating su vetro di una soluzione in toluene dei due componenti (polimero:Lumogen), mantenendo fisso il loro rapporto in peso (95:5). La loro caratterizzazione mediante spettrofotometria di assorbimento e fotoluminescenza mostra che essi hanno proprietà di *luminescent down-shifting* adeguate alla loro applicazione su un dispositivo organico fotovoltaico. Pertanto è stata effettuata una prova preliminare di applicazione di un film LDS costituito da PMMA (6%wt) e Lumogen (0.3%wt) sulla superficie di vetro esterna di una cella solare polimerica a struttura inversa del tipo: Vetro/ITO/ZnO/PBDTTT-C:[70]PCBM/MoO₃/Ag. Le prestazioni del dispositivo prima e dopo l'applicazione dello strato aggiuntivo, mostrano un lieve peggioramento delle prestazioni probabilmente dovuto ad una scarsa emissione da parte dello strato LDS legato all'elevato spessore dello strato. Ulteriori esperimenti sono in corso per ottimizzare lo strato LDS con PMMA e testare il funzionamento di strati LDS ottenuti con altri materiali.

Parallelamente è stato messo a punto uno strato interlayer luminescente (PFN) che funge anche da trasportatore di elettroni e sono stati realizzati dispositivi con la struttura vetro/ITO/PFN/blend/MoO₃/Ag. Tale configurazione ci ha permesso di raggiungere una efficienza di conversione superiore all'8%.

1 Introduzione

Uno dei maggiori problemi che limita l'efficienza di conversione dei dispositivi fotovoltaici è che essi non sono in grado di sfruttare l'intero spettro solare (280 -2500nm). Ciò è legato al fatto che ciascuno dei materiali impiegati per realizzare le celle fotovoltaiche funziona solo in un ristretto intervallo di lunghezze d'onda che corrisponde ad un insieme di fotoni con energia adatta alla *bandgap* di quel materiale. In pratica soltanto i fotoni ad energia più elevata della *bandgap* vengono assorbiti ed il loro eccesso di energia viene rilasciato nel materiale sotto forma di calore. I fotoni ad energia più bassa della *bandgap* invece non vengono assorbiti. Pertanto, per minimizzare sia le perdite di energia associate alla radiazione trasformata in calore che quelle dovute a radiazione non assorbita (di lunghezza d'onda inferiore alla *bandgap*) si possono utilizzare materiali luminescenti che operino da "convertitori spettrali" della radiazione. In generale il termine luminescenza si riferisce al fenomeno di emissione della luce da parte di un materiale dopo che esso ha assorbito energia. La luminescenza può essere prodotta da diverse sorgenti di energia, quali la radiazione elettromagnetica, i campi elettrici, i raggi X etc. La luminescenza dovuta alla foto-eccitazione viene indicata come foto-luminescenza e comprende la fluorescenza e la fosforescenza entrambe ampiamente studiate nella ricerca moderna e che si distinguono per i tempi di decadimento. La fluorescenza ha tempi di decadimento, dopo che la sorgente è stata rimossa, piuttosto brevi ($\tau < 10$ ms) mentre la fosforescenza ha tempi molto più lunghi ($\tau > 0.1$ s). I solidi inorganici che danno luogo a fenomeni di luminescenza vengono definiti materiali luminescenti (o fosfori). L'efficienza di conversione di un materiale luminescente, definita come efficienza quantica o efficienza energetica è un parametro importante nelle applicazioni pratiche. L'efficienza quantica (o resa quantica) è infatti la frazione dei fotoni in entrata che contribuiscono al processo ottico desiderato. L'efficienza energetica invece è il rapporto tra la potenza in uscita e quella in ingresso. Il vantaggio dell'utilizzo di "convertitori spettrali" è che essi sono esterni al dispositivo e pertanto possono essere ottimizzati indipendentemente da esso direttamente sul substrato su cui verranno depositati. Uno tra i principali metodi utilizzati per migliorare le prestazioni delle celle solari è l'applicazione di uno strato *luminescent down-shifting* (LDS) [1-2]. In pratica il metodo consiste nel depositare sulla parte frontale del dispositivo uno strato (per lo più polimerico) contenente molecole luminescenti in grado di assorbire e convertire radiazione di lunghezza d'onda a più alta energia, non efficientemente assorbita dallo strato attivo e convertirla in radiazione di lunghezza d'onda più alta (fotoni di energia più bassa) che rientri nell'intervallo di assorbimento delle celle. Il *luminescent down-shifting* è un processo a singolo fotone che consiste nella trasformazione di un fotone assorbito ad alta energia in un fotone ad energia più bassa. Tale processo è regolato dalla legge di Stokes con cambiamenti di lunghezza d'onda chiamati spostamenti di Stokes (Stokes shifts). In pratica lo *shift* di Stokes è la distanza tra il massimo del picco di assorbimento di una molecola luminescente e quello del suo picco di emissione. L'efficienza di conversione di un processo *down-shifting* non può superare il 100% a differenza di altri processi quali il *quantum cutting* [1]. Nonostante tale limite, il *down-shifting* può essere utile per migliorare l'efficienza dei dispositivi che presentino una insoddisfacente risposta spettrale a basse lunghezze d'onda mediante lo spostamento della luce solare a bassa lunghezza d'onda (per lo più ultravioletto e blu) in un intervallo di lunghezza d'onda più alta dove la risposta spettrale della cella solare è migliore. Tipicamente i materiali LDS assorbono luce solare a bassi valori di lunghezza d'onda (300 ÷ 500 nm) e la riemettono a valori di lunghezza d'onda più elevati dove l'efficienza quantica esterna del dispositivo è alta. Per migliorare le attuali prestazioni dei nostri dispositivi organici fotovoltaici (OPV) si è pensato di applicare ad essi uno strato lineare aggiuntivo esterno LDS del tipo host-guest. Esso è formato da un polimero (host) in cui vengono disperse molecole luminescenti (guest). Una delle principali problematiche da affrontare nella realizzazione di questo tipo di strato LDS è la dispersione delle molecole luminescenti nella matrice polimerica scelta. Sono state effettuate prove di dispersione di una molecola luminescente sia in omopolimeri quali polimetilmetacrilato (PMMA) e polistirene (PS) che in un copolimero diblocco PMMA-b-PS avente i due blocchi con valori di masse molecolari confrontabili e pertanto in grado di ordinarsi in domini lamellari per investigare la possibilità di disperdere le molecole luminescenti in modo preferenziale all'interno di uno soltanto dei due blocchi. Studi precedenti infatti hanno mostrato la possibilità di

disperdere preferenzialmente in uno solo dei blocchi del copolimero (PS) nanoparticelle metalliche (es. AuNPs) [3]. Nel presente studio sono state infine condotte prove preliminari per testare il funzionamento degli strati LDS lineari realizzati sui dispositivi fotovoltaici.

Parallelamente a questo approccio è stata avviata un'attività sulla messa a punto di strati luminescenti da utilizzare come interlayer nel dispositivo: in questa configurazione, la scelta del materiale luminescente è più critica in quanto esso deve possedere anche opportune caratteristiche elettriche. Poiché lo strato luminescente resta all'interno del dispositivo, quest'ultimo approccio risulta interessante in quanto, un successivo incapsulamento della cella (posto sul back) riesce a preservare tutta la struttura.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Parte Sperimentale

2.1.1 Materiali per gli strati LDS

Come molecola luminescente da disperdere nella matrice polimerica si è utilizzato una naftalimide commerciale, il Lumogen® F Blue 650 (BASF). Per la realizzazione degli strati LDS da applicare esternamente ai dispositivi fotovoltaici sono stati testati i seguenti polimeri come *host* : polimetilmetacrilato (PMMA) della Aldrich avente un valore di $M_w \approx 120.000$, polistirene (PS) di sintesi con $M_w \approx 28.770$ ed infine un copolimero diblocco PMMA-*block*-PS (Polymer Source) con $M_n \approx 26.000$ - b - 25.000 ed indice di polidispersità (PDI) = 1.06. I solventi utilizzati sono il toluene e l' 1,2-diclorobenzene (Aldrich).

2.1.2 Caratterizzazione degli strati LDS

I films depositati su vetro Corning® Eagle 2000 sono stati caratterizzati mediante spettroscopia di assorbimento UV-Vis utilizzando uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 900. Gli spettri di emissione di fotoluminescenza per tutti i films LDS sono stati registrati con uno strumento Fluorolog 3 della Horiba Jobin Yvon Instruments SA, eccitando i campioni con un radiazione di lunghezza d'onda pari a 370 o 390 nm. Gli spessori dei films sono stati determinati con un profilometro TENCOR P-10 Surface Profile.

2.1.3 Realizzazione e caratterizzazione di films polimerici luminescenti con Lumogen

Nel caso della molecola Lumogen® F Blue, sono state effettuate prove di dispersione in PMMA, PS e nel copolimero diblocco PMMA-*b*-PS. I films polimerici sono stati depositati su vetro Corning® Eagle 2000 mediante *spin coating* di soluzioni di PMMA e Lumogen in toluene. I films sono stati lasciati ad asciugare all'aria per 2 h e successivamente una notte in stufa da vuoto a temperatura ambiente. Le condizioni in cui sono stati realizzati i films di PMMA e Lumogen ed il loro spessori sono riassunti in Tabella 1. I films di PS e di PMMA-*block*-PS contenenti Lumogen sono stati realizzati nelle stesse condizioni del film **A** di PMMA vale a dire utilizzando una concentrazione di polimero pari al 2%wt e di Lumogen pari allo 0.1%wt.

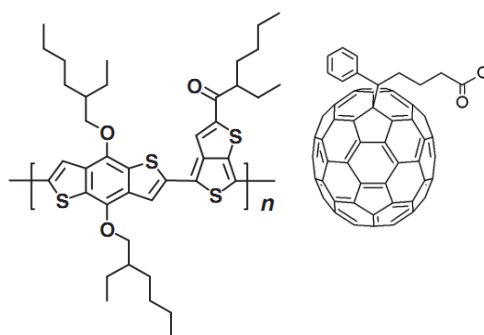
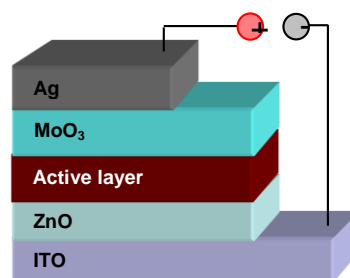
Tabella 1. Condizioni sperimentali per la realizzazione di film di PMMA contenenti Lumogen® F Blue su vetro mediante spin coating da soluzione in toluene

| Sample | POLIMERO (%wt) | LUMOGEN BLU (%wt) | Spin coating rate (nm) | Spessore (nm) |
|----------|----------------|-------------------|------------------------|---------------|
| A | 2 | 0.1 | 2000 | 100 |
| B | 6 | 0.3 | 1000 | 550 |

2.1.4 Realizzazione e caratterizzazione di Celle Solari Polimeriche

Sono stati preparati dispositivi fotovoltaici a struttura inversa con la seguente struttura: Vetro/ITO/ZnO/PBDTTT-C:[70]PCBM/MoO₃/Ag (Figura 1). I substrati di vetro Corning® Eagle 2000 ricoperti di ITO sono stati forniti dalla Delta Technologies, LTD, ed hanno una resistenza di *sheet* pari a 10 Ω×cm². Il PBDTTT-C ed il [70]PCBM sono stati forniti dalla Solarmer e Solenne BV rispettivamente, ed utilizzati tal quali. Lo ZnO è stato sintetizzato mediante procedura sol-gel utilizzando acetato di zinco diidrato (Aldrich, 99.9%) and etanolamina (Aldrich, 99.5%) in 2-metossi-etanolo (Aldrich) in accordo al riferimento [4]. Nel

dispositivo fotovoltaico a struttura inversa realizzato uno strato intermedio di ZnO di spessore 40 nm è stato deposto mediante *spin coating* sulla superficie di ITO di un substrato vetro/ITO. Lo strato attivo (80 nm) è stato preparato sciogliendo il copolimero con unità benzoditiofene-tienotiofene PBDTTT-C (15 mg/ml) (Figura 1) ed il fullerene [70]PCBM (22.5 mg/ml) in un miscela di due solventi 1,2-dichlorobenzene:1,8-diiodoctane (97:3%vol) e successivamente deponendo tale soluzione, mediante *spin coating*, sulla superficie dello strato di ZnO. Gli strati successivi di MoO₃ (5 nm) e di Ag (100 nm) sono stati ottenuti mediante procedura sequenziale di evaporazione termica, utilizzando una maschera di geometria opportuna per formare l'anodo superiore.



PBDTTT-C [70]PCBM

Figura 1. Architettura della cella polimerica solare inversa. Struttura chimica dei materiali utilizzati come strato attivo del dispositivo: PBDTTT-C e [70]PCBM.

2.1.5 Caratterizzazione dei dispositivi

Le celle polimeriche solari sono state caratterizzate in aria e senza essere incapsulate mediante misure di efficienza quantica esterna (EQE) e IV light eseguite sotto luce solare simulata AM 1.5G. La curva caratteristica IV light è stata misurata con un apparecchio Keithley 240 (Keithley Instruments Inc., Cleveland, USA). La rampa di voltaggio impiegata, controllata attraverso un programma PC, è stata di 10 mV/s dal potenziale positivo a quello negativo. L'illuminazione sotto luce simulata AM 1.5G è stata fornita da un Simulatore Solare di classe "AAA" della Photo Emission Tech solar simulator, Modello CT100AAA, equipaggiato con una lampada di Xeno e la sua intensità è stata calibrata utilizzando una cella di riferimento dotata di un filtro KG5 per l'intensità di 1 sole come 100 mW/cm². Tutte le misure fotovoltaiche sono state registrate all'aria a temperatura ambiente (25°C).

2.2 Strati LDS contenenti Lumogen

Una volta asciugati, i films polimerici contenenti il Lumogen sono stati caratterizzati mediante spettrofotometria. In Figura 2 sono riportate le curve di trasmittanza di un film di PMMA su vetro, ottenuto mediante spin-coating di una soluzione in toluene al 2%wt con 0.1%wt di Lumogen. Per confronto si riportano anche la curve relativa ad un film di PMMA (2%wt) senza Lumogen preparato nelle stesse condizioni e quella del vetro Corning. Il PMMA (curva nera) ha valori di trasmittanza elevati ($\approx 86 \div 92\%$) nell'intervallo di lunghezza d'onda 360 - 800nm.

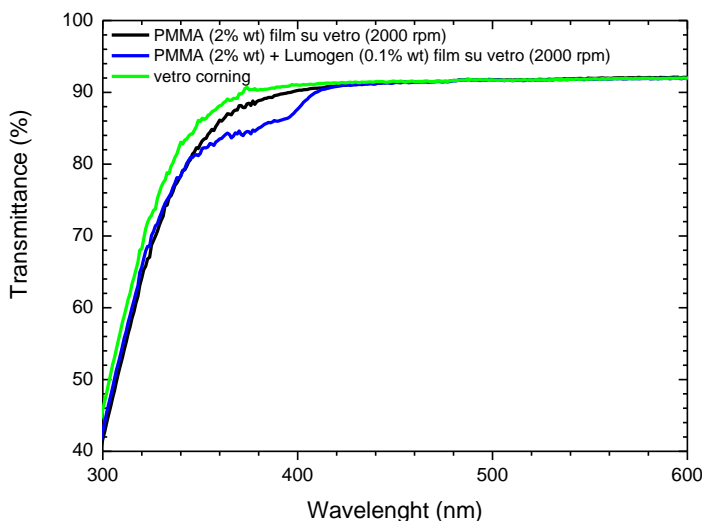


Figura 2. Curve di trasmittanza di vetro Corning (linea verde) e films depositi su vetro di PMMA (2%wt, linea nera) e PMMA (2%wt) con Lumogen (0.1%wt) (linea blu).

Il film di PMMA in cui è stato disperso il Lumogen presenta valori di trasmittanza sovrapponibili a quelli del solo PMMA in quasi tutto l'intervallo di lunghezza d'onda. La riduzione dei valori nell'intervallo 350 - 400nm è invece dovuto all'assorbimento da parte del Lumogen. In Figura 3 sono invece riportate le curve dei film su vetro di polistirene (PS) con e senza Lumogen ottenuti con procedura analoga a quella utilizzata per il PMMA (PS=2%wt in toluene, Lumogen Blu=0.1%wt). Anche il film di PS presenta valori elevati di trasmittanza (86-90%) nell'intervallo di $\lambda = 360 - 800$ nm.

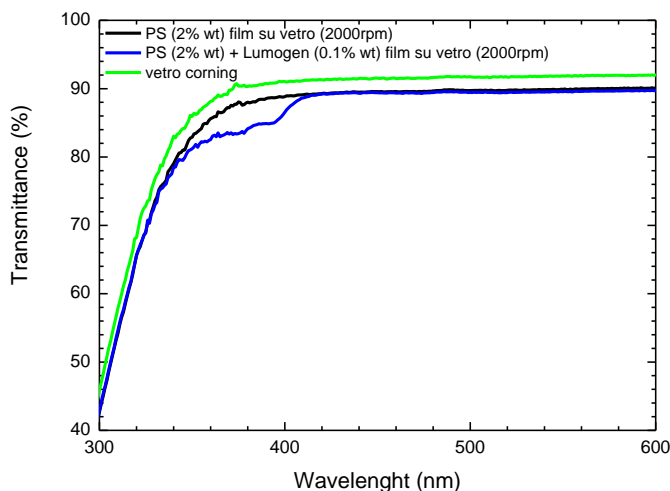


Figura 3. Curve di trasmittanza di vetro Corning (linea verde) e film depositi su vetro di PS (2%wt, linea nera) e PS (2%wt) con Lumogen (0.1%wt) (linea blu).

Nel film di PS con il Lumogen si ha assorbimento da parte di quest'ultimo nell'intervallo 350 - 400nm come nel caso del PMMA. La curva di trasmittanza del film del copolimero PMMA-*b*-PS in cui è stato disperso il Lumogen Blu è molto simile a quella dei films analoghi ottenuti con PMMA e PS rispettivamente (Vedi Figura 4).

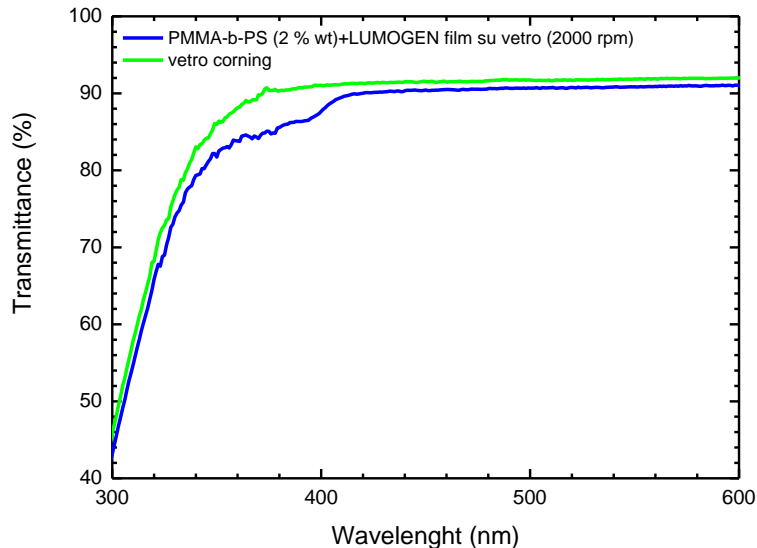


Figura 4. Curve di trasmittanza di vetro Corning (linea verde) e film depositato su vetro di PMMA-block-PS (2%wt) con Lumogen (0.1%wt) (linea blu).

In Figura 5 vengono riportate le curve di assorbimento e quelle di fotoluminescenza (mediante eccitazione a 370 nm) per due films di PMMA contenenti Lumogen ottenuti, con la stessa procedura, ma a partire da soluzioni a diversa concentrazione di PMMA (2 e 6%wt) mantenendo però invariato il rapporto in peso Lumogen:PMMA (5%) (vedi Tabella 1). L'analisi delle curve di assorbimento e di PL mostra che nel caso del film di PMMA e Lumogen ottenuto da soluzione in toluene più concentrata (PMMA=6%, curve rosse) si ha un picco di assorbimento centrato a ≈ 370 nm stretto e più intenso di quello del film più sottile (PMMA=2%wt, curve nere) mentre il picco di PL è estremamente slargato e di minore intensità. Al contrario, il film più sottile (≈ 100 nm), sebbene mostri un picco di assorbimento più basso e slargato mostra un picco di fotoluminescenza molto più stretto ed intenso del film più spesso (≈ 500 nm). Tali fenomeni dipendono probabilmente dal diverso spessore dei due films [2]. In Figura 6 vengono riportate le curve di assorbimento e quelle di fotoluminescenza (eccitazione a 370 nm) per un film di PMMA-*block*-PS (2%wt) contenente Lumogen (0.1%wt). Come si vede le curve di assorbimento e di fotoluminescenza sono molto simili a quelle ottenute per il film di PMMA e Lumogen preparato utilizzando la stessa concentrazione e lo stesso rapporto fra i 2 componenti (Figure 5 e 6).

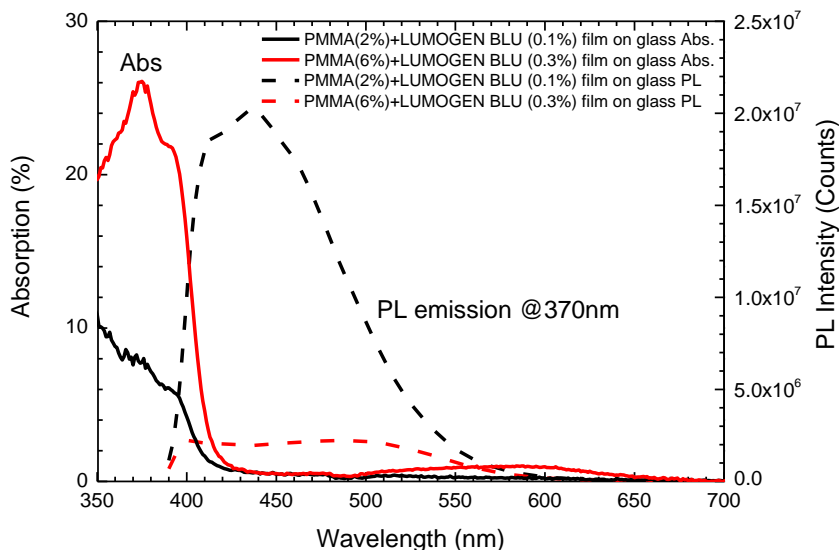


Figura 5. Curve di assorbimento e di fotoluminescenza di films su vetro di PMMA e Lumogen Blue di diverso spessore: 100 nm (curve nere) e 550 nm (curve rosse).

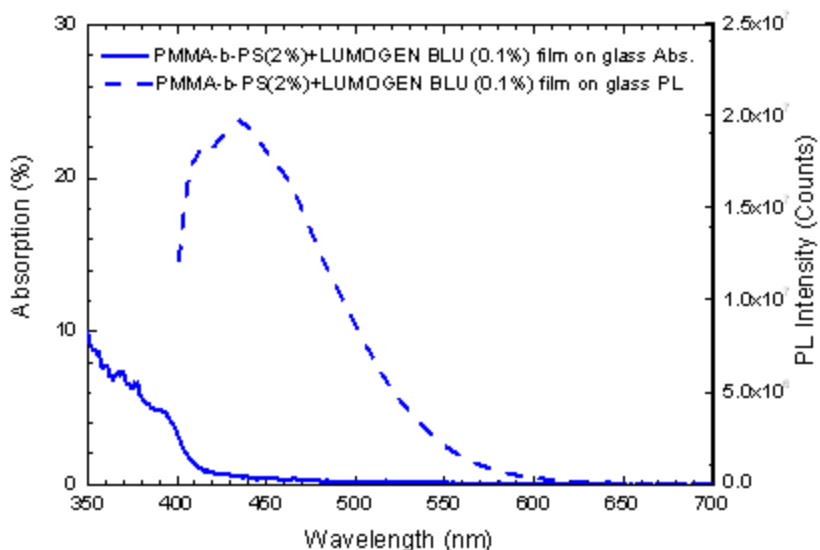


Figura 6. Curve di assorbimento e di fotoluminescenza di film su vetro di PMMA-block-PS (2%wt) e Lumogen Blue (0.1%wt) ottenuto mediante spin coating da soluzione in toluene.

2.3 Applicazione di uno strato down-shifting converter ad una cella fotovoltaica organica

Tutti gli strati LDS realizzati su vetro hanno mostrato proprietà di *luminescent down-shifting* adeguate alla loro applicazione su di un dispositivo organico fotovoltaico. E' stato condotto un esperimento per verificare l'effetto dell'applicazione dello strato di PMMA e Lumogen su uno dei nostri dispositivi fotovoltaici organici. In particolare, uno strato di PMMA (6%wt) e Lumogen (0.3%wt) è stato depositato su di un dispositivo fotovoltaico avente come strato attivo una blend di PBDTTT-C:[70]PCBM (1:1.5). Tale blend assorbe nell'intervallo di lunghezza d'onda 400-800 nm (Figura 7) e tipicamente funziona nell'intervallo di $\lambda = 400 - 800$ nm. Pertanto cui l'applicazione del nostro strato LDS, che assorbe a valori di $\lambda \approx 370$ nm ed emette

nell'intervallo 400-600 nm, ad un dispositivo basato su tale blend potrebbe portare ad un miglioramento di efficienza.

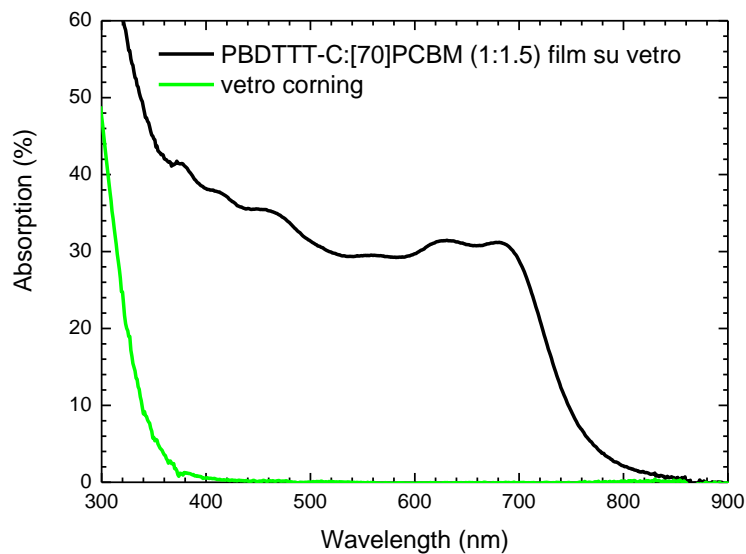


Figura 7. Curva di assorbimento di un film depositato su vetro di PBDTTT-C (15mg/mL):[70]PCBM (1:1.5).

Sono state effettuate prove preliminari di deposizione di uno strato di PMMA in cui è stato disperso il Lumogen sulla superficie esterna di un dispositivo a struttura *inversa* Vetro/ITO/ZnO/PBDTTT-C:[70]PCBM/MoO₃/Ag, che dovrebbe essere più stabile all'aria di uno con struttura *standard*. Successivamente alla realizzazione e caratterizzazione elettrica del dispositivo fotovoltaico è stato depositato sulla superficie di vetro frontale (vetro/ITO), uno strato di PMMA e Lumogen di spessore pari a 550 nm, mediante *spin coating* di una soluzione in toluene dei due componenti (6%wt e 0.3%wt, rispettivamente). Dopo l'asciugatura di tale strato (2 h all'aria), il dispositivo è stato caratterizzato mediante misure di IV light ed EQE. Le curve IV light del dispositivo prima e dopo l'applicazione dello strato di PMMA e Lumogen sono riportate in Figura 8. I risultati delle misure IV light sono riassunti in Tabella 2. Dall'analisi dei dati IV light si vede che l'applicazione dello strato determina una lieve diminuzione dell'efficienza legata principalmente alla diminuzione della corrente di V_{OC} e della corrente di corto circuito, J_{SC} (14.8 vs 15.2 mA/cm²).

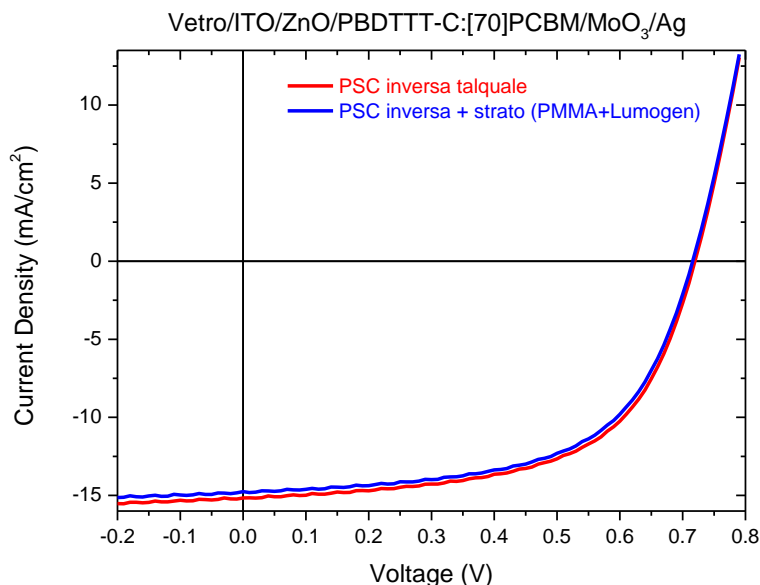


Figura 8. Curve IV light di una cella polimerica solare a struttura inversa Vetro/ITO/ZnO/PBDTTT-C:[70]PCBM/MoO₃/Ag (curva rossa) e della stessa dopo applicazione sul vetro di uno strato esterno di PMMA (2%) e Lumogen (0.1%wt) (curva blu).

Tabella 2. Proprietà fotovoltaiche di una cella polimerica a struttura inversa vetro/ITO/ZnO/PBDTTT-:[70]PCBM/MoO₃/Ag

| PSC inversa | PCE (%) | FF (%) | J _{sc} (mA/cm ²) | V _{oc} (mV) | R _s (Ωcm ²) | R _{sh} (Ωcm ²) |
|-------------|---------|--------|---------------------------------------|----------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Senza LDS | 6.51 | 59.1 | 15.2 | 719 | 7.0 | 370 |
| Con LDS | 6.34 | 59.2 | 14.8 | 716 | 7.1 | 340 |

In Figura 9 sono riportate, per confronto, le curve di EQE del dispositivo fotovoltaico con e senza l'applicazione dello strato di PMMA e Lumogen. Dall'analisi delle curve si nota che il dispositivo con strato LDS mostra una diminuzione del valore di EQE nell'intervallo di $\lambda = 350 \div 420$ nm. Non essendo i dispositivi incapsulati tale diminuzione può essere in parte ascrivibile al normale degrado della cella all'aria. Tuttavia dall'analisi delle curve di assorbimento e di fotoluminescenza dello strato LDS applicato al dispositivo si nota come sebbene il picco di assorbimento del film di PMMA e Lumogen sia piuttosto intenso il corrispondente segnale di fotoluminescenza sia molto basso (Vedi Figura 5). Ciò indica una bassa capacità dello strato LDS applicato a convertire la radiazione di lunghezza d'onda, $\lambda \approx 370 \div 378$ nm in radiazione a più elevati valori di λ . Si pensa quindi per il futuro, che l'applicazione al dispositivo organico di uno strato esterno di PMMA:Lumogen che sia più sottile (ad es. 100 nm) e che pertanto produca una più intensa fotoluminescenza (Figura 5) potrebbe portare ad un miglioramento delle prestazioni fotovoltaiche.

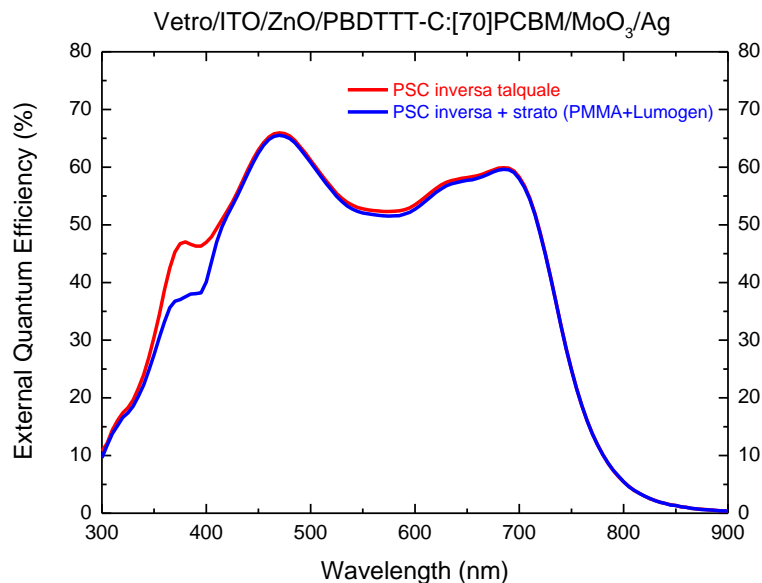


Figura 9. Efficienza quantica esterna di una cella polimerica solare a struttura inversa Vetro/ITO/ZnO/PBDTTT-C:[70]PCBM/MoO₃/Ag (curva rossa) e della stessa dopo applicazione sul vetro di uno strato esterno di PMMA (2%) e Lumogen (0.1%wt) (curva blu).

2.4 Applicazione di uno strato interlayer luminescente ad una cella fotovoltaica organica

Accanto all'attività sulla realizzazione di strati LDS esterni al cuore del dispositivo, si è proceduto allo sviluppo di un materiale luminescente, il poly[(9,9-bis(3'-(n,n -dimethylamino)propyl)-2,7- fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN) da utilizzare come interlayer tra contatto frontale (ITO) e blend attiva. In questo modo il materiale svolge anche il ruolo di trasportatore di elettroni e viene impiegato in alternativa allo zno. Il polimero è caratterizzato da un picco di assorbimento a 378 nm, mentre quello di emissione è a 414 nm, riuscendo in tal modo a convertire lunghezze d'onda che sono scarsamente utilizzate dalla blend fotoattiva in altre in cui la blend riesce ad assorbire efficacemente. Lo strato di PFN è stato depositato per spin coating da soluzione in metanolo con aggiunta di acido acetico. Si è provveduto ad ottimizzare lo spessore di tale strato direttamente nell'architettura di cella (vetro/ITO/PFN/blend/MoO₃/Ag) al fine di migliorare l'efficienza di conversione dei dispositivi. Lo spessore ottimale è di circa 20nm. Il miglior dispositivo realizzato ha mostrato un'efficienza superiore all'8% (PCE= 8.04%, FF= 64.4%, J_{sc}= 16.4 mA/cm², V_{oc}= 757 mV). In figura 10, viene mostrata la caratteristica IV ottenuta illuminando il dispositivo con simulatore solare (spettro AM1.5G).

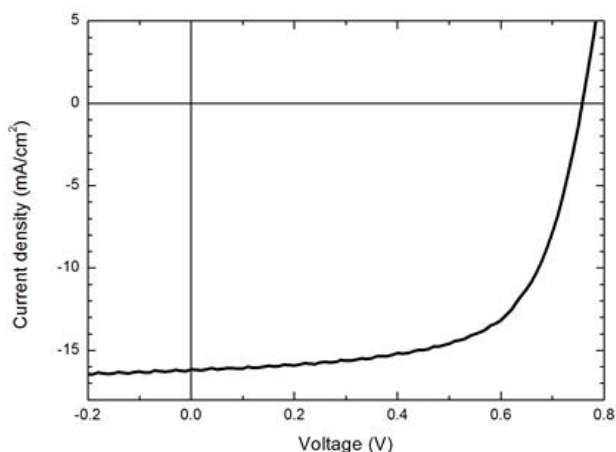


Figura 10: Curva IV-light della cella solare polimerica a struttura inversa Vetro/ITO/PFN/PBDTTT-CF:[70]PCBM/MoO₃/Ag sulla quale è stata misurata un'efficienza di 8.04%.

3 Conclusioni

Sono stati realizzati ad oggi films *Luminescent Down Shifting* disperdendo una molecola luminescente commerciale della BASF, il Lumogen® F Blue 650 (BASF) sia in omopolimeri (PMMA e PS) che in un copolimero diblocco (PMMA-*block*-PS). Tutti i films polimerici contenenti Lumogen mostrano assorbimento nell'intervallo $\lambda = 350 - 400$ nm. L'applicazione di uno strato LDS costituito da un film di PMMA:Lumogen (95:5 in peso) ad una cella polimerica a struttura inversa Vetro/ITO/ZnO/PBDTTT-C:[70]PCBM/MoO₃/Ag ha determinato una lieve diminuzione dell'EQE nell'intervallo di $\lambda = 350 - 420$ nm e conseguentemente un peggioramento delle prestazioni della cella. Probabilmente l'effetto negativo dello strato LDS aggiunto è ascrivibile allo spessore troppo elevato (550 nm) dello strato stesso che presenta bassa emissione di fotoluminescenza se confrontato con un film analogo ma di spessore inferiore (100 nm), come si evince dalle misure effettuate. In futuro si prevede di ottimizzare le prestazioni degli strati di LDS ad oggi realizzati con polimeri diversi e Lumogen BLU, e di testarli su dispositivi organici. Inoltre si intende anche testare nuovi copolimeri fotoluminescenti disponibili commercialmente per la realizzazione di strati LDS senza necessità di disperdere al suo interno molecole luminescenti. Inoltre è stato utilizzato uno strato interlayer luminescente (PFN) che ha anche la caratteristica di fungere da trasportatore di elettroni, nella realizzazione di celle fotovoltaiche. Tale strato ha consentito di raggiungere efficienze di conversione superiori all'8%, raggiungendo pienamente l'obiettivo prefissato dalla linea di ricerca.

4 Riferimenti bibliografici

1. X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu “Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters” *Chem Soc. Rev.*, 42 (2013), pp. 173-201.
2. E. Klampaftis, D. Ross, Keith R. McIntosh, Bryce S. Richards “Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009), 1182–1194.
3. C. De Rosa , F. Auriemma , R. Di Girolamo , G. P. Pepe , T. Napolitano , R. Scaldaferri “Enabling Strategies in Organic Electronics Using Ordered Block copolymer Nanostructures” *Adv. Mater.*, 22 (2010), pp. 5414–5419.
4. T. Yang, W. Cai, D. Qin, E. Wang, L. Lan, X. Gong, J. Peng, Y. Cao, “Solution-Processed Zinc Oxide Thin Film as a Buffer Layer for Polymer Solar Cells with an Inverted Device Structure”, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010), pp. 6849–6853.

5 Abbreviazioni ed acronimi

LDS Luminescent Down Shifting

PMMA Polimetilmetacrilato

PS Polistirene

OPV Organic Photovoltaic

BCP Block Copolymer

Curriculum Scientifico

Gruppo di Fisica dei polimeri - Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Napoli Federico II

Il Gruppo di Fisica dei Polimeri del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli "Federico II" svolge ricerche in vari settori della chimica dei polimeri tra cui la sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica e meccanica di materiali polimerici, in particolare di poliolefine e copolimeri di olefine, e di compositi a matrice polimerica. L'attività di ricerca ha come motivo dominante lo studio delle relazioni che intercorrono tra la struttura molecolare e le proprietà fisiche di polimeri cristallini. Queste ricerche hanno riguardato, più in particolare, lo studio delle strutture cristalline e delle proprietà fisiche e meccaniche di nuovi polimeri e copolimeri stereoregolari preparati con nuovi catalizzatori metallocenici. Molte delle proprietà di questi materiali sono state interpretate sulla base degli studi strutturali e sono state individuate possibili applicazioni pratiche. Questi studi hanno riaffermato la lunga tradizione della scuola italiana nel campo dello studio strutturale di poliolefine. Nell'ambito di questi studi strutturali un aspetto di un certo rilievo è stato lo studio del disordine strutturale che è spesso presente nella fase cristallina di polimeri e dell'organizzazione molecolare delle modificazioni mesomorfe di molti polimeri.

Obiettivo ultimo di questi studi è la completa comprensione delle relazioni che intercorrono tra la struttura del catalizzatore utilizzato per la preparazione dei polimeri, la struttura molecolare delle macromolecole prodotte (cioè stereoregolarità, regiolegolarità, distribuzione di difetti e masse molecolari), la struttura cristallina dei polimeri e le proprietà fisiche e meccaniche dei materiali prodotti. Queste conoscenze consentono di progettare materiali con proprietà fisiche mirate attraverso il "design" del catalizzatore. Uno dei risultati di rilevanza non solo scientifica ma anche industriale è stato lo sviluppo, grazie a questi studi, di materiali flessibili ed elastomerici innovativi a base di polipropilene isotattico a stereo regolarità controllata e di copolimeri del propene, e di una nuova classe di elastomeri a rigidità controllata, definiti "elastomeri cristallini" a base di polipropilene sindiotattico e di suoi copolimeri con altre olefine.

Infine, attività di ricerca più recente riguarda lo studio di nanostrutture formate per segregazione di fase di copolimeri a blocchi semicristallini e amorfi. In questo campo, un tema di ricerca portante consiste nella preparazione e caratterizzazione di nano-compositi ibridi organico/inorganico utilizzando *nanocluster* metallici funzionalizzati in superficie dispersi in matrici polimeriche costituite dalle nanostrutture di copolimeri a blocchi. Questi materiali possono essere utilizzati in molte applicazioni nelle nanotecnologie, in particolare, in microelettronica e optoelettronica (memorie, sensori, cristalli fotonici etc.)