



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Realizzazione di celle fotovoltaiche ibride basate su una miscela di
polimeri semiconduttori e nanocristalli inorganici

G. Gigli, A. Rizzo, R. Mastria



**UNIVERSITÀ
DEL SALENTO**

REALIZZAZIONE DI CELLE FOTOVOLTAICHE IBRIDE BASATE SU UNA MISCELA DI POLIMERI
SEMICONDUTTORI E NANOCRISTALLI INORGANICI

G. Gigli, A. Rizzo, R. Mastria
Università del Salento – Dipartimento di Ingegneria dell'innovazione

Settembre 2010

Report Ricerca Sistema Elettrico
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA
Area: Produzione e fonti energetiche
Tema: Sviluppo di tecnologie avanzate per componenti fotovoltaici innovativi

Responsabile Tema: Paola Delli Veneri, ENEA

Indice

- 1 Sintesi di Nanocristalli Inorganici di CdSe/CdTe
 - 1.1 Sintesi di Nanorods ad aspect ratio variabile
 - 1.2 Sintesi di Tetrapods con core di CdSe e bracci di CdTe

- 2 Fabbricazione e caratterizzazione di celle solari ibride basate su blend di polimero P3HT e nanorods e tetrapods
 - 2.1 Dispositivi fotovoltaici basati su nanorods di CdS
 - 2.2 Dispositivi fotovoltaici basati su tetrapods di CdSe/CdTe

- 3 Conclusione

1. Sintesi di Nanocristalli Inorganici di CdSe/CdTe

Nell'ultimo decennio i nanocristalli colloidali di semiconduttore hanno attratto un considerevole interesse grazie alle loro proprietà ottiche, elettroniche e meccaniche e alle possibili applicazioni nei dispositivi fotovoltaici di nuova generazione. In particolare, la ricerca nel campo dei semiconduttori nanocristallini è attualmente molto attiva nella fabbricazione di dispositivi basati su composti ibridi nanocristalli colloidali-polimero e di celle fotoelettrochimiche (dye sensitized solar cells, DSSC).

I nanocristalli colloidali sono disponibili in soluzione e di conseguenza, al pari dei semiconduttori organici, possono offrire diversi vantaggi in termini di bassi costi di produzione e possibilità di fabbricare dispositivi su substrati flessibili; inoltre a differenza dei semiconduttori organici, i nanocristalli colloidali presentano un ampio spettro di assorbimento che varia dal visibile all'infrarosso a seconda del materiale utilizzato.

Recentemente la ricerca nel campo dei nanocristalli colloidali si è focalizzata sulla sintesi, il controllo della forma e le proprietà foto-fisiche delle eterostrutture nanocristalline di tipo-II; unendo infatti in una singola nanostruttura due materiali con un band offset (differenza fra le bande di conduzione e fra le bande di valenza dei due semiconduttori usati) di tipo II è possibile indurre una separazione spaziale dei portatori foto generati all'interno della nanostruttura stessa, ovvero l'elettrone in un materiale e la lacuna nell'altro. La capacità intrinseca di dissociare gli eccitoni formati in seguito all'assorbimento della radiazione solare fa sì che le eterostrutture nanocristalline possano rappresentare dei candidati ideali per applicazioni nel campo dei dispositivi fotovoltaici.

Nella preparazione dei nanocristalli colloidali, la camera di reazione (o reattore) è essenzialmente un pallone che contiene una miscela liquida di composti che controllano la nucleazione. Questi composti sono detti *agenti stabilizzanti* o *tensioattivi*. L'apparato sperimentale utilizzato per questo metodo di sintesi è rappresentato in figura 1.1.

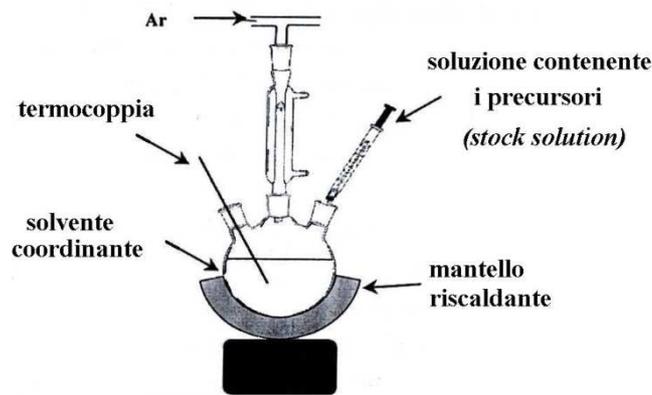


Figura 1.1 Schema generale dell'apparato per la sintesi di nanocristalli colloidali.

I tensioattivi sono delle molecole 'anfifiliche', in quanto sono composte da una testa polare idrofila e da una coda non polare, quindi idrofobica, formata da una lunga catena di gruppi carbonio-idrogeno. In genere nella sintesi in soluzione ognuna delle specie atomiche di cui saranno composti i nanocristalli è introdotta nel reattore sotto forma di precursore. Gli agenti stabilizzanti utilizzati per la sintesi dei nanocristalli colloidali sono i solventi coordinanti a caldo.

Una soluzione contenente i precursori molecolari, detta stock solution, viene iniettata in un'ampolla che contiene un solvente coordinante ad alta temperatura (circa 350°C); la reazione avviene sotto flusso di gas inerte (azoto o argon). I precursori possono essere introdotti sia in forma elementare, sia come composti organometallici; questi vengono in genere disciolti in un solvente con un elevato punto di ebollizione in modo tale da risultare liquidi a temperatura ambiente. La soluzione viene iniettata nel tensioattivo caldo. Una volta introdotti i precursori all'interno del pallone di reazione questi si decompongono, formando nuove specie reagenti (monomeri) da cui parte la nucleazione dei nanocristalli. L'energia richiesta per decomporre i precursori è fornita dal liquido all'interno del reattore, dall'agitazione termica, dalla reazione chimica tra il mezzo liquido e i precursori o dalla combinazione di questi due ultimi meccanismi. La temperatura viene abbassata (intorno ai 300°C) in modo da evitare ulteriori nucleazioni e favorire la crescita delle particelle già formate.

Per produrre nanocristalli con una bassa distribuzione delle dimensioni, è necessario avere una fase di nucleazione veloce seguita da una fase di crescita lenta. Di conseguenza la sintesi di nanocristalli di semiconduttore implica la rapida iniezione dei reagenti precursori nel recipiente. Questo fa sì che avvenga un incremento istantaneo della concentrazione dei reagenti, che porta ad un tale livello di supersaturazione della soluzione da causare la formazione dei nuclei di nanocristalli, i quali, in seguito, crescono in maniera lenta. Se la concentrazione dei precursori viene mantenuta ad un livello abbastanza alto durante la sintesi, la fase di crescita può portare ad una distribuzione delle dimensioni molto stretta. Quando la concentrazione dei reagenti inizia ad esaurirsi, inizia la fase di Ostwald ripening e la distribuzione delle dimensioni inizia a slargarsi. In questa fase la crescita delle particelle più grandi avviene a scapito di quelle più piccole, le quali hanno un maggiore rapporto superficie-volume e quindi si possono più facilmente dissolvere e riformare monomeri in soluzione.

Durante la crescita, oltre al controllo delle dimensioni, si deve evitare la formazione di agglomerati di nanocristalli. Uno dei parametri chiave nella crescita controllata è la scelta del tensioattivo.

Le molecole del tensioattivo sono soggette a continui processi di adsorbimento e desorbimento sulla superficie dei nanocristalli. Queste molecole devono essere sufficientemente mobili in modo da consentire l'aggiunta di ulteriori monomeri ai nanocristalli, ma nello stesso tempo devono essere legate abbastanza fortemente per prevenire la formazione di aggregati di nanocristalli. La scelta del tensioattivo varia di caso in caso a seconda del semiconduttore utilizzato: una molecola che si lega in maniera troppo forte con la superficie del nanocristallo non è adatta, in quanto non ne permette la crescita. D'altronde una molecola debolmente coordinata potrebbe portare alla formazione di particelle troppo grandi o di aggregati.

La crescita viene monitorata attraverso l'evoluzione dello spettro di assorbimento in vari stadi della crescita. Una piccola quantità di soluzione viene prelevata con una siringa, diluita in un solvente e viene misurato lo spettro di assorbimento. Nel caso di nanocristalli di piccole dimensioni, il picco

a più bassa energia è ad energie considerevolmente più elevate rispetto al corrispondente semiconduttore di volume. La stima della dimensione media dei nanocristalli e della distribuzione delle dimensioni viene anche fatta misurando lo spettro di fotoluminescenza, infatti la lunghezza d'onda corrispondente alla massima intensità di fotoluminescenza dipende dalla dimensione. Al crescere dei nanocristalli il picco di assorbimento si sposta verso energie più basse. L'analisi statistica delle dimensioni e della distribuzione delle dimensioni dei nanocristalli viene inoltre effettuata tramite un microscopio a trasmissione elettronica (TEM); la dimensione media e la distribuzione delle dimensioni dedotte dall'immagine TEM possono essere correlate alla posizione del picco a più bassa energia (che generalmente è il più definito) e alla sua larghezza nello spettro di assorbimento. La spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS), viene utilizzata per l'analisi elementare dei nanocristalli e per determinarne la concentrazione in soluzione. È una tecnica molto sensibile e in grado di determinare diverse sostanze inorganiche metalliche e nonmetalliche presenti in concentrazioni inferiori a una parte per miliardo.

1.1 Sintesi di Nanorods ad aspect ratio variabile

Per la preparazione di nanorods colloidali di CdSe/CdS con una bassa distribuzione delle dimensioni in lunghezza e diametro, è stata sviluppata una procedura di sintesi, detta crescita "seeded-type" (crescita mediata da nuclei, ovvero semi). I nanorods ottenuti presentano un'elevata luminescenza variabile con la dimensione, hanno una forma molto regolare, tendono ad assemblarsi spontaneamente sui substrati e possono essere facilmente organizzati in film impacchettati su larga area. La sintesi è basata sulla co-iniezione di precursori appropriati e semi di nano cristalli di CdSe sferici monodispersi in un pallone di reazione che contiene una miscela di tensioattivi caldi adatti alla crescita anisotropica di nanocristalli di CdS (una rappresentazione schematica della procedura di sintesi "seeded-type" è riportata in Figura 1.2).

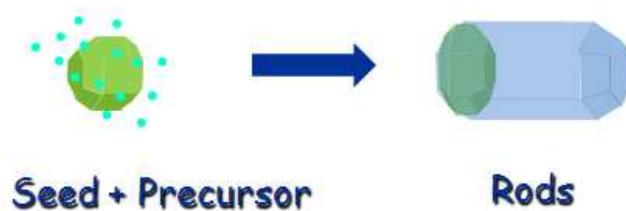


Figura 1.2 Rappresentazione schematica della procedura di sintesi "seeded-type". I semi di nano cristalli di CdSe fungono da nuclei per la crescita dei rods di CdS. I nano cristalli risultanti sono formati da un dot/core di CdSe e una parte allungata rod/shell di CdS.

Per la sintesi dei semi di CdSe, Trioctylphosphine oxide TOPO, Octadecylphosphonic acid ODPa e CdO vengono miscelati in un pallone di reazione, riscaldati a circa 150°C e degassati sotto vuoto per circa 1 ora. Quindi, in atmosfera di azoto, la soluzione viene riscaldata fino a 300°C per dissolvere il CdO fino a quando diventa chiaro e incolore. A questo punto, il Trioctylphosphine (TOP) viene iniettato nel pallone e la temperatura viene riportata al valore iniziale per poi iniettare la soluzione di Se e TOP. I tempi di iniezione e di reazione possono essere variati per ottenere nanodots di CdSe di diverse dimensioni. Ad esempio, per la sintesi di nanodots fluorescenti di CdSe ad emissione nel verde, la soluzione di Se:TOP è iniettata a 380°C e il manto riscaldante è rimosso immediatamente dopo l' iniezione. Per quanto riguarda i dots di CdSe ad emissione nel rosso la soluzione di Se:TOP viene iniettata a 370°C e fermata dopo 3 minuti. Dopo la sintesi i nano cristalli vengono precipitati con metanolo redisciolti in toluene, la procedura viene ripetuta diverse volte.

In una procedura di sintesi di nanorods tipica, il CdO viene decomposto in presenza di una miscela di trioctylphosphine ossido, hexylphosphonic acido, e octadecylphosphonic acido in rapporti relativi che sono stati accuratamente ottimizzati. La soluzione risultante viene quindi scaldata fino a 350-380 °C in atmosfera inerte. Separatamente, una soluzione viene preparata dissolvendo dello Zolfo in trioctylphosphine e aggiungendo i nanocristalli sferici di CdS oppure CdSe (preparati precedentemente, purificati, e solubilizzati in TOP).

Questa soluzione è iniettata rapidamente nel pallone, dopodiché la temperatura del pallone di reazione viene riportata al valore iniziale, ovvero a quello prima dell' iniezione; la sintesi viene quindi continuata per diversi minuti prima di essere fermata rimuovendo il pallone di reazione dal mantello scaldante.

Subito dopo l' iniezione, il CdS inizia a crescere preferenzialmente sui semi di CdSe piuttosto che formare nuclei separati in soluzione poiché l' energia di attivazione è di molto inferiore a quella necessaria per ottenere una nucleazione omogenea; la nucleazione omogenea è quindi bypassata dalla presenza dei semi. La sintesi è piuttosto flessibile, infatti i vari parametri possono essere variati per controllare la morfologia dei nanorods, ad esempio il diametro dei semi, la temperatura di crescita, la quantità di semi aggiunti. Quando non vengono co-iniettati i semi di CdSe, i nanorods di CdS iniziano a nucleare solo dopo alcuni secondi dopo l' iniezione, e il campione finale è caratterizzato da una ampia distribuzione delle dimensioni di rods in lunghezza e diametro. Inoltre, il range di aspect ratio (rapporto tra asse lungo e asse corto dei rods) che si può ottenere con questa sintesi è molto ampio (fino a 30:1).

Il punto di forza della "seeded-growth" consiste nel rendere possibile la preparazione nanorods con un grande aspect ratio che conservano però una forma regolare e nessuna tendenza all' aggregazione, tutte queste caratteristiche non possono essere ottenute con gli approcci standard.

Dalla caratterizzazione TEM ad alta risoluzione (HTEM) è stato determinato che in quasi tutti i casi il core di CdSe si trova tra $1/3$ e $1/4$ della lunghezza dei rod. Questo è consistente con una crescita rapida lungo l' asse-c della struttura wurzite. Questa procedura di sintesi porta inoltre alla a nanorods con pochi difetti strutturali, come ad esempio stacking faults lungo la struttura del rod. Le immagini TEM di un campione di nanorod tipico di CdSe/CdS è riportato in figura:

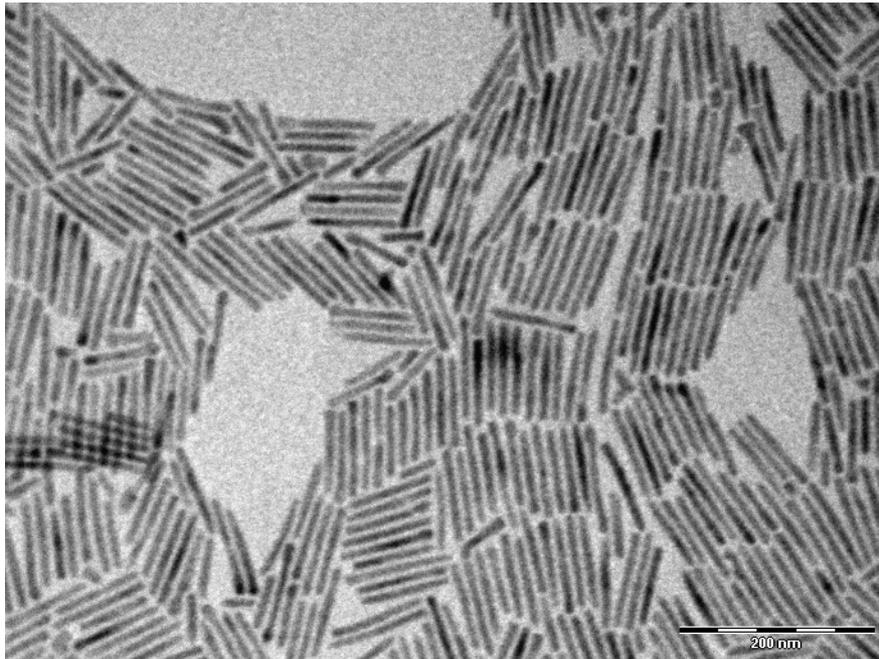


Figura 1.3 Immagine dei nanorods di CdSe/CdS presa con il microscopio elettronico a trasmissione.

La caratterizzazione ottica viene effettuata tramite spettro di fluorescenza e assorbimento con l' utilizzo di un fluorimetro e uno spettrofotometro. Gli spettri sono riportati in figura 1.4.

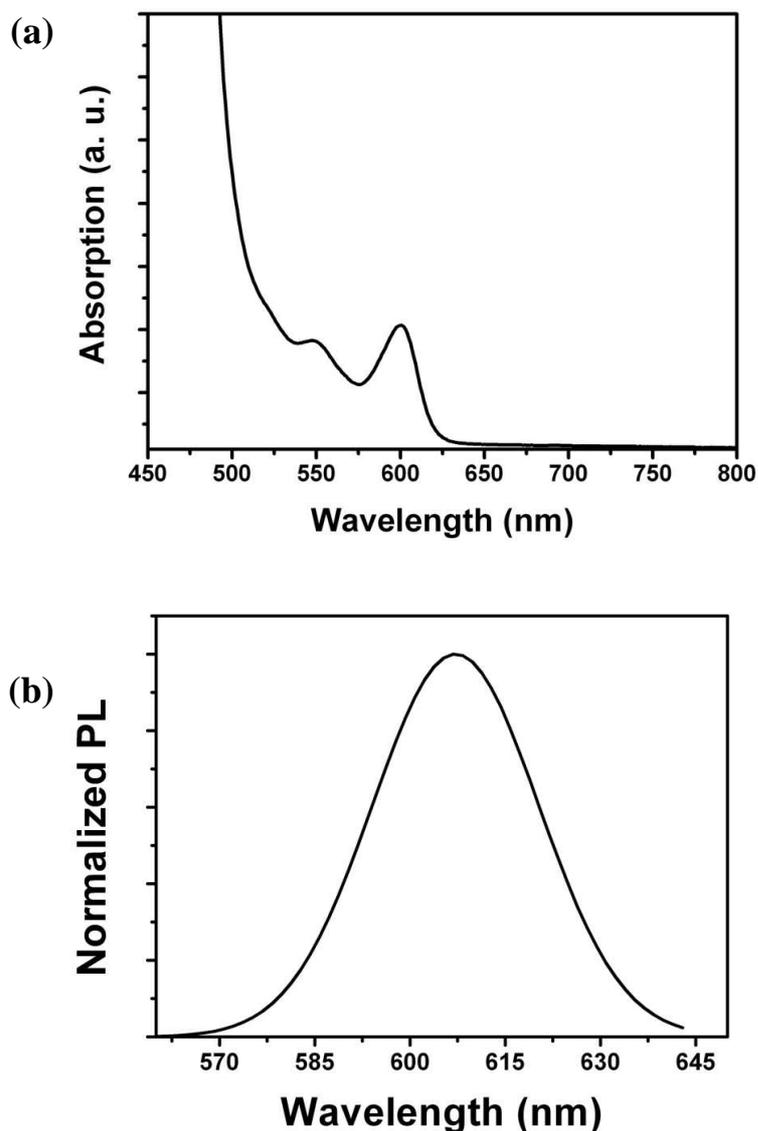


Figura 1.4. Caratterizzazione ottica dei nanorods di CdSe/CdS in soluzione (a) Spettro di assorbimento; (b) spettro di fluorescenza.

L'assorbimento ottico e la fotoluminescenza (PL) dei nanorods di CdSe/CdS in soluzione mostrano un notevole red-shift rispetto agli spettri dei semi di CdSe. L'ampiezza a mezza altezza del picco di fotoluminescenze rimane relativamente stretta anche per i nanorods con grande aspect ratio, questo è indice di omogeneità nella forma e del fatto che vi è una separazione netta all'interfaccia tra il core di CdSe e la shell di CdS. Inoltre è opportuno rimarcare che anche se la crescita dei nanorods avviene a temperature elevate (250-380 °C), questo non comporta la formazione di una lega di CdSe e CdS, infatti

anche il modesto Stokes shift tra spettro di fotoluminescenza ed assorbimento conferma l' omogeneità del campione e la bassa diffusione delle specie chimiche all' interno della etero struttura. L' efficienza di fotoluminescenza dei rods in soluzione è dell' ordine del 70-75% per nanorods con piccolo aspect ratio, e diminuisce al crescere dell' aspect ratio. L' efficienza elevata per i nanorods corti, conferma una crescita omogenea con una bassa presenza di difetti nella regione di interfaccia tra core e shell, anche se la crescita avviene in modo abbastanza rapido.

1.2 Sintesi di Tetrapods con core di CdSe e bracci di CdTe

Nell' ambito del progetto sono stati sintetizzati tetrapods colloidali di CdSe@CdTe estendendo l'approccio di sintesi "seeded-type", già applicata con successo alla sintesi dei nanorods

La spiegazione più semplice per la formazione di nanocristalli a forma di tetrapods nei semiconduttori appartenenti al gruppo II-VI, è che questi materiali tendono a nucleare in fase cubica sphalerite ed ad un certo punto della loro evoluzione i nano cristalli continuano a crescere in fase esagonale. Grazie alla somiglianza tra la strutture sphalerite e wurzite, la crescita rapida di domini di wurzite, che avviene lungo quattro delle otto direzioni cristallografiche 111 dei nuclei di sphalerite, non genera strain alle interfacce tra core di sphalerite e bracci di wurzite. Questo avviene poiché lungo queste direzioni c'è un perfetto match tra i parametri reticolari e l' unica differenza rilevante tra le due strutture cristalline è una variazione della sequenza di impilamento dei piani atomici.

La preparazione di tetrapods con una buona resa nella forma è notoriamente difficile, infatti la maggior parte delle procedure porta alla formazione di una miscela di rods, dipodi, tripodi e tetrapods. Questo molto probabilmente è dovuto al fatto che le condizioni di crescita appropriate per promuovere la nucleazione interamente nella fase cubica sphalerite o interamente nella fase esagonale wurzite sono molto difficili da controllare. Per esempio se avviene la nucleazione sia di nuclei wurzite che sphalerite, il campione finale sarà contaminato con rods. Inoltre la crescita di braccetti fuori dai nuclei molto

spesso non avviene contemporaneamente, e quindi anche in campioni ricchi di tetrapods c'è una considerevole distribuzione delle lunghezze dei braccetti. Questo può diventare un problema quando i tetrapods devono essere utilizzati nel campo dei dispositivi fotovoltaici, in cui idealmente si vorrebbe ottenere tre braccetti che toccano un elettrodo e il quarto braccetto contatti l'altro elettrodo occupando così tutto lo spessore dello strato attivo della cella solare. Un modo per aggirare il problema della poli-dispersione nella forma e dimensione dei tetrapods è di applicare l'approccio della crescita "seeded-growth" (uno schema rappresentativo dell'approccio seeded-type è riportato in Figura 5). Il principale vantaggio di questo metodo è che permette di superare la fase critica della nucleazione che potrebbe portare alla formazione delle due fasi cristalline e quindi ad una larga distribuzione delle dimensioni e delle forme. Grazie all'utilizzo di questo approccio è possibile ottenere una sintesi più controllata dei braccetti di wurzite sui semi, questo può favorire la formazione di braccetti con lunghezze più omogenee in ogni tetrapod. Inoltre, il materiale del seme e quello dei braccetti può essere molto differente, questo fa sì che si possano ottenere strutture di tetrapods in cui possono essere facilmente variate le proprietà rispetto a quelle formate da un singolo materiale.

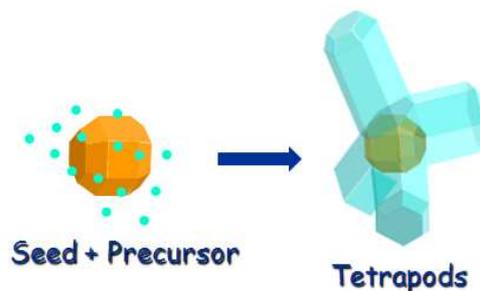


Figura 1.5 Rappresentazione schematica della procedura di sintesi "seeded-type". I semi di nanocristalli di CdSe fungono da nuclei per la crescita dei tetrapods di CdTe. I nanocristalli risultanti sono formati da un dot/core di CdSe e da braccetti di CdTe.

Nel progetto è stato sviluppato un approccio generale per la sintesi di nanocristalli colloidali a forma di tetrapods combinando materiali semiconduttori del

gruppo II-VI, utilizzando semi preformati di strutture sphalerite sulle quali si formano braccetti di wurzite esagonale semplicemente co-iniettando i semi e i precursori chimici in una miscela di tensioattivi caldi.

Per il core dei tetrapods si è scelto di utilizzare il CdSe poiché nanocristalli di questo materiale possono essere preparati nella fase sphalerite e anche perché hanno una buona resa quando vengono utilizzati come semi per la crescita dei tetrapods; d'altro canto, il materiale migliore per la crescita dei braccetti risulta essere il CdTe. I nano cristalli sono stati caratterizzati utilizzando diverse tecniche.

La sintesi dei semi di CdSe per la successiva crescita dei tetrapods viene effettuata in atmosfera inerte. I semi di CdSe con struttura sphalerite vengono sintetizzati con una procedura standard. In un pallone di reazione lo Stearato di Cadmio viene dissolto in octadecylamine (ODE) e degassato sotto vuoto a 90°C per 40 min. La miscela di reazione viene quindi raffreddata a temperatura ambiente e quindi aggiunto il precursore del selenio, Se in polvere. La miscela viene quindi degassata sotto vuoto per 10 min a 50°C e successivamente riscaldata fino a 240°C; infine una soluzione degassata di acido oleico e oleylammina in ODE viene aggiunta goccia a goccia alla miscela di reazione per stabilizzare la crescita delle nano particelle. Dopo 1 ora la reazione viene fermata e i semi vengono fatti precipitare in alcool isopropilico e quindi lavati facendoli precipitare in metanolo e redisciogliendoli in toluene per diverse volte. Infine I nanodots di CdSe lavati vengono dissolti in trioctylphosphine (TOP); la concentrazione in TOP viene regolata per ottenere una quantità di semi ottimizzata per essere utilizzata nella sintesi dei tetrapods. La concentrazione è stata determinata come segue: utilizzando le immagini TEM è stata effettuata una statistica sulle dimensioni dei nanocristalli, quindi il numero di atomi di Cd e Se per nanocristallo è stata determinata costruendo un modello strutturale per nanocristalli con le dimensioni misurate grazie alle immagini TEM. Infine la concentrazione delle specie atomiche nella soluzione di nano cristalli è stata stimata tramite l'analisi elementare ICP-MS; conoscendo quindi il numero di specie atomiche per

nanocristallo e il numero di atomi nella soluzione è possibile determinare la concentrazione dei nano cristalli.

Per la crescita dei braccetti e quindi dei tetrapods, Trioctylphosphine oxide (TOPO), Octadecylphosphonic acid (ODPA), hexylphosphonic acid (HPA) e CdO vengono miscelati in un pallone di reazione. In seguito la miscela viene degassata sotto vuoto a 150°C per 1 ora e quindi riscaldata a 320-350°C in atmosfera controllata di azoto per ottenere una soluzione chiara e incolore, a questo punto viene aggiunto il Trioctylphosphine (TOP). La soluzione di precursori e semi di CdSe viene preparata miscelando una soluzione stock di tellurio con la soluzione di semi di CdSe. Questa miscela viene iniettata rapidamente nel pallone e il sistema viene lasciato reagire, infine il campione viene lavato attraverso ripetute precipitazioni con l'aggiunta di metanolo e redissoluzioni in toluene. Le etero-strutture così sintetizzate di solito contengono piccole quantità di altri sottoprodotti come ad esempio nanorods, dipodi e tripodi. Molti di questi possono essere separati dai tetrapods con una precipitazione selettiva; aggiungendo alcune gocce di metanolo e centrifugando la soluzione, il precipitato contiene quasi esclusivamente tetrapods, che vengono separati dal surnatante e quindi redissolti in toluene. In Figura 1.6 è riportata un'immagine TEM delle etero strutture di tetrapods di CdSe@CdTe dopo la sintesi e la precipitazione selettiva.



Figura 1.6 Immagine dei tetrapods di CdSe/CdTe presa con il microscopio elettronico a trasmissione.

Le misure di assorbimento sui campioni sono state effettuate sia su aliquote durante la crescita e sul campione finale purificato e diluito utilizzando uno spettrofotometro. In figura è riportato uno spettro di assorbimento dei tetrapods:

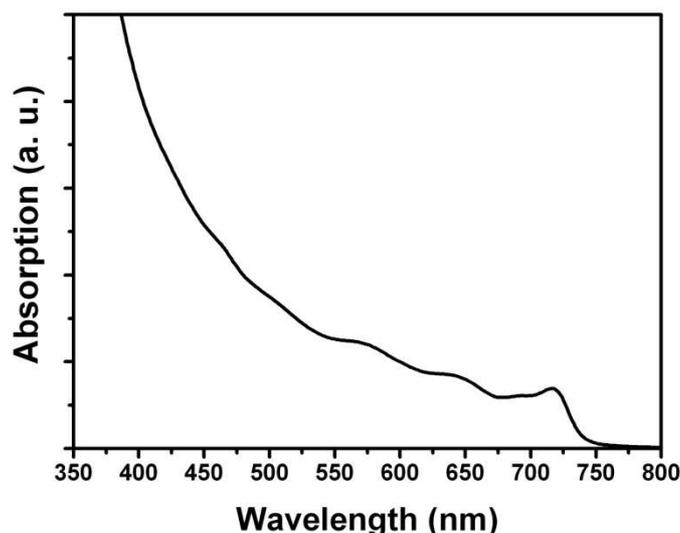


Figura 1.7. Spettro di assorbimento dei tetrapods di CdSe/CdTe in soluzione.

Come si può notare lo spettro di assorbimento è ampio e copre l'intero spettro visibile quindi il materiale risulta particolarmente adatto ad essere utilizzato come materiale attivo per la fabbricazione di celle fotovoltaiche.

Nell'ambito del progetto i nanorods di CdS e i tetrapods di CdSe@CdTe sono stati entrambi testati come materiali foto attivi per la fabbricazione di celle fotovoltaiche ibride basate su nanocristalli e materiali organici.

2. Fabbricazione e caratterizzazione di celle solari ibride basate su blend di polimero P3HT e nanorods e tetrapods

Lo scopo successivo del progetto è la realizzazione di celle solari ibride basate su nano cristalli e materiale organico.

La ricerca consiste nello studio dei nanocristalli colloidali per la fabbricazione di dispositivi al fine di superare i principali limiti che caratterizzano i materiali attualmente impiegati. In particolare l' utilizzo di nanocristalli colloidali come materiali fotoattivi in celle fotovoltaiche può portare ad un incremento delle prestazioni dei dispositivi migliorando l'assorbimento dello spettro solare e il trasporto di carica agli elettrodi. Inoltre i nanocristalli colloidali sono disponibili in soluzione quindi compatibili con la tecnologia dei dispositivi polimerici realizzati mediante processi di spin-coating e a superare gli inconvenienti delle celle standard mediante strategie mirate che permettano contemporaneamente di superare le efficienze richieste abbattendo i costi di fabbricazione.

2.1 Dispositivi fotovoltaici basati su nanorods di CdS

Nell' ambito del progetto nanorods colloidali inorganici in combinazione con un polimero coniugato, poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT), sono stati testati come materiali attivi per la fabbricazione di celle fotovoltaiche.

L' utilizzo di nanocristalli di forma rod-like piuttosto che nanocristalli di forma sferica offre la possibilità di ottenere un trasporto elettrico unidirezionale, come avviene ad esempio nei nanowires di Si. Inoltre la sintesi "seeded-type" sviluppata nell' ambito del progetto permette di ottenere nanorods di CdS di forma piuttosto regolare e variabile, con un' elevata resa di sintesi e con pochi difetti superficiali. Combinando i nanorods con un buon materiale trasportatore di lacune, quale il P3HT, si può migliorare il trasporto di carica nello strato attivo del materiale senza sacrificare la possibilità che i nano cristalli hanno di essere depositati con tecniche a basso costo, come ad esempio lo spin-coating, e su substrati flessibili.

Per migliorare la solubilità di nanocristalli è stata utilizzata una miscela di solventi, in cui una delle componenti è rappresentata dal tensioattivo dei nano

cristalli; questa tecnica permette di controllare la dispersione dei nanocristalli nel polimero. A questo scopo viene utilizzato un particolare tensioattivo che si lega debolmente alla superficie dei nanocristalli e che può essere rimosso una volta formato il film attraverso un trattamento termico. In questo modo si facilita il contatto tra polimero e nanocristalli permettendo che avvenga la separazione di carica all' interfaccia tra i due materiali. L' utilizzo della miscela di solventi permette inoltre di controllare la separazione di fase tra polimero e nanocristalli e di preparare soluzioni con un' elevata concentrazione di nanorods in P3HT, fino al 90% in peso. Come tensioattivo viene scelta la piridina, una base di Lewis debole con un basso punto di ebollizione (116°C) e che si lega debolmente ai nanorods per essere poi facilmente rimossa una volta formato il film. Per rimuovere dalla superficie il tensioattivo in cui vengono sintetizzati i nanorods, ovvero trioctylphosphine (TOP), le nanoparticelle vengono disperse in piridina, quindi tenuti sotto flusso di azoto e in agitazione per 24 ore ad una temperatura di 120°C. Infine i nanorods vengono precipitati con esano e redispersi in una miscela di cloroformio e piridina in rapporto 9:1 in volume. Questo trattamento permette di fare uno scambio di tensioattivo da TOP a piridina.

I nanorods in piridina vengono miscelati con P3HT in diversi rapporti col fine di ottenere un film uniforme una volta depositato per spin-coating.

I dispositivi fotovoltaici vengono preparati depositando per spin-coating una soluzione di nanorods di CdS e P3HT nella miscela di piridina e cloroformio su dei substrati di ossido di indio stagno (ITO) trasparente che funge da anodo per il dispositivo. Un sottile strato di (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) e di poly(styrenesulfonate) (PSS) viene depositato per spin-coating sull' ITO prima dei nanocristalli. Il PEDOT:PSS aiuta a rendere più uniforme e meno rugosa la superficie di ITO, diminuendo la densità di pinholes e riducendo le correnti di leakage che fluiscono lungo canali a bassa resistenza con conseguente riduzione delle prestazioni.

Dopo la deposizione dei nanorods nel polimero viene effettuato un trattamento termico a 150°C per 20 minuti. Il trattamento termico è un metodo efficace

per migliorare la mobilità delle molecole organiche legate alla superficie delle nanoparticelle inorganiche, inoltre il trattamento del nanocomposto (polimero/nanorods) con temperature prossime alla temperatura di transizione vetrosa del polimero favorisce il movimento delle molecole di tensioattivo attraverso il film verso la superficie. Nelle blend di polimero e nanoparticelle il trattamento termico è stato utilizzato sia per controllare la morfologia e che per migliorare la separazione di fase tra i due materiali e la cristallizzazione. La fabbricazione del dispositivo viene completata con l' evaporazione termica di uno strato di alluminio spesso circa 120 nm che funge da catodo. I dispositivi vengono quindi sigillati utilizzando un sistema di incapsulamento che provvede alla protezione del dispositivo da contaminanti presenti in aria. Uno schema della struttura del dispositivo e dei livelli energetici dei materiali utilizzati è riportata in figura 2.1.

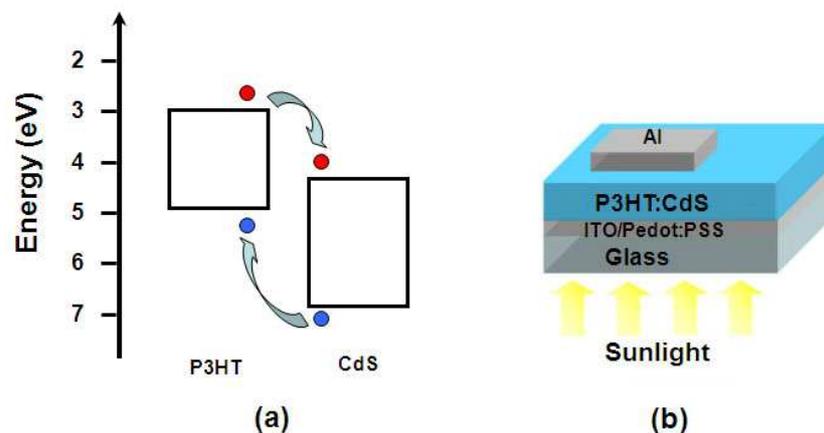


Figura 2.1 (a) Rappresentazione schematica dei livelli energetici dei materiali utilizzati per la fabbricazione delle celle fotovoltaiche; (b) Tipica struttura dei dispositivi ibridi basati su nanorods e polimero.

La separazione di carica avviene per gli eccitoni all' interfaccia tra nanocristalli e polimero. Se il dominio di un singolo materiale decresce come conseguenza di una migliore dispersione dei nanocristalli si ha un incremento dell' efficienza delle celle fotovoltaiche; in questo modo infatti si ottiene una maggiore superficie efficace per la separazione di carica. Dallo schema dei livelli

energetici riportato in figura 1 si evince che i nanorods di CdS fungono da elettrone accettore e il P3HT da elettrone donore.

Il trattamento termico e la conseguente rimozione della piridina fa sì che i nanorods siano più vicini tra loro migliorando il trasporto di elettroni che avviene per hopping tra i nanocristalli. Questo migliora la percolazione degli elettroni al catodo. Inoltre la rimozione della piridina può anche avere un effetto nel trasferimento di carica tra CdS e P3HT in quanto migliora il contatto elettronico tra i due materiali.

La caratterizzazione delle celle è stata eseguita utilizzando un simulatore solare e un sistema di misura di risposta delle celle per studiarne l'efficienza (definita come il numero di elettroni generati per fotone assorbito) e la risposta elettro-ottica. La sorgente di luce simula lo spettro solare in condizioni standard (1.5 air -mass -AM). Tutte le misure vengono realizzate irradiando il campione con valori tipici di densità di potenza di $1000\text{W}/\text{m}^2$. L'efficienza del dispositivo fornisce importanti informazioni sui processi coinvolti, dall'assorbimento dei fotoni al flusso di carica attraverso i contatti metallici. La risposta della cella è definita come la quantità di corrente che fluisce nel circuito esterno divisa per la potenza ottica della luce incidente. Questa misura permette di comprendere quali sono le specie che contemporaneamente assorbono e consentono il trasporto di carica. In Figura 2.2 sono riportate le curve caratteristiche corrente-tensione dei dispositivi così fabbricati.

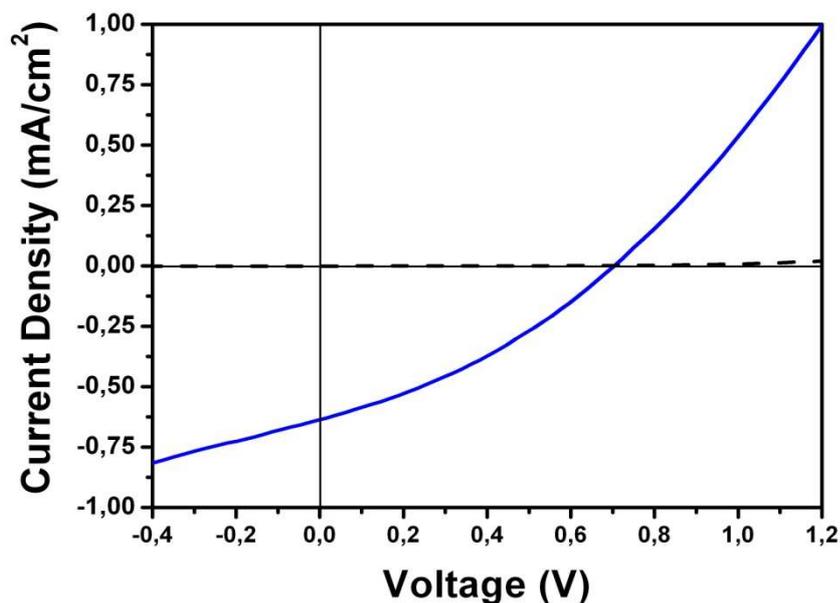


Figura 2.2 Caratteristica tensione-corrente di una celle fotovoltaica ibrida P3HT:nanorods. La linea tratteggiata rappresenta la corrente di buio, la linea blu rappresenta la caratteristica della cella illuminata con un simulatore dello spettro solare.

Dalle caratteristiche tensione corrente è possibile ricavare i valori dell'efficienza, della tensione a circuito aperto (V_{oc}), della corrente di corto circuito (J_{sc}) e del fill factor (FF). L'efficienza massima ottenuta per questi dispositivi è dello 0.15% con un FF pari a 0.34, una V_{oc} di 0.7 e una J_{sc} di 0.63 mA/cm². Dai parametri che caratterizzano la cella si può notare che la tensione a circuito aperto ha un valore abbastanza alto, mentre la corrente di corto circuito è bassa e questo si ripercuote nell'efficienza dei dispositivi. Dai parametri possiamo concludere che il buon allineamento dei livelli energetici favorisce la separazione di carica, e di conseguenza un buon valore per la V_{oc} ; al contrario la percolazione della carica agli elettrodi è scarsa, questo porta ad un basso valore della corrente e quindi dell'efficienza. Per migliorare il trasporto di carica è necessaria un'ulteriore ottimizzazione della morfologia del film di polimero e nanorods, che si può ottenere ad esempio mediante evaporazione lenta del solvente, trattamenti termici mirati oppure con additivi, come ad esempio acidi o tioli.

2.2 Dispositivi fotovoltaici basati su tetrapods di CdSe/CdTe

Il progetto prevedeva inoltre la fabbricazione di dispositivi fotovoltaici in cui tetrapods di CdSe/CdTe, sintetizzati con la tecnica di crescita "seeded-type", fungono da materiale donore di elettroni. La struttura del dispositivo consiste in un bilayer formato da uno strato di nanocristalli di CdSe/CdTe e uno strato di fullerene (C60) evaporato termicamente. Il C60 funge da elettrone-accettore e strato trasportatore di elettroni. Le prestazioni di questi dispositivi vengono sostanzialmente incrementate rispetto ai dispositivi in cui i tetrapods vengono utilizzati come singolo strato oppure combinati con il poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) in un dispositivo tipo bulk heterojunction (BHJ). L'utilizzo dello strato di C60, materiale con un'elevata affinità elettronica ed una grande

lunghezza di diffusione dell' eccitone, permette infatti di migliorare la percolazione degli elettroni al catodo.

I tetrapods utilizzati hanno un core sferico di CdSe sul quale successivamente vengono cresciuti dei braccetti di CdTe. I semi, che hanno una struttura sphalerite, hanno un diametro di circa 3 nm, i braccetti hanno un diametro di circa 6.5 nm e una lunghezza di circa 25 nm. L' etero-giunzione CdSe/CdTe presenta un naturale offset di tipo-II, nel quale la banda di valenza e quella di conduzione del CdSe sono entrambe al di sotto della banda di valenza e di conduzione del CdTe. In Figura 2.3 è rappresentato uno schema dei livelli energetici con allineamento di tipo II.

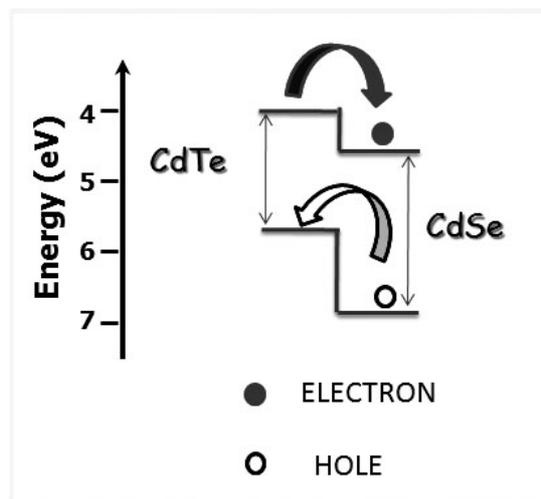


Figura 2.3 Schema dei livelli energetici nella etero-struttura CdSe@CdTe con offset di tipo II.

In un' etero-struttura del tipo CdSe@CdTe la luce dell' intero spettro visibile può essere foto-assorbita, infatti i fotoni possono essere assorbiti sia dalle regioni composte da CdTe, sia da regioni composte da CdSe e in principio anche da stati intermedi che si formano per processi interbanda. In particolare la formazione di stati intermedi rende possibile l' assorbimento di fotoni con energia inferiore alle Energy Gap (E_g) dei due materiali, questo è molto importante per l' ottimizzazione dei dispositivi fotovoltaici, in cui un migliore assorbimento della luce solare porta ad un incremento nelle prestazioni. In

questo tipo di etero-giunzioni la separazione di elettroni e lacune avviene all' interfaccia tra il CdTe e il CdSe, infatti il CdTe ha la caratteristica di elettrone donore e il CdSe di elettrone accettore. Gli elettroni vengono quindi localizzati nel core di CdSe e le lacune nei braccetti di CdTe.

In Figura 4 sono riportati gli spettri di assorbimento e le strutture molecolari dei materiali utilizzati per la fabbricazione dei dispositivi fotovoltaici. Il C60 e P3HT hanno spettri di assorbimento complementari con coefficienti di assorbimento elevati, mentre i tetrapods di CdSe/CdTe mostrano uno spettro di assorbimento ampio che copre tutto lo spettro visibile fino ad una lunghezza d' onda di 780 nm.

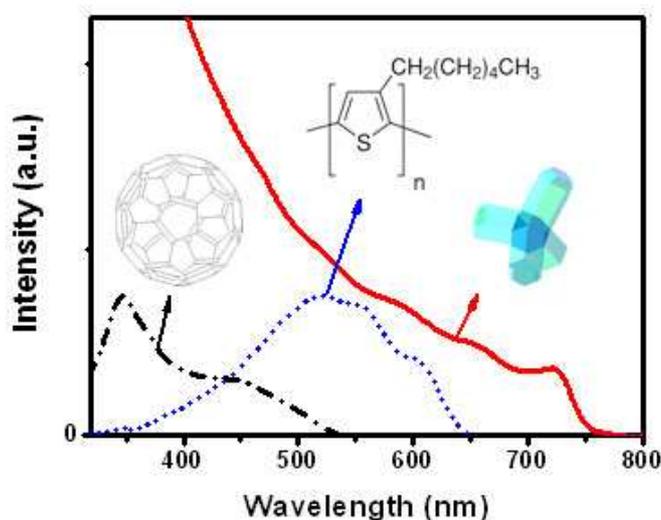


Figura 2.4 Spettri di assorbimento e strutture molecolari dei materiali utilizzati nelle celle fotovoltaiche. In rosso lo spettro di assorbimento dei tetrapods, in blu del polimero P3HT; in nero del fullerene C60.

Gli spettri di assorbimento tipici dei semi di CdSe e dei tetrapods di CdSe/CdTe corrispondenti sono riportati in figura 2.5.

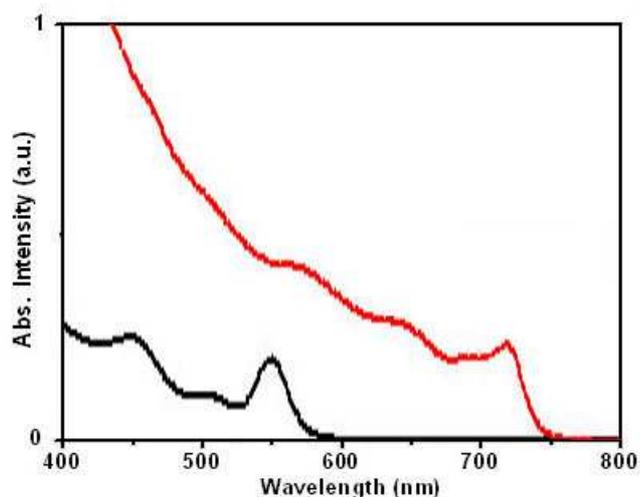


Figura 2.5 Spettri di assorbimento dei semi di CdSe, linea nera, e dei tetrapods CdTe@CdSe, linea rossa.

Lo spettro di assorbimento dei semi presenta un picco stretto intorno ai 550nm. In seguito alla crescita dei braccetti di CdTe sul seme di CdSe, il picco sembra non essere più così definito; due nuovi picchi appaiono nello spettro di assorbimento che vengono attribuiti all' assorbimento da parte dei braccetti di CdTe. Non si osservano bande attribuibili a stati intermedi all' interfaccia tra CdSe e CdTe, questo molo probabilmente è dovuto al fatto che il contributo da parte del CdTe nello spettro di assorbimento è dominante.

Per testare le proprietà fotovoltaiche delle etero-strutture di CdSe@CdTe, sono stati fabbricati dispositivi utilizzando un film di tetrapods come strato attivo. Tali celle sono state fabbricate mediante spin-coating dei tetrapods su ITO e PEDOT:PSS. Come catodo è stato utilizzato alluminio evaporato termicamente. Sono stati fabbricati e testati anche dispositivi in cui i tetrapods di CdSe@CdTe vengono miscelati in blend con il polimero P3HT; in questo caso i tetrapods fungono da elettroni accettori, mentre il polimero funge da elettroni donore. Infine sono stati testati i tetrapods nella configurazione bilayer in cui i tetrapods di CdSe@CdTe, a differenza degli approcci convenzionali, fungono da elettroni donore. Per fare ciò è stato utilizzato un materiale che conduce bene gli elettroni, fullerene (C₆₀), evaporato come strato intermedio tra i tetrapods e il catodo di alluminio.

Le diverse strutture di dispositivo realizzate sono riportate in Figura 2.6.

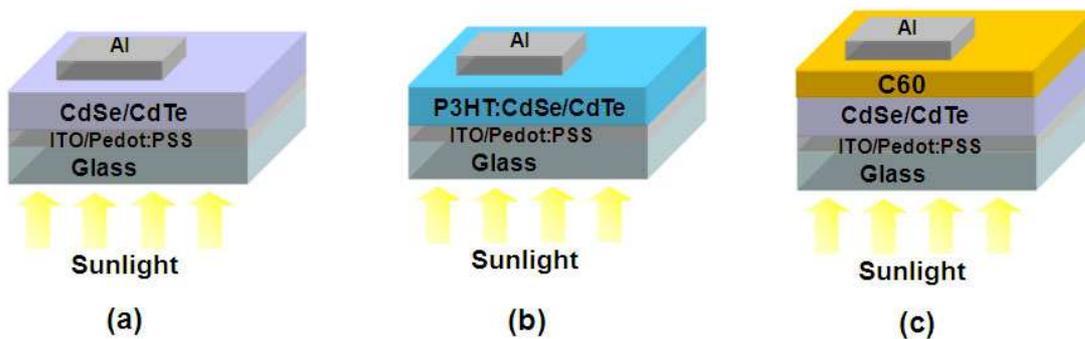


Figura 2.6 Differenti strutture di dispositivi fabbricati utilizzando i tetrapods di CdSe@CdTe. (a) Singolo strato di tetrapods: ITO/Pedot:PSS/CdSe@CdTe/Al; (b) singolo strato composto da una miscela di polimero e nano cristalli: ITO/Pedot:PSS/P3HT:CdSe@CdTe/Al; (c) doppio strato utilizzando il fullerene come strato intermedio tra catodo e nanocristalli: ITO/Pedot:PSS/CdSe@CdTe/C60/Al.

In Figura 2.7 sono riportate le curve caratteristiche corrente-tensione delle diverse strutture di dispositivo fabbricate utilizzando i tetrapods; rispettivamente: ITO/Pedot:PSS/CdSe@CdTe/Al, ITO/Pedot:PSS/P3HT:CdSe@CdTe/Al, ITO/Pedot:PSS/CdSe@CdTe/C60/Al.

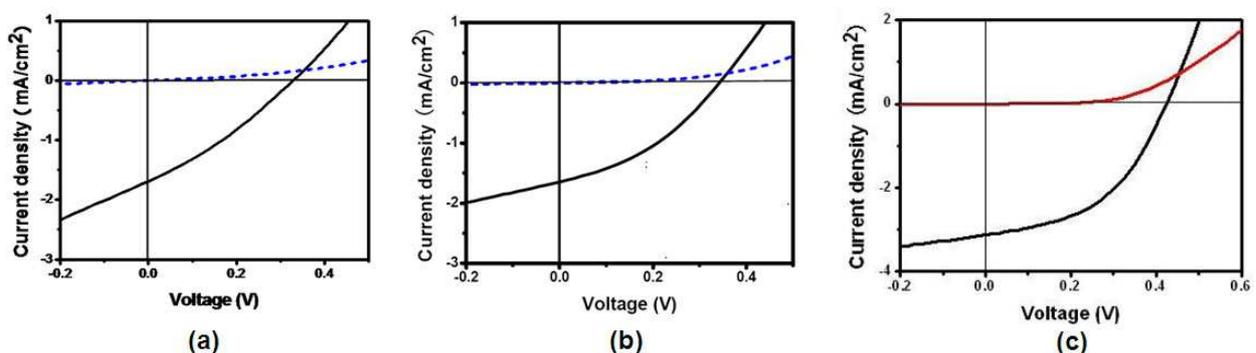


Figura 2.7 Caratteristiche tensione corrente dei dispositivi: (a) ITO/Pedot:PSS/CdSe@CdTe/Al; (b) ITO/Pedot:PSS/P3HT:CdSe@CdTe/Al; (c) ITO/Pedot:PSS/CdSe@CdTe/C60/Al.

Le prestazioni dei dispositivi sono schematizzate in Tabella.

Struttura dello Strato Attivo	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	PCE (%)
CdSe@CdTe	1.74	0.34	0.28	0.16
CdSe@CdTe:P3HT	1.68	0.35	0.36	0.21
CdSe@CdTe/C60	3.15	0.43	0.46	0.62

Il valore massimo dell'efficienza per i dispositivi fabbricati con un solo strato di tetrapods risulta essere piuttosto basso. Questo è stato attribuito all'intrappolamento dell'elettrone nel core di CdSe dei tetrapods, che ha un'elevata affinità elettronica, e non riesce a trovare canali percolativi verso il catodo di alluminio. Inoltre il film di tetrapods depositato per spin-coating lascia spazi vuoti tra i nano cristalli, questo peggiora ulteriormente il trasporto di carica nel dispositivo.

Un primo tentativo di migliorare le prestazioni dei dispositivi attraverso l'utilizzo di materiali organici è stato fatto miscelando i tetrapods con il polimero P3HT, ovvero un materiale donore di elettroni. La morfologia del film viene in questo modo migliorata e viene ridotta la presenza di buchi nel film; tuttavia le efficienze dei dispositivi vengono solo leggermente incrementate. Utilizzando infatti il P3HT non si riesce comunque ad evitare l'intrappolamento degli elettroni da parte del core di CdSe nei tetrapods.

I risultati migliori sono stati ottenuti invece evaporando un sottile strato (circa 30 nm) di C60; questo strato infatti funge da accettore e trasportatore di elettroni. Dopo l'assorbimento della luce solare e la formazione di un eccitone, la maggior parte delle lacune dai tetrapods di CdSe@CdTe diffondono rapidamente nell'ITO, mentre la maggior parte degli elettroni attraverso il C60 diffonde nell'alluminio. Gli elettroni dunque possono essere estratti in questo modo dal core di CdSe e raggiungere il catodo. Utilizzando la struttura doppio

strato ed un materiale organico trasportatore di elettroni si riesce ad ottenere un sostanziale incremento delle prestazioni.

3 Conclusione

In conclusione nel progetto sono state messe a punto delle procedure di sintesi che hanno permesso di ottenere nanorods di CdS e tetrapods di CdSe@CdTe con forma molto regolare e con ampio spettro di assorbimento nel visibile. Il campione risultante è una soluzione colloidale compatibile con la tecnologia dei dispositivi optoelettronici polimerici. Questi materiali innovativi sono stati testati nella fabbricazione di celle fotovoltaiche come materiali fotoattivi in combinazione con un polimero coniugato, P3HT, e fullerene C60. Tutti i materiali hanno portato alla produzione di fotocorrente dimostrando che i nanocristalli colloidali possono essere utilizzati come materiali per la fabbricazione di celle fotovoltaiche di nuova generazione.