



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Miglioramento delle prestazioni di celle fotovoltaiche polimeriche
tramite ottimizzazione dei contatti elettrici

Pasquale Morvillo, Rosita Diana

MIGLIORAMENTO DELLE PRESTAZIONI DI CELLE FOTOVOLTAICHE POLIMERICHE TRAMITE
OTTIMIZZAZIONE DEI CONTATTI ELETTRICI

Pasquale Morvillo, Rosita Diana (ENEA)

Settembre 2011

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Tema: Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Responsabile Tema: Paola Delli Veneri, ENEA

Indice

1. Introduzione
2. Messa in opera del sistema Glove-box con evaporatore
3. Ottimizzazione del processo di realizzazione celle organiche
4. Realizzazione di celle polimeriche ITO-free

1. Introduzione

Nell'ambito dell'accordo di programma ENEA-MSE (Tematica di ricerca "Sviluppo e diffusione dell'uso delle fonti rinnovabili: Energia elettrica da fotovoltaico", Progetto 2.1.4 "Ricerca su celle fotovoltaiche innovative") è prevista una linea di attività che riguarda lo sviluppo di celle fotovoltaiche organiche a base di materiali polimerici.

L'attività sulle celle fotovoltaiche polimeriche aveva lo scopo di migliorare le efficienze di conversione raggiunte in precedenza, soprattutto sfruttando a pieno le potenzialità del laboratorio allestito nel corso dell'annualità precedente e che permette di svolgere tutta la catena di fabbricazione in un'atmosfera con contenuto di ossigeno ed umidità inferiore ad 1 ppm.

Attualmente i dispositivi realizzati nei nostri laboratori hanno raggiunto efficienze interessanti (circa il 3%) ma hanno margini di miglioramenti dovuti ai valori di resistenza serie non bassi e valori di fill factor non ancora allo stato dell'arte. Pertanto gli sforzi sono stati concentrati all'ottimizzazione dei contatti elettrici dei dispositivi, in particolare tramite l'introduzione di strati che prima non era possibile depositare in assenza di un ambiente inerte assicurato adesso dal sistema glove-box.

2. Messa in opera del sistema Glove-box con evaporatore

Nel corso dell'annualità precedente era stato acquisito ed installato un sistema composto da due glove box (4+3 guanti) operante in atmosfera di azoto con sistema di purificazione e controllo di acqua ed ossigeno (contenuti inferiori ad 1 ppm) ed un evaporatore termico integrato in esso per la deposizione del contatto metallico. Tale sistema è indispensabile per lo svolgimento delle attività in quanto in letteratura è riportato che questo tipo di celle fotovoltaiche degrada rapidamente quando esposto all'aria (per effetto dell'ossigeno e dell'umidità normalmente presenti in essa), e quindi per poter migliorare significativamente le efficienze di conversione di questi dispositivi, è opportuno condurre gli step critici di processo in atmosfera inerte (azoto) con un contenuto di ossigeno ed umidità che devono essere inferiori ad 1 ppm. Pertanto è stato reso pienamente operativo il sistema acquisito e tutti gli step critici del processo di fabbricazione delle celle sono stati integrati in esso.



Glove box per la fabbricazione di celle polimeriche in atmosfera inerte installata nei laboratori dell'ENEA di Portici

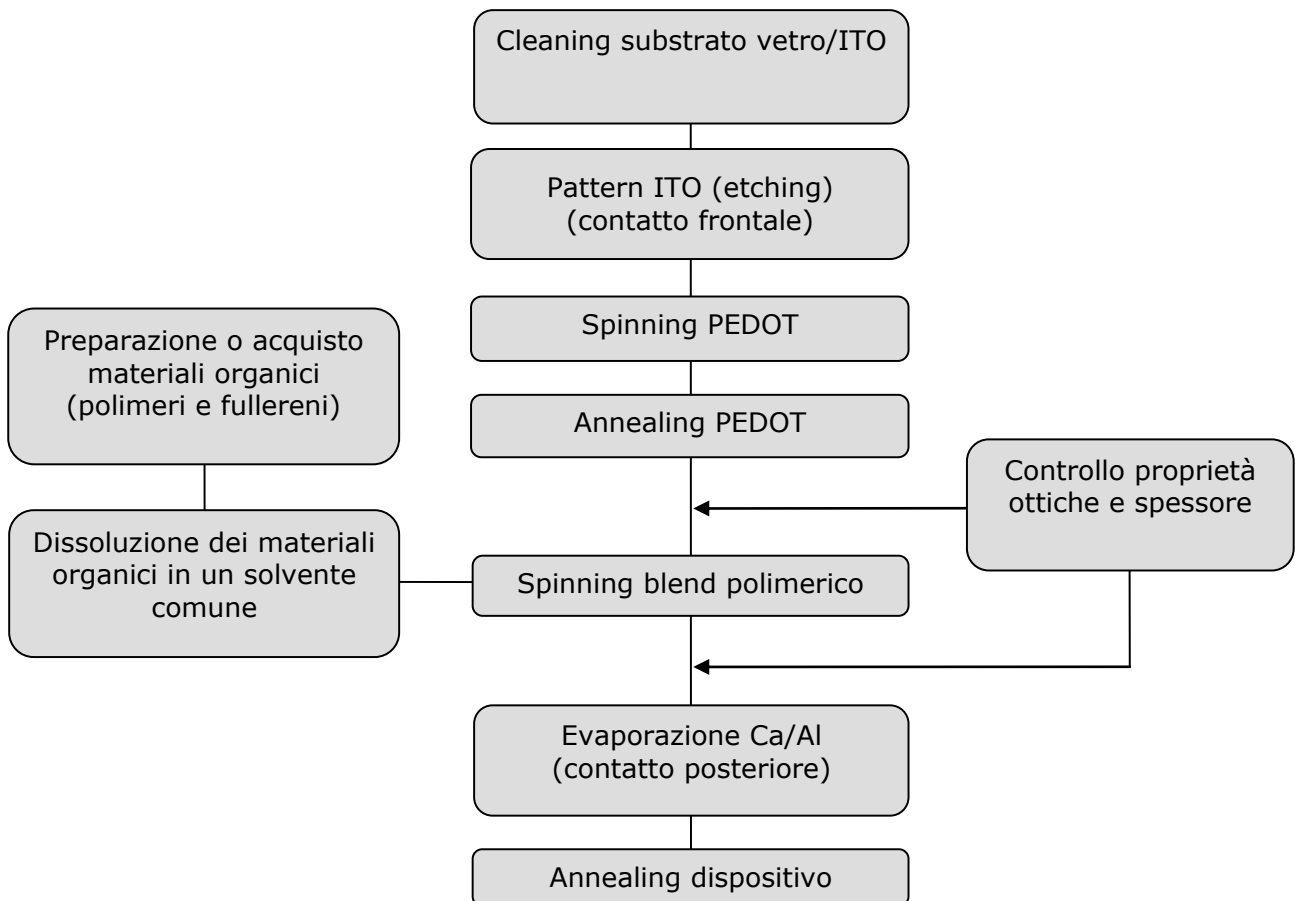
Tale sistema consente di effettuare le seguenti operazioni principali: pesatura materiali di partenza (tramite una bilancia analitica), dissoluzione dei materiali in solventi organici (tramite una piastra agitante/riscaldante), spinning delle soluzioni su substrati di vetro, plastica o lastre solidi sottili (tramite spin coater) ed evaporazione di contatti metallici o di solidi ionici (tramite evaporazione termica). Il sistema permette pertanto di realizzare il dispositivo fotovoltaico finale a partire da materiali di partenza (stabili all'aria o forniti in opportuni contenitori con atmosfera protettiva). Questo tipo di configurazione è attualmente usato dai gruppi di ricerca che sono all'avanguardia in questo settore.

3. Ottimizzazione del processo di realizzazione celle organiche

Per migliorare la resistenza serie dei dispositivi (e quindi le prestazioni fotovoltaiche) si è cercato di ottimizzare l'interfaccia tra gli elettrodi della struttura e la miscela polimero-fullerene. In particolare l'attenzione è stata rivolta sia al contatto frontale (ITO/PEDOT:PSS) sia al contatto posteriore (Alluminio).

Per quanto riguarda il contatto frontale, sono stati sperimentati trattamenti superficiali dell'ITO per diminuire le asperità e migliorare l'interfaccia. In particolare sono stati provati sia trattamenti wet (a base di acidi e/o raggi UV) sia dry (plasma di Ossigeno) che in genere sono utilizzati anche in letteratura per migliorare la superficie dell'ITO in dispositivi OLED ed in celle organiche.

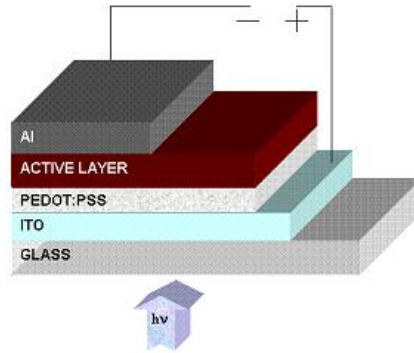
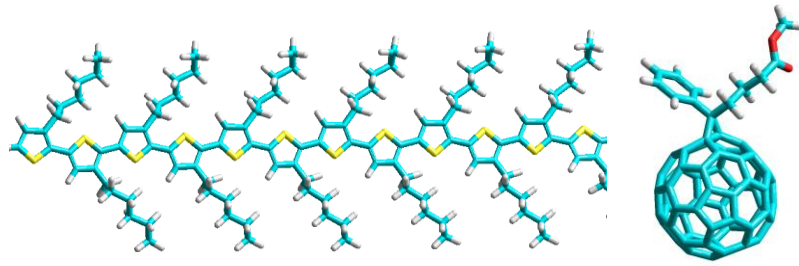
Per quanto riguarda il contatto posteriore, si è studiato l'effetto di layer conduttori (Calcio) o dielettrici (LiF) che consentono un accoppiamento elettrico più favorevole con il blend polimerico. Pertanto, utilizzando il nuovo evaporatore integrato nella glove box in corso di installazione, si sono messe a punto le ricette per la deposizione di LiF e di Ca. Successivamente sono stati implementati tali passi nel processo messo a punto in precedenza ma integrandolo completamente in glove box ed è stato studiato l'impatto dei miglioramenti apportati sulla caratteristica IV sotto luce.



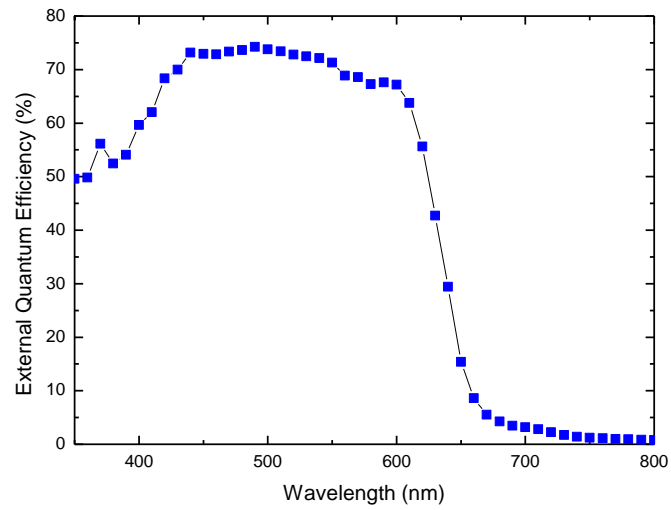
Layout del processo di realizzazione celle polimeriche.

Le celle sono state realizzate partendo da un blend di poly(3-hexylthiophene) (P3HT) e 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C61 (PCBM), che è stato depositato sulla struttura VETRO / ITO / PEDOT:PSS tramite l'uso dello spin coater, entrambi commerciali e implementando tutti i passi del processo precedentemente messo a punto in una glove box di recente installazione operante in atmosfera inerte con contenuto di H₂O e O₂ minori ad 1ppm.

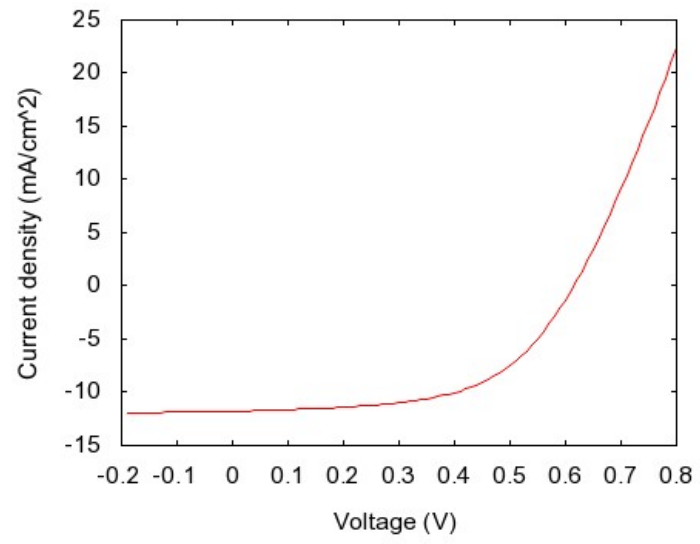
La struttura del dispositivo è VETRO / ITO / PEDOT:PSS / P3HT:PCBM / Ca / Al con un'area attiva di 0.34 cm². La cella presenta picchi di efficienza quantica esterna (a 500nm) del 75% ed un'efficienza di conversione fotovoltaica del 4.1% (J_{sc} = 11.8 mA/cm², Voc=0.614V, FF=57%).



Strutture dei materiali utilizzati e della cella polimerica



Efficienza quantica esterna della migliore cella realizzata



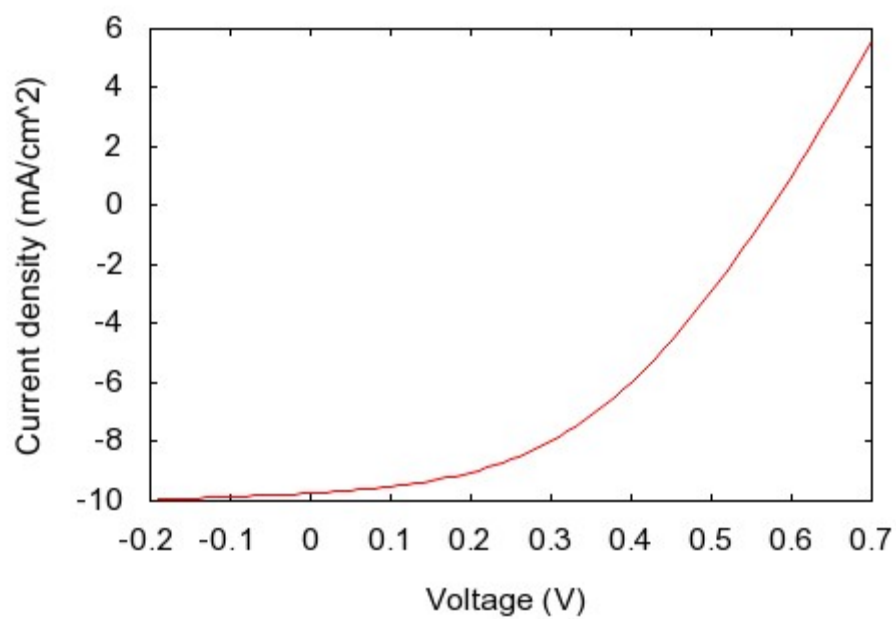
Caratteristica I-V della migliore cella realizzata.

4. Realizzazione di celle polimeriche ITO-free

Attualmente l'architettura di cella più promettente fa uso dell'ITO come elettrodo trasparente e conduttivo. La flessibilità limitata dell'ITO e il costo in aumento dell'indio rende tale soluzione poco appetibile per la realizzazione di celle organiche a basso costo. Per tale motivo è necessario sviluppare elettrodi trasparenti a basso costo che possano rimpiazzare l'ITO.

Pertanto, è stata avviata inoltre un'attività di ricerca volta all'ottenimento di celle fotovoltaiche dove l'anodo costituito dall'ossido misto di indio e stagno è stato sostituito con il poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) opportunamente modificato grazie all'aggiunta del dimetilsolfossido. Dal mescolamento del PEDOT:PSS commerciale con dimetilsolfossido (HC-PEDOT:PSS) si ottengono film trasparenti con valori di trasmittanza di $\approx 90\%$ e con una conduttività di 700 S/cm. Grazie a queste caratteristiche (elevate trasparenza e conducibilità) che è stato possibile utilizzare tale materiale come anodo per le celle solari polimeriche.

L'anodo ottenuto per spincoating è stato asciugato alla temperatura di 100 °C per 30 minuti in atmosfera controllata, ottenendo così un film dello spessore di 150 nm. Sono stati ottenuti dispositivi contenenti ancora come strato attivo il blend costituito da P3HT:PCBM per verificare e testare la reale possibilità di sostituzione dell'ITO con il HC-PEDOT:PSS. Da prove preliminari sono stati ottenuti dei dispositivi fotovoltaici che possono essere così schematizzati: VETRO / HC-PEDOT:PSS / P3HT:PCBM / Ca /Al. Le celle presentano un'efficienza di conversione fotovoltaica del 2.5 % (FF=44%, $J_{sc} = 9.7 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=575\text{mV}$).



Caratteristica I-V light della migliore cella polimerica avente come anodo PEDOT conduttivo.