

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE
Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale
Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica

Deposizione elettrochimica
di film polimerici foto-attivi
per la realizzazione di celle solari

Tesi di laurea sperimentale

Presentata da:

YLEA VLAMIDIS

Relatore:

Prof.ssa DOMENICA TONELLI

Co-relatori:

Dott.ssa LORELLA GUADAGNINI

Dott. FRANCESCO ERRANI

Sessione II

Anno Accademico 2011/2012

*“If you cannot - in the long run -
tell everyone what you have been
doing, your doing has been worthless.”*

Erwin Schrödinger

INDICE

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUZIONE..... | 1 |
| 1.1 LA RADIAZIONE SOLARE | 2 |
| 1.1.1 Definizione di Air Mass..... | 4 |
| 1.2 DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI: STRUTTURA DEL MATERIALE E MECCANISMO..... | 5 |
| 1.2.1 Struttura elettronica dei materiali conduttori, semiconduttori ed isolanti (modello a bande)..... | 6 |
| 1.2.2 Celle fotovoltaiche inorganiche..... | 7 |
| 1.2.3 Celle fotovoltaiche organiche..... | 10 |
| 1.3 CELLE FOTOVOLTAICHE BASATE SU MATERIALI POLIMERICI | 11 |
| 1.3.1 Celle single layer (Celle a singolo strato) | 12 |
| 1.3.2 Celle bilayer (Celle a doppio strato) | 13 |
| 1.3.4 Bulk heterojunction (Celle ibride donatore/accettore)..... | 15 |
| 1.4 MECCANISMO DI FUNZIONAMENTO DELLE CELLE BULK HETEROJUNCTION..... | 18 |
| 1.4.1 Formazione degli eccitoni..... | 18 |
| 1.4.2 Diffusione degli eccitoni nei polimeri coniugati | 19 |
| 1.4.3 Dissociazione dei trasportatori di carica all'interfaccia accettore/donatore | 19 |
| 1.4.4 Trasporto di carica nelle blend composte da polimeri e PCBM..... | 20 |
| 1.5 PARAMETRI E CARATTERISTICHE DELLE CELLE | 21 |
| 1.5.1 Test di funzionamento delle celle e curve caratteristiche | 21 |
| 1.5.2 Ulteriori parametri delle celle..... | 23 |
| 1.5.3 Circuito equivalente delle celle | 24 |
| 1.6 POLIMERI CONDUTTORI..... | 25 |
| 1.6.1 Coniugazione e proprietà..... | 25 |
| 1.6.2 Drogaggio dei polimeri conduttori..... | 26 |
| 1.6.3 Il politiofene..... | 29 |
| 1.6.4 I politiofeni funzionalizzati..... | 30 |

| | | |
|---------|--|----|
| 1.6.4.1 | <i>Il poli(3,4-etilendiossitiolfene) (PEDOT)</i> | 32 |
| 1.7 | LE PORFIRINE..... | 33 |
| 1.7.1 | <i>Transizioni e spettro elettronico delle porfirine</i> | 35 |
| 1.8 | I FULLERENI..... | 35 |
| 2. | MECCANISMO DELLA POLIMERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA..... | 37 |
| 2.1 | TECNICHE ELETTROCHIMICHE UTILIZZATE..... | 38 |
| 2.1.1 | <i>Voltammetria ciclica</i> | 39 |
| 2.1.2 | <i>Cronoamperometria</i> | 39 |
| 3. | SCOPO..... | 41 |
| 4. | PARTE SPERIMENTALE..... | 43 |
| 4.1 | REAGENTI..... | 43 |
| 4.2 | STRUMENTAZIONI..... | 46 |
| 4.2.1 | <i>Misure elettrochimiche</i> | 46 |
| 4.2.1.1 | <i>Elettrodi</i> | 47 |
| 4.2.2 | <i>Strumentazioni per le caratterizzazioni</i> | 47 |
| 4.2.3 | <i>Annealing termico e realizzazione del catodo di alluminio</i> | 47 |
| 4.2.4 | <i>Prestazioni delle celle</i> | 47 |
| 4.3 | ACCESSORI E MATERIALI..... | 47 |
| 4.4 | SOFTWARE PER LA TRATTAZIONE DEI DATI..... | 48 |
| 4.5 | DESCRIZIONE DELLA CELLA ELETTROCHIMICA..... | 48 |
| 4.5.1 | <i>Pulizia dell'elettrodo di platino</i> | 49 |
| 4.6 | STRUTTURA E REALIZZAZIONE DEL DISPOSITIVO..... | 49 |
| 4.6.1 | <i>Supporto</i> | 50 |
| 4.6.2 | <i>Etching e pulizia</i> | 50 |
| 4.6.2.1 | <i>Etching</i> | 51 |
| 4.6.2.2 | <i>Pulizia degli elettrodi</i> | 52 |
| 4.6.2.3 | <i>Trattamento basico ossidante (RCA clearing)</i> | 53 |
| 4.6.3 | <i>Deposizione del film di PEDOT</i> | 53 |
| 4.6.4 | <i>Annealing termico del PEDOT</i> | 54 |
| 4.6.5 | <i>Deposizione dello strato foto-attivo (blend)</i> | 55 |
| 4.6.6 | <i>Annealing termico</i> | 56 |
| 4.6.7 | <i>Realizzazione del catodo per evaporazione di alluminio</i> | 56 |

| | | |
|---------|---|----|
| 4.6.8 | <i>Test di funzionamento delle celle</i> | 57 |
| 5. | RISULTATI E DISCUSSIONE..... | 59 |
| 5.1 | SCELTA DEL METODO E DELLE CONDIZIONI IDONEE PER LA DEPOSIZIONE DEL FILM DI PEDOT..... | 59 |
| 5.1.1 | <i>Deposizione potenziodinamica e caratterizzazione del film di PEDOT</i> | 59 |
| 5.1.1.1 | <i>Deposizione potenziodinamica del PEDOT da soluzione 20 mM eseguendo un numero inferiore di cicli</i> | 61 |
| 5.1.1.2 | <i>Ottimizzazione della concentrazione di monomero e del numero di cicli di deposizione del film di PEDOT</i> | 62 |
| 5.1.1.3 | <i>Indagine al microscopio ottico della morfologia dei film di PEDOT</i> | 67 |
| 5.1.2 | <i>Deposizione potenziostatica del film di PEDOT</i> | 70 |
| 5.1.2.1 | <i>Deposizione potenziostatica e caratterizzazione del film di PEDOT a +1 V</i> | 70 |
| 5.1.2.2 | <i>Deposizione potenziostatica e caratterizzazione del film di PEDOT da soluzione 5 mM</i> | 72 |
| 5.1.2.3 | <i>Determinazione dello spessore tramite AFM del film di PEDOT da soluzione 5 mM</i> | 75 |
| 5.2 | PROVE DI POLIMERIZZAZIONE DI MONOMERI TIOFENICI SU ITO TAL QUALE E MODIFICATO CON PEDOT..... | 76 |
| 5.2.1 | <i>Scelta della miscela di solventi per l'esecuzione della polimerizzazione</i> | 76 |
| 5.2.2 | <i>Elettropolimerizzazioni di alcuni monomeri tiofenici su ITO tal quale</i> | 77 |
| 5.3 | ELETTRODEPOSIZIONE DELLA BLEND..... | 82 |
| 5.3.1 | <i>Test di funzionamento delle celle</i> | 85 |
| 5.3.2 | <i>Effetto della presenza del fullerene nella blend</i> | 87 |
| 5.3.2.1 | <i>Test di funzionamento delle celle</i> | 87 |
| 5.3.3 | <i>Test di funzionamento di campioni con PCBM come accettore nella blend</i> | 89 |
| 5.3.4 | <i>Elettropolimerizzazione della blend su PEDOT:PSS depositato in modo meccanico</i> | 92 |
| 5.3.4.1 | <i>Prove preliminari di deposizione potenziostatica della blend su ITO</i> | 92 |
| 5.3.4.2 | <i>Dispositivi a base di PEDOT:PSS e blend ottenuta per via potenziostatica</i> | 95 |

| | |
|--|-----|
| 5.4 COPOLIMERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEL 2,2'-BITIOFENE CON IL MONOMERO PORFIRINATO..... | 99 |
| 5.4.1 Copolimerizzazione del 2,2'-bitiofene e del monomero porfirinato in potenziodinamica su ITO non modificato | 99 |
| 5.4.2 Copolimerizzazione del 2,2'-bitiofene con il monomero porfirinato in potenziostatica su ITO non modificato | 102 |
| 5.4.3 Test di funzionamento delle celle..... | 104 |
| 5.5 DISPOSITIVI COMPOSTI DA PEDOT DEPOSITATO PER VIA ELETTROCHIMICA E BLEND CHIMICA..... | 106 |
| 5.5.1 Test di funzionamento delle celle..... | 107 |
| 5.5.2 Test di funzionamento delle celle realizzate con film di PEDOT di minore spessore..... | 109 |
| 6. CONCLUSIONI..... | 111 |
| 7. BIBLIOGRAFIA..... | 113 |
| RINGRAZIAMENTI..... | 119 |

ACRONIMI E SIGLE UTILIZZATI

| Acronimi ed abbreviazioni | Termini per esteso |
|---------------------------|--|
| AM | Air Mass |
| Eg | Energy gap |
| FF | Fill Factor (Fattore di riempimento) |
| I_{dark} | Corrente di buio |
| I_{SC} | Corrente di cortocircuito |
| ITO | Indium Tin Oxide |
| OCP | Open Circuit Potential |
| PCBM | Estere metilico dell'acido (6,6)-fenil C ₆₁ -butirrico |
| PEDOT | Poli(3,4-etilendioossitiofene) |
| PEDOT:PSS | Poli(3,4-etilendioossitiofene) -poli(stirenesolfonato) |
| P3HT | Poli(3-esiltiofene) |
| Pi | Potenza incidente |
| P_{max} | Potenza massima o di picco |
| PT6Br | Poli(3-(6-bromoesil)tiofene) |
| P(T6Br-co-T6TPP) | Poli[(3-(6-bromoesil)tiofene)-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene)] |
| T6Br | 3-(6-bromoesil)tiofene |
| T6TPP | 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene |
| V_{oc} | Tensione a circuito aperto della cella |

RIASSUNTO

Le celle fotovoltaiche polimeriche costituiscono una potenziale fonte energetica basata su materiali flessibili, leggeri e a basso costo. A partire dalla scoperta del trasferimento fotoindotto di elettroni, da un polimero coniugato (elettron-donatore), a molecole di fullerene o di suoi derivati (elettron-accettori), sono stati ampiamente studiati i materiali e le tecniche di deposizione. In seguito è stato sviluppato il concetto di eterogiunzione (bulk heterojunction) che consiste nella miscelazione di accettore e donatore per realizzare lo strato foto-attivo (blend).

In questo lavoro sono stati studiati metodi elettrochimici per la deposizione di film polimerici conduttivi finalizzati alla realizzazione di celle solari di tipo bulk heterojunction.

Elettrodi ITO (Indium Tin Oxide) sono stati modificati con film sottili di poli(3,4-etilendiossiofene) (PEDOT) in condizioni potenziostatiche o potenziodinamiche; in seguito tali elettrodi sono stati utilizzati per la co-deposizione elettrochimica di elettron-donatore ed elettron-accettore (blend).

Per la deposizione del polimero elettron-donatore sono state eseguite prove di polimerizzazione di diversi monomeri tiofenici funzionalizzati, mentre come accettori sono stati impiegati prima il fullerene poi un suo derivato, il PCBM (estere metilico dell'acido (6,6)-fenil C₆₁-butirrico).

I film ottenuti (PEDOT e blend) sono stati osservati al microscopio ottico, caratterizzati per via elettrochimica e spettrofotometrica. Gli spessori sono stati stimati tramite microscopio a forza atomica (AFM). Le celle solari così fabbricate sono state testate in condizioni standard.

Allo stato attuale, le celle nella configurazione *bulk heterojunction* sono ancora troppo poco efficienti per essere commercializzate. Una sfida che si delinea è dunque quella di trovare i materiali e le tecniche di deposizione più idonee per ottenere delle prestazioni migliori. Le massime efficienze raggiunte, in laboratorio, sono infatti del 5 % circa [1,2]. Le celle prodotte in questo lavoro hanno un rendimento stimato nettamente inferiore (molto minore dell'1%). Nonostante ciò, la messa a punto di queste celle rappresenta una sfida interessante perché esse potrebbero diventare una conveniente alternativa alle celle al silicio tradizionali.

ABSTRACT

Plastic solar cells bear the potential for large-scale power generation based on flexible, lightweight, inexpensive materials. Since the discovery of the photo-induced electron transfer from a conjugated polymer (electron-donor) to fullerene or its derivatives molecules (electron-acceptors), followed by the introduction of the bulk heterojunction concept which means donors and acceptors blended together to realize the photoactive layer, materials and deposition techniques have been extensively studied.

In this work, electrochemical-deposition methods of polymeric conductive films were studied in order to realize bulk heterojunction solar cells.

Indium Tin Oxide (ITO) glass electrodes modified with a thin layer of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) were electrochemically prepared under potentiodynamic and potentiostatic conditions; then those techniques were applied for the electrochemical co-deposition of donor and acceptor on modified ITO electrode to produce the active layer (blend).

For the deposition of the electron-donor polymer the electropolymerization of many functionalized thiophene monomers was investigated while, as regards acceptors, fullerene was used first, then the study was focused on its derivative PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester).

The polymeric films obtained (PEDOT and blend) were electrochemically and spectrophotometrically characterized and the film thicknesses were evaluated by atomic force microscopy (AFM). Finally, to check the performances and the efficiency of the realized solar cells, tests were carried out under standard conditions.

Nowadays bulk heterojunction solar cells are still poorly efficient to be competitively commercialized. A challenge will be to find new materials and better deposition techniques in order to obtain better performances.

The research has led to several breakthroughs in efficiency, with a power conversion efficiency approaching 5 %. The efficiency of the solar cells produced in this work is even lower (lower than 1 %). Despite all, solar cells of this type are interesting and may represent a cheaper and easier alternative to traditional silicon-based solar panels.

1. INTRODUZIONE

Le celle fotovoltaiche sono dispositivi in grado di convertire la radiazione solare in energia elettrica.

L'importanza di sviluppare celle solari efficienti è evidente: il sole fornisce una risorsa energetica pulita ed illimitata, che può aiutare a far fronte alle crisi energetiche e può concorrere alla riduzione dell'inquinamento.

Inizialmente i costi di questa tecnologia erano ingenti e ne restrinsero il campo di applicazione a casi particolari, come l'alimentazione di satelliti artificiali. La tecnologia fotovoltaica fu infatti sviluppata, alla fine degli anni Cinquanta, nell'ambito dei programmi spaziali, per i quali occorreva disporre di una fonte di energia affidabile ed inesauribile. La tecnologia fotovoltaica si è andata poi diffondendo molto rapidamente, anche come fonte energetica comune, e la rapida crescita del mercato del fotovoltaico ha stimolato la ricerca verso tecnologie innovative e verso nuovi materiali.

I primi studi sulle celle fotovoltaiche, negli anni Cinquanta, condussero alla messa a punto della prima cella solare a giunzione *p-n*, che utilizzava il silicio cristallino e che permetteva di ottenere una conversione del 6 % [3]. Da allora l'efficienza di conversione della potenza è stata migliorata fino a circa il 24 %.

In seguito sono stati eseguiti molti tentativi per cercare di mettere a punto celle solari ad alta efficienza e a basso costo. Nel 1970 il team di Zhores Alferov sviluppò la prima cella ad elevata efficienza a base di GaAs.

Nel 1980 fu realizzata presso l'università del Delaware la prima cella a film sottile con efficienza del 10 %, utilizzando $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$.

Nel 1991 fu messa a punto la prima cella a base di coloranti, mentre nel 1994 fu realizzata quella a base di GaInP/GaAs, con efficienza superiore al 30 %.

Negli anni, ulteriori ricerche si sono indirizzate verso altri materiali semiconduttori e, a partire dal 1995, i polimeri hanno iniziato a costituire una classe di materiali molto studiata per le loro interessanti proprietà e per i versatili metodi di produzione. Le celle fotovoltaiche polimeriche costituiscono una potenziale fonte energetica basata su materiali flessibili, leggeri e a basso costo. A partire dalla scoperta del trasferimento fotoindotto di elettroni da un polimero coniugato (elettron-donatore) a molecole di fullerene o di suoi derivati (elettron-accettori), sono stati ampiamente studiati i materiali e le

Cap. 1 - Introduzione

tecniche di deposizione. In seguito è stato sviluppato il concetto di etero giunzione (bulk heterojunction), che consiste nella miscelazione di accettore e donatore per realizzare lo strato foto-attivo (blend).

La blend rappresenta un sistema caratterizzato da una estesa area dell'interfaccia a disposizione per la dissociazione degli eccitoni e quindi per un buon funzionamento dei dispositivi.

Nonostante l'efficienza di dissociazione degli eccitoni sia generalmente elevata, una frazione significativa dei trasportatori di carica si ricombina entro lo strato attivo, prima di giungere agli elettrodi. Per questi motivi, un aspetto critico per ottimizzare l'efficienza dei dispositivi è il controllo della morfologia e della continuità dei percorsi con cui i trasportatori di cariche giungono agli elettrodi.

La maggior parte dei polimeri conduttori può essere depositata per via elettrochimica. In questo caso lo spessore del film depositato è facilmente controllabile, e ciò costituisce un notevole vantaggio, che potrebbe rendere i metodi elettrochimici promettenti alternative per la preparazione di celle fotovoltaiche.

1.1 LA RADIAZIONE SOLARE

Lo spettro della radiazione solare è simile allo spettro di emissione di un corpo nero alla temperatura di circa 5800 K.

La radiazione solare è l'energia elettromagnetica emessa dai processi di fusione dell'idrogeno contenuto nel sole. La potenza di tale flusso energetico radiante che incide un'area unitaria perpendicolare ai raggi, è pari a 1353 W/m^2 all'esterno dell'atmosfera terrestre (Costante Solare). L'intensità della radiazione solare al suolo dipende dal suo angolo di incidenza su una superficie orizzontale: più piccolo è il valore assoluto dell'angolo, maggiore è lo spessore di atmosfera che la radiazione deve attraversare e, quindi, minore è l'irraggiamento che giunge sulla superficie. Attraversando l'atmosfera, i raggi vengono attenuati a causa di fenomeni di scattering e di assorbimento, in quanto l'interazione con agenti chimici provoca l'assorbimento di determinate lunghezze d'onda.

Trascurando la porzione di radiazione persa per assorbimento nell'atmosfera e per riflessione nello spazio, l'irraggiamento solare globale sul suolo, che è di $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, è in parte diretto, diffuso e riflesso dal suolo o da specchi d'acqua; la radiazione solare diffusa su base annua è del 55%.

La radiazione diretta colpisce una superficie qualsiasi con un angolo ben definito, mentre quella diffusa colpisce la stessa superficie con diverse angolazioni, quindi la radiazione solare diffusa rende le zone d'ombra, non raggiungibili dalla radiazione diretta, a causa di un ostacolo, non completamente oscurate.

Tale fenomeno è molto importante perché i pannelli fotovoltaici funzionano anche in presenza della sola componente diffusa. La necessità di distinguere tra radiazione solare diretta, diffusa e riflessa deriva dal fatto che i pannelli fotovoltaici non rispondono in maniera uguale se colpiti in proporzioni diverse dalle tre componenti.

Come si osserva dal grafico in Figura 1, l'energia solare è concentrata quasi totalmente nell'intervallo di lunghezza d'onda da 200 a 2500 nm e tipicamente lo spettro viene suddiviso nelle seguenti regioni:

- ultravioletto (200-380 nm) che corrisponde al 6,4% dell'energia totale compresa nello spettro;
- visibile (380-760 nm) che corrisponde al 48%;
- infrarosso (760-1000 nm) che corrisponde al 45,6%.

La zona utile per le celle fotovoltaiche di silicio cristallino comincia a 350 nm e si estende a tutto l'infrarosso. Un *band gap* di 1,1 eV (tipico delle celle al silicio) permette di assorbire il 77% della radiazione solare che raggiunge la terra.

La maggior parte dei polimeri conduttori ha *band gap* maggiori di 1,9 eV, pertanto la raccolta del flusso solare di fotoni si riduce a circa il 30%.

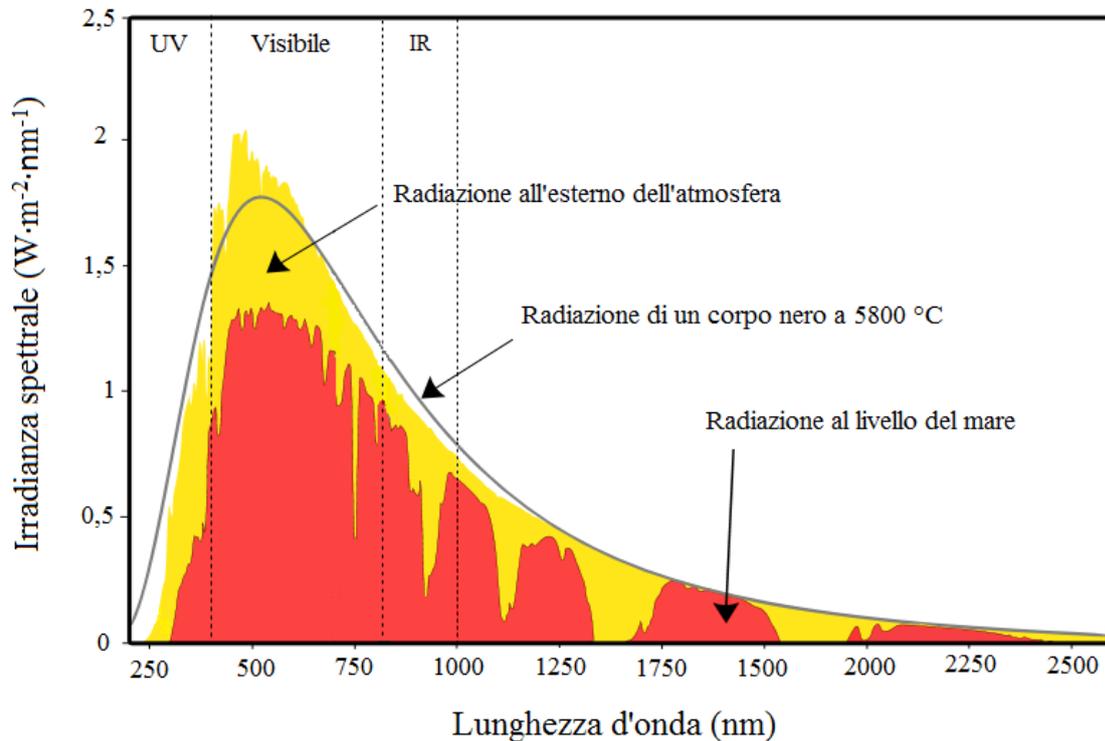


Figura 1 - Spettro della radiazione solare fuori dall'atmosfera e sulla superficie terrestre [4].

1.1.1 Definizione di Air Mass

Al fine di determinare l'intensità e la distribuzione spettrale della radiazione solare al suolo, è stato creato il modello di massa unitaria AM1 (Air Mass One). La massa unitaria, o coefficiente di massa d'aria, AM1, è intesa come lo spessore di atmosfera standard attraversato dai raggi solari in direzione perpendicolare alla superficie terrestre misurato sul livello del mare. Per un cammino di lunghezza L attraverso l'atmosfera ed una radiazione con angolo incidente θ rispetto alla normale alla superficie terrestre, la massa unitaria è:

$$AM = \frac{L}{L_0} \cong \frac{1}{\cos \theta} \quad (1)$$

in cui L_0 è la lunghezza del cammino allo zenit al livello del mare [5].

Tale modello è basato sulla media della penetrazione della radiazione solare nella crosta terrestre: man mano che i raggi solari arrivano con inclinazioni più basse, quindi a latitudini maggiori, si deve utilizzare un coefficiente di massa d'aria maggiore di quella relativa ad AM1. L'Air Mass fuori dall'atmosfera (AM0) vale 0.

Con un angolo pari a 42° , l'Air Mass vale 1,5. Nei calcoli di intensità e distribuzione spettrale della radiazione terrestre riferiti alle nostre latitudini, quest'ultimo viene considerato come valore medio, nelle condizioni standardizzate in cui caratterizzare le prestazioni delle celle solari.

1.2 DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI: STRUTTURA DEL MATERIALE E MECCANISMO

La parola fotovoltaico significa “energia elettrica prodotta dalla luce”, in quanto il termine *foto* deriva dal greco *phos* (luce) mentre *voltaico* trae origine dall'unità di misura del potenziale elettrico, il Volt.

L'effetto fotovoltaico fu notato per la prima volta dal fisico francese Edmund Becquerel (1820-1891) nel 1839. Nell'esperimento da lui condotto con due elettrodi di platino, immersi in una soluzione acquosa di acido nitrico, l'illuminazione di un elettrodo produceva una debole corrente catodica che alterava la *fem* della cella.

Bisogna aspettare però il 1873 (Smith, Adams e Day) per osservare l'effetto fotovoltaico in dispositivi allo stato solido (selenio) [6]. La ricerca di materiali che permettessero efficienze migliori condusse, nel 1954, alla produzione della prima cella fotovoltaica in silicio monocristallino, nei Laboratori Bell negli Stati Uniti, ad opera di Person Fuller e Chapin [3].

L'effetto fotovoltaico è tra i fenomeni riconducibili alla natura corpuscolare della luce, poiché è il fotone a fornire l'energia necessaria ad attivare il processo fotovoltaico.

Qualunque sia il materiale semiconduttore impiegato, il meccanismo con cui la cella trasforma la luce solare in energia elettrica è essenzialmente lo stesso.

Sebbene le prime celle sviluppate fossero costituite da materiali inorganici, attualmente la ricerca si è rivolta sempre più verso l'utilizzo di polimeri e sostanze organiche.

1.2.1 *Struttura elettronica dei materiali conduttori, semiconduttori ed isolanti (modello a bande)*

I materiali vengono considerati conduttori, semiconduttori o isolanti in base alla struttura elettronica che presentano. Applicando l'equazione di Schrödinger ad una quantità di atomi metallici tendente a infinito, si ottiene una successione di livelli energetici orbitalici in cui i livelli più bassi contengono elettroni e sono definiti bande di valenza, mentre quelli a energia maggiore sono vuoti e rappresentano le bande di conduzione. Lo schema a bande semplificato è mostrato in Figura 2.

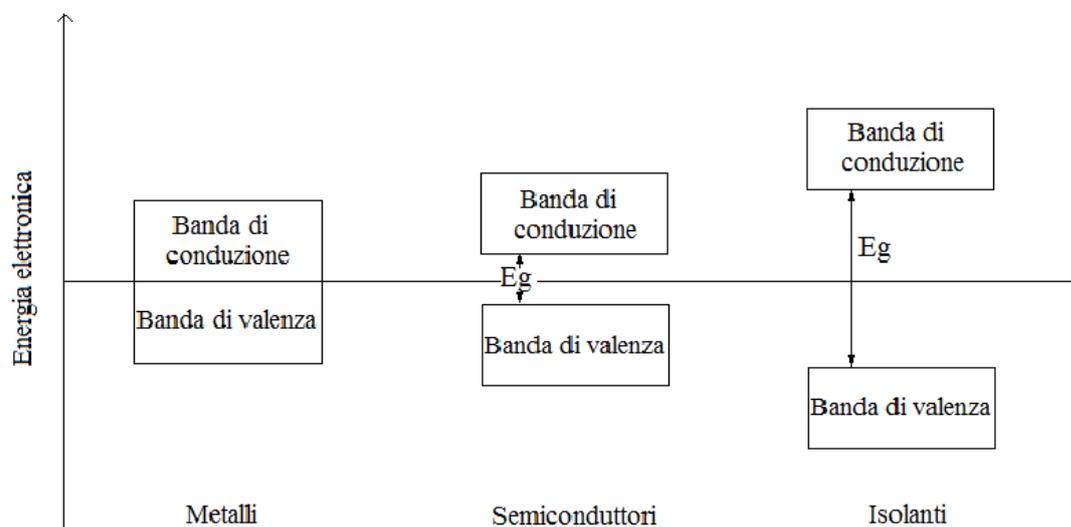


Figura 2 - Schema della struttura elettronica a bande dei metalli, dei semiconduttori e degli isolanti.

I conduttori metallici hanno una banda di valenza solo parzialmente riempita o una banda di valenza in stretta contiguità, o addirittura sovrapposta, alla banda di conduzione: in questo modo gli elettroni risultano mobili e possono facilmente passare da un livello di energia ad un livello superiore, generando una corrente elettrica per imposizione di una differenza di potenziale o per assorbimento di un fotone. L'energia di Fermi rappresenta il valore dell'energia che separa il più alto livello energetico occupato dal più basso livello non occupato, nello stato fondamentale a 0 K.

I semiconduttori possiedono invece una distribuzione degli orbitali in cui la banda di conduzione è separata dalla banda di valenza da un piccolo gap energetico. Tali materiali

possono essere resi conduttori con un processo di “drogaggio”: inserendo delle lacune elettroniche (drogaggio di tipo p) si può arrivare praticamente ad annullare il gap, ed aumentando il numero di elettroni (drogaggio n) si può riempire parzialmente la banda di conduzione, essendo già totalmente piene le bande di valenza.

Gli isolanti sono caratterizzati dall'aver un elevato gap energetico tra le bande di valenza e quelle di conduzione, dell'ordine di qualche elettronvolt per mole di elettroni, che rende impossibile il libero fluire degli elettroni.

1.2.2 Celle fotovoltaiche inorganiche

Le celle solari inorganiche sono costituite da un materiale semiconduttore che viene drogato per formare una giunzione $p-n$, attraverso la quale viene generato l'effetto fotovoltaico. Il materiale drogato p contiene un eccesso di cariche positive (lacune) mentre il materiale drogato n contiene un eccesso di cariche negative (elettroni). Ponendo a contatto i due tipi di strutture si ha la formazione della giunzione $p-n$ (Figura 3), perché i due strati di materiale, in origine elettricamente neutri, attraverso il contatto danno luogo ad un flusso elettronico dalla zona n alla zona p , che è dovuto al gradiente di concentrazione dei due tipi di carica libera (elettroni e lacune).

Le lacune, che attraversano la giunzione dalla zona di tipo p , si ricombinano con gli elettroni nella zona n e, viceversa, gli elettroni attraversando la giunzione dalla zona di tipo n , si ricombinano con le lacune nella zona p .

Queste ricombinazioni determinano la formazione, nella zona immediatamente adiacente della giunzione, di due strati di cariche fisse e di segno opposto, per cui tale regione prende il nome di zona di svuotamento (*depletion layer*).

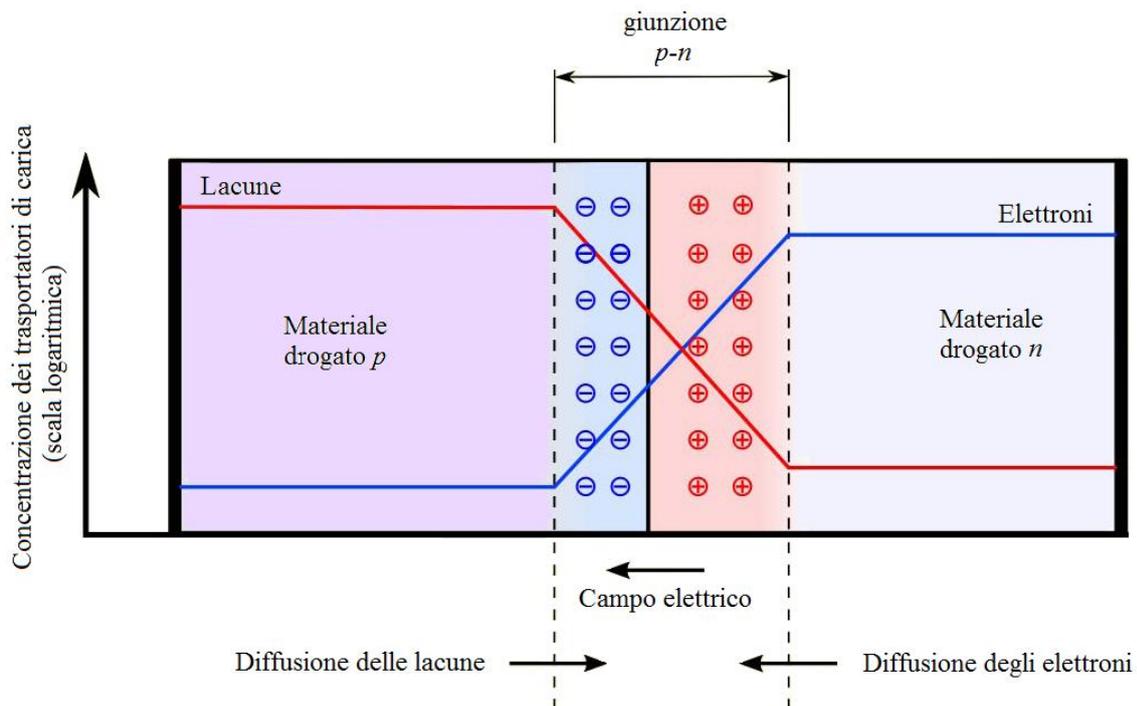


Figura 3 – Schema di una giunzione $p-n$. Direzione di diffusione delle cariche e del campo elettrico.

Con il procedere della separazione delle cariche, la diffusione non avviene indefinitamente nel tempo, perché si stabilisce una differenza di potenziale nella regione di svuotamento dovuta allo sbilanciamento di carica che questa stessa diffusione crea da entrambi i lati della giunzione.

Tale differenza di potenziale tende ad opporsi al moto delle cariche per cui si giunge ad una condizione di equilibrio elettrostatico, funzione del tipo di giunzione e della mobilità di elettroni e lacune.

Il campo elettrico interno, in assenza di una tensione applicata, produce l'effetto diodo, per cui circola una corrente: la giunzione $p-n$ è polarizzata, gli elettroni si ricombinano con le lacune e ripristinano la loro condizione di riposo iniziale, percorrendo mediamente una distanza denominata lunghezza di diffusione.

Se attraverso la giunzione si applica una differenza di potenziale in condizione di polarizzazione diretta, il campo elettrico si annulla e si ha un aumento esponenziale della corrente; se invece attraverso la giunzione si applica una differenza di potenziale in condizione di polarizzazione inversa, il campo elettrico interno diventa più intenso e non si ha passaggio di corrente (ad eccezione degli elettroni che, eccitati termicamente, riescono a superare la barriera costituita dalla giunzione e dalla tensione applicata).

Se la cella è esposta alla luce solare, la frazione della radiazione incidente costituita da fotoni con contenuto energetico superiore all'ampiezza della banda proibita per il materiale semiconduttore (1,1 eV per il silicio), promuove alcuni elettroni, nella zona della giunzione, dalla banda di valenza alla banda di conduzione e crea le coppie di trasportatori di carica elettroni-lacune. Lo schema della cella è mostrato in Figura 4.

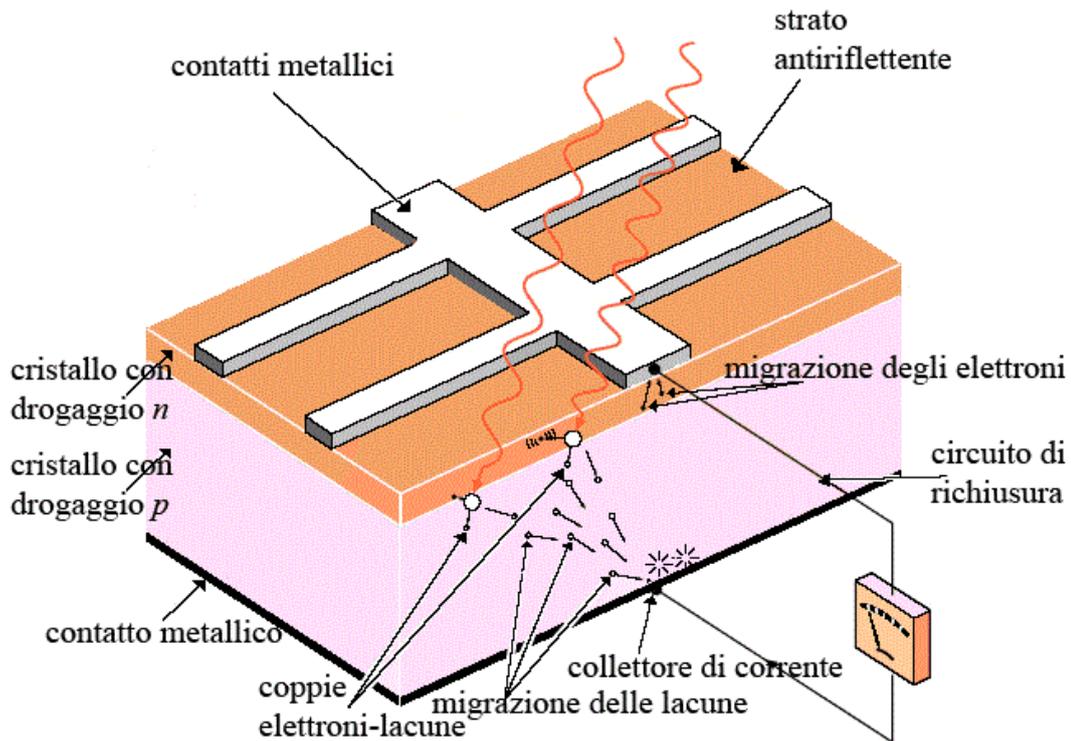


Figura 4 – Schema di una tradizionale cella fotovoltaica al silicio monocristallino. La radiazione luminosa è assorbita nelle regioni del semiconduttore adiacenti alla giunzione *p-n* ed origina le coppie di portatori elettroni lacune [7].

Il campo elettrico separa gli elettroni in eccesso, generati dall'assorbimento della luce, dalle rispettive lacune, spingendoli in direzioni opposte (gli elettroni verso la zona *n* e le lacune verso la zona *p*). Una volta attraversato il campo gli elettroni liberi non tornano più indietro, perché esso, agendo come un diodo, impedisce loro di invertire la marcia. Quando è connesso un carico elettrico, gli elettroni generati dalla radiazione luminosa generano un flusso di elettroni che parte dalla regione *n*, a potenziale maggiore, verso la regione *p*, a potenziale minore, attraverso il carico e si ricombinano quindi con le lacune fornendo potenza all'esterno. Fino a quando la cella resta esposta alla luce, l'elettricità fluisce con regolarità sotto forma di corrente continua.

Cap. 1 - Introduzione

Uno dei materiali più utilizzati è il silicio, ma anche l'arseniuro di gallio, il diseleniuro di indio e rame ed il telluro di cadmio si sono dimostrati adatti per la conversione fotovoltaica della radiazione solare.

Nel caso del silicio, la regione p e la regione n sono drogate, per diffusione nella struttura reticolare del cristallo di silicio, rispettivamente di elementi del gruppo III (boro o alluminio) e di elementi del gruppo V (fosforo o arsenico).

Negli anni sono state sviluppate celle utilizzando film sottili dei diversi materiali semiconduttori in configurazioni diverse, sperimentando strutture a cristallo singolo, policristalline ed amorfe. Si sono poi fatti strada i materiali organici, in quanto meno costosi dei semiconduttori inorganici e dotati di coefficienti di assorbimento molto elevati che consentono di produrre celle con film di spessori molto sottili.

1.2.3 Celle fotovoltaiche organiche

Nelle celle solari organiche si utilizzano, in genere, coloranti che assorbono la radiazione solare (celle a coloranti organici o *dye sensitized*) oppure polimeri conduttori (con doppi legami coniugati).

Per quanto riguarda le celle polimeriche, i polimeri conduttori costituiscono la componente donatrice di elettroni.

Per tali materiali è possibile applicare il modello delle bande come per i semiconduttori inorganici. I polimeri conduttori sono caratterizzati da uno scheletro costituito da legami σ ed un sistema di orbitali p ad esso ortogonale, che danno origine a legami π coniugati lungo tutta la catena. La principale proprietà correlata alla coniugazione è la maggiore mobilità degli elettroni π rispetto agli elettroni σ . La coniugazione è una caratteristica importante in quanto gli elettroni π possono consentire l'assorbimento della luce (e quindi l'impiego in celle solari) e l'emissione (ad esempio in dispositivi OLED, ovvero Organic Light Emitting Diodes) da parte di questi materiali organici. Gli orbitali molecolari $\pi-\pi^*$ corrispondono rispettivamente al più alto orbitale molecolare occupato (HOMO) ed al più basso orbitale molecolare libero (LUMO). All'aumentare del numero di doppi legami coniugati, ovvero all'aumentare della lunghezza di coniugazione, diminuisce il salto energetico (*energy gap*) tra la banda di valenza, formata dagli orbitali π di legame, e quella di conduzione, formata dagli orbitali π^* di antilegame. Attraverso il

drogaggio si formano cariche positive lungo la catena che generano polaroni e bipolaroni; la formazione di queste specie determina la comparsa di livelli energetici che si collocano tra la banda di valenza e quella di conduzione. Questi livelli, svolgendo un ruolo analogo ai livelli di Fermi nei metalli, sono responsabili della conducibilità nei polimeri coniugati.

La mobilità dei trasportatori di carica nei materiali organici è minore rispetto a quella nei semiconduttori inorganici ma può essere migliorata dall'organizzazione ordinata delle catene polimeriche nel film, mentre viene ridotta dalla presenza di impurezze.

Mentre l'assorbimento di fotoni da parte di un semiconduttore inorganico produce elettroni e lacune, l'assorbimento di fotoni da parte di un semiconduttore organico produce eccitoni, ovvero coppie di elettroni e lacune che risentono di un'interazione coulombiana.

La separazione di carica è più difficile nei semiconduttori organici a causa della loro bassa costante dielettrica.

La dissociazione degli eccitoni può essere promossa da cariche trasferite tra molecole in grado di accettare o donare elettroni. Come noto, la dissociazione degli eccitoni è efficiente all'interfaccia tra materiali che presentano diversa affinità elettronica e potenziali di ionizzazione. La differenza di affinità elettronica costituisce proprio la forza motrice all'interfaccia tra i due materiali: se tale differenza è sufficientemente grande, viene indotta la separazione delle cariche degli eccitoni prodotti. L'elettron-accettore ha affinità elettronica più alta, rispetto all'elettron-donatore.

Esistono processi indesiderati che possono abbassare l'efficienza delle celle fotovoltaiche. Uno dei più comuni è la fotoluminescenza, per cui l'elettrone può tornare allo stato fondamentale emettendo un fotone. Le transizioni singoletto-singoletto sono molto efficienti, quasi quanto le analoghe transizioni nei semiconduttori inorganici, perché esse hanno tempo di vita molto breve.

1.3 CELLE FOTOVOLTAICHE BASATE SU MATERIALI POLIMERICI

La quasi totalità delle celle solari organiche presenta una struttura a strati nella quale il film foto-attivo è compreso tra due elettrodi. Uno dei due elettrodi deve essere

trasparente per permettere alla luce di giungere allo strato foto-attivo, per questo di solito vengono impiegati vetrini ITO. L'altro elettrodo di solito è in alluminio (depositato per evaporazione) per garantire una buona stabilità all'aria del dispositivo.

L'effetto fotovoltaico consiste in una successione di eventi.

Per prima cosa i fotoni devono essere assorbiti dal materiale e successivamente l'eccitone, prodotto in seguito all'assorbimento della radiazione luminosa, deve dissociarsi in trasportatori di carica liberi. Infine i trasportatori di carica devono raggiungere gli elettrodi.

I primi studi sulle celle organiche risalgono al 1959, quando venne considerato l'antracene nella forma di singolo cristallo ma le efficienze fornite risultavano estremamente basse [8]. Tali valori per celle basate su un singolo materiale organico sono rimaste inferiori allo 0,1 % e ciò le ha rese inadatte per qualunque tipo di applicazione.

Attualmente esistono diverse configurazioni di celle organiche, suddivise in base alla struttura del dispositivo, che vengono di seguito brevemente descritte.

1.3.1 Celle single layer (Celle a singolo strato)

Nelle celle *single layer*, appartenenti alla prima generazione, un singolo strato di semiconduttore organico (un polimero puro) viene posto tra due elettrodi, tipicamente ITO ed alluminio. La regione foto-attiva di queste celle è molto sottile e questo comporta un basso assorbimento della luce; inoltre, considerando che entrambe le cariche fotoeccitate, positive e negative, si muovono attraverso il medesimo materiale, sono frequenti le ricombinazioni di elettroni e lacune, prima di giungere all'elettrodo.

La diversità fra le funzioni di lavoro degli elettrodi è essenziale in questo tipo di dispositivi: in presenza di condizione di cortocircuito, gli elettroni si muovono dall'elettrodo con bassa funzione lavoro (alluminio) a quello con funzione lavoro più alta (ITO), generando un campo elettrico che attraversa lo strato polimerico. Questo comportamento può essere descritto dallo schema in Figura 5.

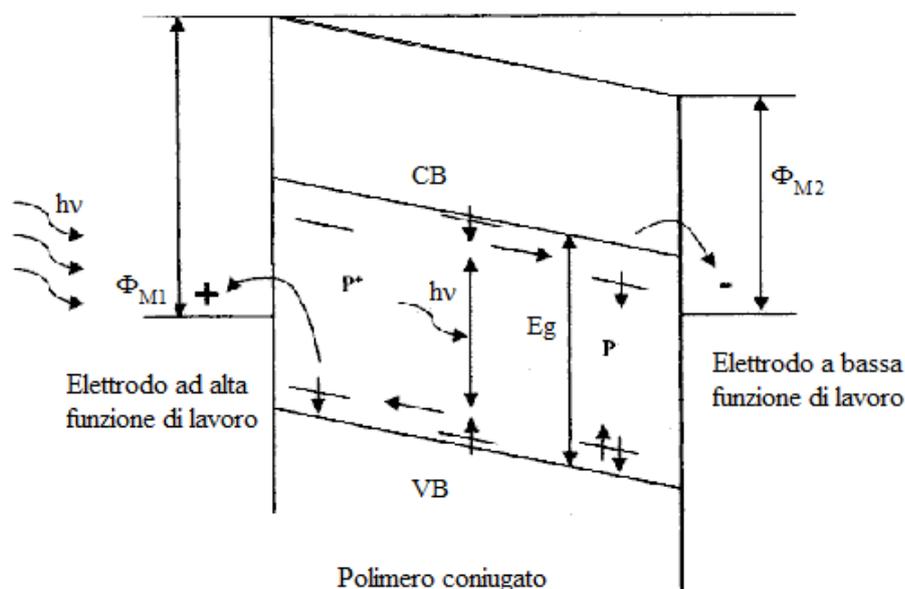


Figura 5 – Schema di una cella fotovoltaica single layer.

Nello strato di polimero, a causa della differenza fra le funzioni lavoro degli elettrodi, si instaura un campo elettrico, il quale promuove la dissociazione degli eccitoni ed il trasporto dei portatori di carica verso l'elettrodo opposto, creando così una corrente.

Quando gli elettrodi sono ITO ed alluminio, come in molti altri casi, questa differenza di potenziale, e conseguentemente il campo elettrico, non è sufficientemente alta perché si verifichi un'efficiente dissociazione degli eccitoni all'interno del polimero. Tali celle sono fortemente influenzate dalla concentrazione di portatori liberi di carica del polimero e presentano basse efficienze di conversione energetica (attorno allo 0,1 %). Per questi motivi sono impiegate solo per studi specifici sulle proprietà dei materiali.

1.3.2 Celle bilayer (Celle a doppio strato)

Le celle *bilayer* vedono la presenza di due strati contigui di materiale organico, uno elettron-accettore ed uno elettron-donatore, posti tra i due elettrodi. I materiali utilizzati possono essere polimeri coniugati, macromolecole organiche, pigmenti o coloranti.

In tali celle la dissociazione degli eccitoni è più efficiente perché i materiali elettron-accettori ed elettron-donatori possono essere scelti in modo tale che l'elettron-accettore

abbia orbitali a più bassa energia (Figura 6). L'idea è quella di utilizzare due materiali con affinità elettroniche e potenziali di ionizzazione diversi, in modo che all'interfaccia si abbia una differenza di potenziale elevata che favorisca la dissociazione degli eccitoni. L'elettrone verrà accettato dal materiale con più alta affinità elettronica mentre la lacuna dal materiale con potenziale di ionizzazione più basso, a condizione che la differenza di energia potenziale sia maggiore dell'energia di legame dell'eccitone (ovvero che vinca l'attrazione elettrostatica elettrone-lacuna).

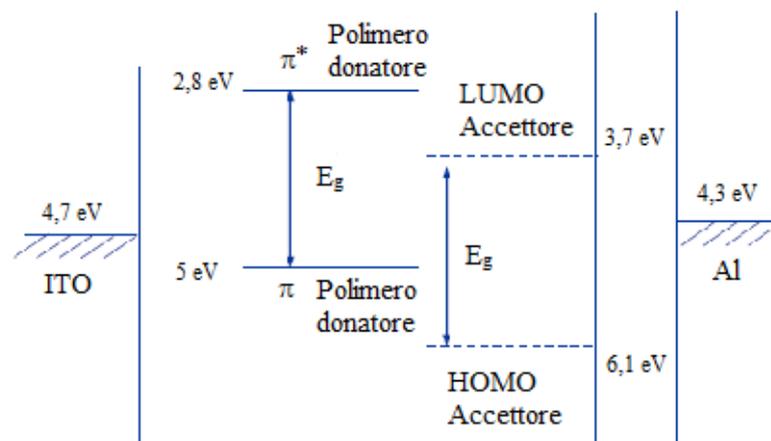


Figura 6 – Schema di un esempio di cella con MEH-PPV (poli[2-metossi-5-(2-etilesilossi)-p-fenilenevinilene] come elettrone-donatore e fullerene come elettrone-accettore, in cui sono mostrati i livelli di energia delle molecole.

Principalmente l'utilizzo delle celle bilayer offre il beneficio del trasporto di cariche in strati separati e quindi diminuisce la probabilità di ricombinazione di lacune ed elettroni prima di giungere agli elettrodi. In questi dispositivi l'eccitone si deve formare ad una distanza dall'interfaccia inferiore alla lunghezza di diffusione, altrimenti esso non la raggiungerà e decadrà, producendo calore o luminescenza, come ricordato precedentemente.

Un altro vantaggio di queste celle consiste nel fatto che utilizzando due diversi semiconduttori, i *band gap* possono essere regolati per conformarsi meglio allo spettro solare. Già nel 1986 l'equipe di Tang raggiunse efficienze dell'1% con questo tipo di dispositivo, utilizzando rame-ftalocianina (CuPc) in pigmento ed un derivato del perilene [9].

Successivamente Petrisch et al. svilupparono lo stesso tipo di cella utilizzando però derivati solubili di questi due materiali [10]. Peumans e Forrest hanno poi ottenuto efficienze del 3,6% con dispositivi CuPc|C₆₀ [11].

Il limite di tali celle consiste nel fatto che la lunghezza dello strato di diffusione degli eccitoni nei materiali organici (circa 10 nm) è minore dello strato di assorbimento dei fotoni (dell'ordine di 100 nm) nel film; l'estensione dell'interfaccia tra donatore ed accettore è molto limitata anche in questo caso, e solo gli eccitoni vicini alla zona di impoverimento possono raggiungerla e dissociarsi.

1.3.4 Bulk heterojunction (Celle ibride donatore/accettore)

Un impulso allo sviluppo delle celle fotovoltaiche organiche si ebbe nel 1990 con l'introduzione dei dispositivi *bulk heterojunction* (dispositivi ibridi donatore-accettore, detti anche ad eterogiunzione ibrida o bulk) a cui appartengono quelle preparate in questo lavoro di tesi.

Tali celle sono state ideate come ulteriore miglioramento delle celle solari bilayer, in termini di un più efficiente assorbimento luminoso. L'idea è quella di creare una miscela tra i materiali semiconduttori, donatore ed accettore, nello strato foto-attivo per incrementare l'area dell'interfaccia tra le due fasi (Figura 7).

Il dispositivo ottenuto, a differenza dei precedenti, in cui la diffusione degli eccitoni limita fortemente la generazione di portatori di carica libera, è caratterizzato da un assorbimento lungo tutto lo strato attivo, il che consente di generare portatori di carica liberi in numero maggiore.

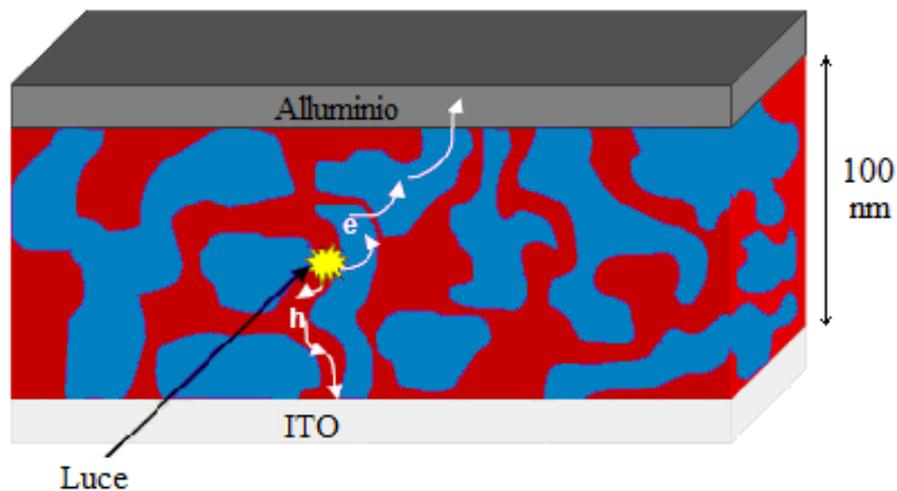


Figura 7 – Schema di una cella bulk heterojunction.

Se lo spessore dello strato foto-attivo è dello stesso ordine di grandezza della lunghezza di diffusione dell'eccitone (10 nm), la probabilità che in prossimità di ogni eccitone generato vi sia l'interfaccia con un accettore, dove può avvenire la dissociazione in cariche libere, è alta; quindi il processo di decadimento dell'eccitone risulta drasticamente ridotto [12].

In questo modo la generazione di carica avviene in tutto il film foto-attivo; considerando che l'interfaccia in cui avviene la separazione tra elettroni e lacune è dispersa nel bulk, idealmente tutti gli eccitoni prodotti riusciranno a diffondere fino all'interfaccia e verranno dissociati.

Gli elettroni si muovono passando attraverso domini contigui del materiale accettore, in direzione del fotocatodo della cella, tramite un meccanismo detto di *hopping*. Le cariche positive (lacune) si muovono, verso il fotoanodo, attraverso le catene principali del polimero donatore.

I domini del donatore e dell'accettore devono formare una rete continua e compenetrata, dall'interfaccia agli elettrodi, perché la conversione fotone-elettrone sia efficiente; ai fini di tale caratteristica, la realizzazione di questo tipo di celle è particolarmente sensibile alla morfologia della blend a livello di scala nanometrica [13].

Questo tipo di dispositivi può essere classificato in base ai materiali utilizzati come segue:

- Polimero – polimero (le efficienze si attestano intorno all'1,8%);
- Polimero - nanoparticelle ibride (efficienze intorno al 2,6%);
- Polimero – nanotubi di carbonio (efficienze intorno allo 0,2%);
- Copolimeri a blocchi (efficienze intorno allo 0,3%);
- Polimero – fullerene (efficienze intorno al 5,4%).

Il trasferimento foto-indotto dell'elettrone da un polimero coniugato (come donatore) ad un fullerene o ad un suo derivato (come accettore) sono stati osservati nel 1992 e da allora le blend composte da tali materiali sono stata ampiamente studiate per la messa a punto di celle *bulk heterojuncion* [14].

Sono stati individuati i parametri che maggiormente influenzano la morfologia su scala nanometrica della blend:

- il rapporto molare tra polimero e fullerene nella composizione della miscela;
- la concentrazione dei componenti in soluzione;
- il trattamento termico;
- la struttura chimica dei materiali.

Per quanto riguarda la concentrazione dei due componenti, nei film contenenti una percentuale maggiore di accettore sono visibili dei nanoclusters che aumentano di dimensione al crescere della sua concentrazione.

La diffusione per azione del trattamento termico dell'accettore diminuisce le forze repulsive tra polimero e fullerene, favorendo la formazione di domini cristallini. Quest'ultima consente di aumentare la mobilità dei portatori di carica e migliorare l'assorbimento della radiazione luminosa [15].

Nelle celle realizzate in questo lavoro, la blend è composta da politiofene prodotto a partire da diversi monomeri tiofenici funzionalizzati, come materiale donatore, e da fullerene o da un suo derivato (PCBM) come accettore.

1.4 MECCANISMO DI FUNZIONAMENTO DELLE CELLE BULK HETEROJUNCTION

Verranno ora illustrate in dettaglio le fasi che caratterizzano il funzionamento dei dispositivi fotovoltaici di tipo bulk heterojunction.

1.4.1 Formazione degli eccitoni

Quando un fotone giunge su di un materiale, può essere disperso od assorbito. Perché si verifichi il secondo caso, il fotone deve possedere una certa energia minima sulla base della relazione (2) in cui h è la costante di Plank, λ è la lunghezza d'onda, ν è la frequenza e c è la velocità della luce.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad (2)$$

Non tutti i fotoni incidenti possiedono energia sufficiente per rompere il legame tra elettrone e nucleo. Quando l'energia è sufficiente, un elettrone può essere eccitato ad un livello di energia più alto: in un semiconduttore, quando un fotone incidente ha energia maggiore del gap tra HOMO e LUMO, un elettrone della banda di valenza può essere promosso alla banda di conduzione, lasciando una lacuna nella banda di valenza.

Per raggiungere alte efficienze, lo strato attivo delle celle deve catturare un'ampia frazione della luce solare. A causa dell'alto coefficiente di assorbimento (10^5 cm^{-1}) dei polimeri coniugati, è sufficiente realizzare un film molto sottile di polimero, dell'ordine di un centinaio di nm, per assorbire la luce.

Le bande di assorbimento dei polimeri conduttori sono piuttosto strette rispetto a quelle dei semiconduttori inorganici, e questo costituisce uno dei motivi per cui le prestazioni delle celle basate sui polimeri sono scarse, rispetto a quelle delle celle solari inorganiche.

In una cella solare organica, è assorbita solo una piccola regione dello spettro solare (Paragrafo 1.1). Il gap della maggior parte dei polimeri impiegati nelle blend è intorno a 1,8-1,9 eV, quindi il maggior assorbimento si verifica nella regione dell'UV; per questa ragione le ricerche si stanno indirizzando verso materiali che estendano la banda di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori (ad esempio i copolimeri con le porfirine).

1.4.2 Diffusione degli eccitoni nei polimeri coniugati

L'eccitone formatosi è una specie neutra (a causa del legame ancora presente tra i due portatori di carica opposta, molto vicini tra loro) che diffonde secondo direzioni casuali (non influenzate dalla presenza di un campo elettrico) all'interno della blend. Questa diffusione è tipicamente descritta come un processo di trasferimento energetico, intra- o intermolecolare, che abbassa l'energia dell'eccitone, fino a portarlo ad uno stato di minima energia [16].

Nelle celle solari viene impiegato un efficiente elettrone-accettore per dissociare il forte legame degli eccitoni e formare così trasportatori di carica liberi. La lunghezza di diffusione in un polimero coniugato è tipicamente inferiore rispetto alla lunghezza di assorbimento del fotone quindi l'efficienza di una cella bilayer è limitata dal numero di fotoni che possono essere assorbiti entro la zona di diffusione all'interfaccia polimero/elettrone-accettore. Come già detto, il problema viene minimizzato utilizzando le celle *bulk heterojunction*, creando una miscela del polimero con un elettrone-accettore solubile.

Tale network permette un miglioramento dell'assorbimento dei fotoni consentendo di aumentare lo spessore della blend, e, quindi, dello strato attivo, mantenendo contemporaneamente una efficiente dissociazione degli eccitoni.

1.4.3 Dissociazione dei trasportatori di carica all'interfaccia accettore/donatore

I polimeri sono caratterizzati da basse costanti dielettriche, il che rende difficile la dissociazione degli eccitoni. Infatti per un elettrone ed una lacuna, generati per via fotoelettrica all'interfaccia donatore/accettore, l'energia dell'interazione elettrostatica può essere molto elevata. Gli eccitoni possono dissociarsi se entrano in contatto con il campo elettrico entro il loro range di diffusione. Il campo elettrico è generato all'interfaccia donatore/accettore, quindi nel caso delle celle *bulk heterojunction*, in cui questi sono combinati insieme, gli eccitoni hanno maggiori possibilità di diffondere nel campo e dissociarsi.

La miscelazione dei polimeri coniugati con accettori di elettroni, come i fullereni, è un modo molto efficiente di dissociare gli eccitoni per formare portatori di carica liberi. Il

trasferimento di carica foto-indotto, in tali miscele, avviene in una finestra temporale di 45 fs, per cui è un processo molto più veloce di qualsiasi altro tipo di rilassamento (l'ordine di grandezza dei tempi in cui decorre la fotoluminescenza è intorno al nanosecondo).

1.4.4 *Trasporto di carica nelle blend composte da polimeri e PCBM*

Dopo il trasferimento foto-indotto dell'elettrone all'interfaccia donatore/accettore e successiva dissociazione, gli elettroni sono localizzati nella fase del PCBM, che è un derivato estereo del fullerene, comunemente impiegato per la sua buona solubilità nei solventi organici, mentre le lacune rimangono sulle catene del polimero conduttore.

La struttura delle celle bulk heterojunction rende efficiente la separazione di carica ma non favorisce la mobilità delle cariche verso gli elettrodi, diversamente da quanto accade nelle celle bilayer.

I portatori di carica necessitano di una forza elettromotrice per raggiungere gli elettrodi: questa è fornita dalla differenza tra HOMO del donatore e LUMO dell'accettore [17]. La diffusione degli elettroni verso il catodo e delle lacune verso l'anodo della cella fotovoltaica viene favorita da un campo elettrostatico generato all'interno della cella, utilizzando due materiali conduttori con diversa funzione lavoro. Tali materiali sono costituiti da ITO, il cui elevato *band gap* (4,7 eV) è vicino al livello degli HOMO della maggior parte dei polimeri coniugati, e da alluminio, la cui funzione lavoro (4,3 eV) è vicino al LUMO dell'accettore. La funzione lavoro è l'energia minima che occorre fornire per estrarre un elettrone da un metallo. Nel caso della fotoeccitazione, l'energia viene trasmessa da un fotone che colpisce l'elettrone e se questa energia è sufficiente, esso può uscire dal materiale.

Il campo elettrico interno della cella determina la tensione massima a circuito aperto e contribuisce alla deriva campo-indotta dei portatori di carica.

1.5 PARAMETRI E CARATTERISTICHE DELLE CELLE

1.5.1 Test di funzionamento delle celle e curve caratteristiche

La cella fotovoltaica al buio si comporta come un diodo, permettendo solo il passaggio diretto della corrente.

Esponendola alla radiazione solare, la cella si comporta come un generatore di corrente il cui funzionamento può essere descritto per mezzo della caratteristica curva tensione-corrente mostrata in Figura 8.

Quando la cella viene illuminata, la giunzione diviene una sorgente di coppie elettrone-lacuna, pertanto assume un comportamento analogo a quello di un diodo connesso in parallelo ad un generatore di corrente.

Graficamente la curva caratteristica tensione-corrente di un cella illuminata risulta equivalente a quella di un diodo, traslata verticalmente verso il basso di una quantità pari alla corrente fotogenerata, che è proporzionale all'intensità luminosa.

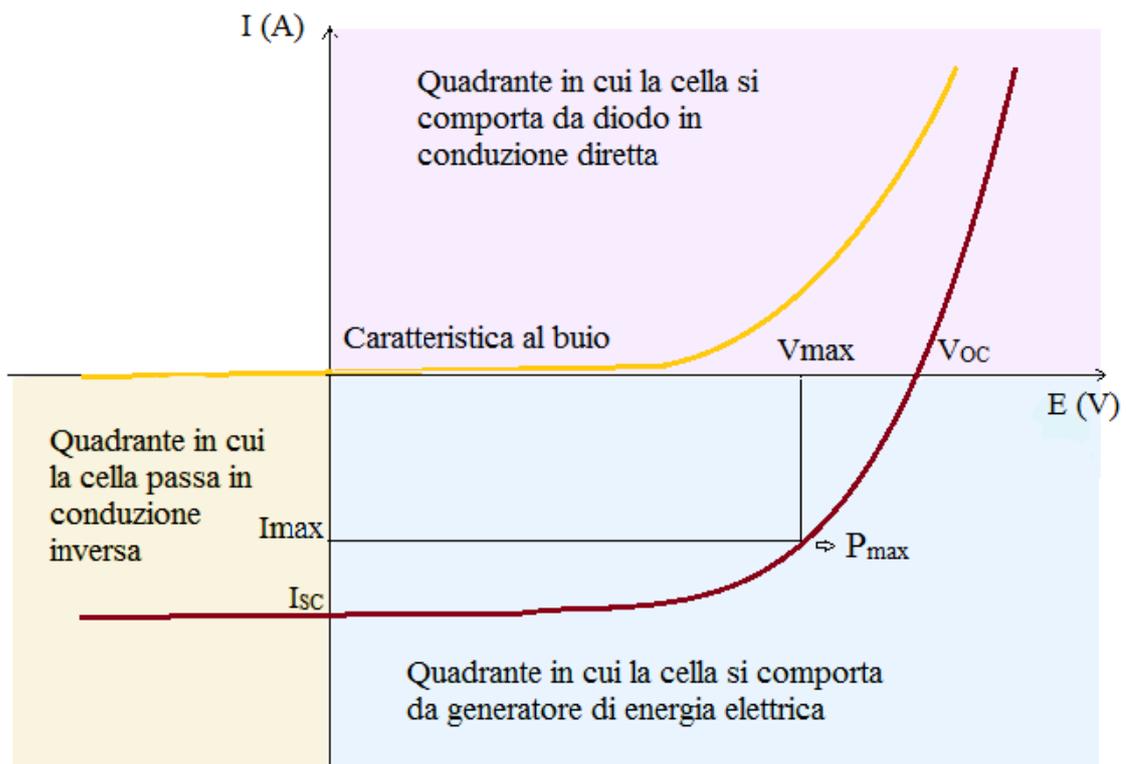


Figura 8 – Curve caratteristiche corrente-tensione di una cella solare al buio (curva gialla) ed alla luce (curva rossa).

Cap. 1 - Introduzione

Se alla cella fotovoltaica non è applicato nessun carico e non vi è nessun collegamento di cortocircuito tra i contatti metallici, il processo fotovoltaico produrrà ai suoi estremi una differenza di potenziale massima di circuito aperto, espressa in Volt e denominata V_{OC} , per cui la corrente è nulla. La V_{OC} è un parametro macroscopico caratteristico della cella, correlato al gap tra LUMO dell'elettron-accettore ed HOMO dell'elettron-donatore. La tensione tende a diminuire aumentando la temperatura, poiché dipende dalla posizione dei livelli di Fermi nelle due parti della giunzione. Aumentando la temperatura il livello di Fermi tende a portarsi al centro del *band gap*, riducendo quindi il disallineamento dei livelli.

In condizione di cortocircuito invece, tra i due poli della cella, si misura una corrente massima denominata I_{SC} (corrente di cortocircuito) con una tensione nulla agli estremi, che dipende essenzialmente dall'intensità della luce che arriva alla cella. La corrente di cortocircuito (espressa in Ampere), dal punto di vista del meccanismo, rappresenta la carica trasportata, che dipende dall'efficienza della generazione e della separazione degli eccitoni.

Oltre a questo parametro si può definire la densità di corrente J_{SC} (espressa in A/cm^2), ovvero la corrente generata rispetto alla superficie della cella.

Quando è presente un carico esterno, la corrente I_{SC} diminuisce di una quantità pari alla corrente di buio (*dark current*) della cella e di direzione opposta a quella generata dal processo fotovoltaico, perché con un carico esterno la cella diventa un diodo al quale viene applicata una tensione.

Solitamente per convenzione la fotocorrente è considerata positiva, quindi la corrente totale all'interno della cella è data dalla somma algebrica fra la corrente di cortocircuito (I_{SC}) e la corrente di buio (I_{dark}):

$$I(A) = I_{SC} - I_{dark}(V) \quad (3)$$

In generale la I_{SC} di una cella fotovoltaica è funzione di tre variabili fondamentali: intensità della radiazione solare, temperatura e area della cella.

In particolare è direttamente proporzionale all'intensità della radiazione alla quale viene esposto il dispositivo.

La temperatura non ha un effetto significativo sul valore della corrente di cortocircuito; al contrario, esiste una relazione di proporzionalità tra questa e la tensione di circuito aperto, secondo cui la tensione diminuisce al crescere della temperatura.

L'area della cella non ha alcun effetto sul valore della tensione, viceversa esiste una diretta proporzionalità tra questa e la corrente disponibile.

La potenza di una cella fotovoltaica varia al variare della temperatura e della radiazione solare, quindi, per consentire confronti, sono state definite delle condizioni standard di riferimento, che originano il cosiddetto watt di picco, relativo alla potenza fornita dalla cella alla temperatura di 25°C, esposta alla radiazione di 1000 W/m² in condizioni di AM 1,5.

1.5.2 Ulteriori parametri delle celle

Oltre ai parametri già descritti (V_{OC} , I_{SC} , I_{dark}) è necessario considerarne alcuni altri per poter valutare le prestazioni e l'efficienza di conversione delle celle solari.

Se fossimo in presenza di un sistema completamente ideale, potremmo immaginare la giunzione come un circuito aperto per tensioni sul carico minori della tensione V_{OC} . Al raggiungimento di tale tensione, avremmo un cortocircuito e la corrente fluirebbe tutta sulla giunzione. Per misurare il discostarsi dall'idealità si introduce il Fill Factor (fattore di riempimento). Questo parametro è definito come il rapporto tra la massima potenza ottenibile dal sistema e la potenza che si otterrebbe con un profilo perfettamente rettangolare (vedi Figura 8) ed è solitamente espresso in percentuale:

$$FF = ((V_{max} \cdot I_{max})) / ((V_{OC} \cdot I_{SC})) \quad (4)$$

dove I_{max} corrisponde alla corrente prodotta dalla cella mentre V_{max} alla tensione fornita dalla cella in corrispondenza alla potenza massima o potenza di picco della cella (P_{max}).

Il Fill Factor descrive in pratica la frazione di energia dissipata sotto forma di calore per effetto Joule, che è determinata principalmente dalla resistenza superficiale.

La curva corrente-tensione mostra tutti i punti di lavoro possibili della cella, fissate le condizioni di temperatura e intensità luminosa. La potenza è facilmente calcolabile misurando la tensione e la corrente del punto di lavoro (equazione 5).

$$P_{\max} = I_{\max} \cdot V_{\max} \quad (5)$$

L'area del rettangolo sottesa dalla curva registrata in condizioni di esposizione luminosa della cella, con vertici in $(0, 0)$, $(V_{\max}, 0)$, (V_{\max}, I_{\max}) , $(0, I_{\max})$ è la potenza erogata dal sistema (Figura 8).

Il parametro che definisce le prestazioni della cella è l'efficienza di conversione della potenza, che si calcola tramite la formula (6). Tale parametro è definito come la percentuale di potenza della luce incidente convertita dalla cella ed erogata da essa, quando viene collegata ad un circuito elettrico.

$$\eta = (V_{\max} \cdot I_{\max})/P_i = FF \cdot Voc \cdot I_{sc}/P_i \quad (6)$$

dove P_i è la potenza della luce incidente (flusso incidente di fotoni) espressa in $W \cdot cm^{-2}$. Come già spiegato, le condizioni standard scelte corrispondono a AM 1,5, per cui P_i vale $1000 W \cdot m^{-2}$.

1.5.3 Circuito equivalente delle celle

Da punto di vista elettrico la cella fotovoltaica si può schematizzare come un generatore di corrente in parallelo ad un diodo resistivo.

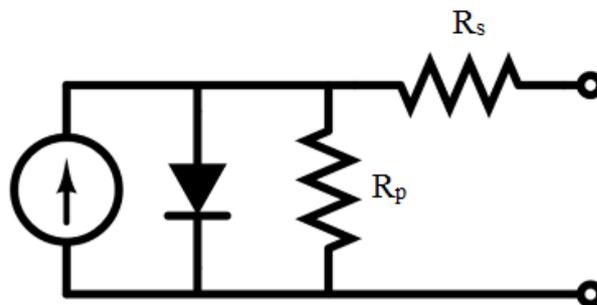


Figura 9 – Schema del circuito equivalente di una cella solare

La potenza è dissipata attraverso la resistenza dei contatti e le correnti di fuga attorno al dispositivo. Questi effetti sono equivalenti a due resistenze, una in serie (R_s) ed una in parallelo (R_p). R_s è la resistenza parassita della cella (opposta al passaggio di corrente) e comprende la resistenza dei due strati di materiale che costituiscono la cella e la resistenza ohmica dei contatti stessi. La resistenza R_p rappresenta le perdite dovute alle correnti di dispersione che si verificano all'interno della cella.

Queste due resistenze interferiscono con il Fill Factor, riducendolo, quindi per ottenere una cella efficiente è importante cercare di ottenere valori di R_s bassi e valori di R_p elevati.

1.6 POLIMERI CONDUTTORI

I polimeri conduttori costituiscono interessanti materiali che combinano le caratteristiche meccaniche delle plastiche con le proprietà elettriche tipiche dei metalli, hanno basso costo e struttura facilmente modificabile dal punto di vista chimico. Questa classe di materiali è stata scoperta nel 1971 da Heideki Shirakawa che in seguito, nel 1977, dimostrò, insieme ad Alan MacDiarmid ed Alan Heeger, che i polimeri coniugati possono essere resi elettricamente conduttori mediante un appropriato drogaggio [18]. La scoperta ed il successivo sviluppo di polimeri conduttori venne riconosciuta a questi scienziati nel 2000 con l'attribuzione del Premio Nobel per la Chimica.

I polimeri conduttori sono materiali funzionali che, a partire dalla loro scoperta, hanno trovato crescente interesse applicativo nella realizzazione di batterie ricaricabili, OLED, sensori, transistor e vengono impiegati anche nei settori dell'elettrocatalisi, della bioelettrochimica e nella realizzazione di celle fotovoltaiche.

1.6.1 Coniugazione e proprietà

I polimeri conduttori sono caratterizzati dalla presenza di una serie di doppi legami coniugati tra atomi di carbonio della catena, intercalati da legami semplici. Con tale struttura si raggiungono valori elevati di conducibilità elettronica, grazie al fatto che il

sistema coniugato consente la delocalizzazione degli elettroni π , che sono quindi in grado di muoversi facilmente lungo la catena polimerica. Il meccanismo descritto consiste in un trasporto di cariche intracatena; in presenza di un forte impaccamento tra le macromolecole, sono possibili anche fenomeni di trasporto intercatena, detti hopping.

La coniugazione dei legami permette la formazione di bande di valenza, costituite dagli orbitali π (di legame), e di conduzione, costituite dagli orbitali π^* (di antilegame), separate da un *energy gap* (E_g). All'aumentare del numero di doppi legami coniugati, diminuisce la separazione tra la banda di valenza e quella di conduzione e gli elettroni π possono essere promossi dallo stato neutro allo stato eccitato e possono quindi popolare la banda di conduzione. La promozione degli elettroni può avvenire per eccitazione termica, fotoeccitazione o drogaggio.

La struttura polimerica può essere ossidata o in alcuni casi ridotta. Tale processo produce centri di carica che sono responsabili della conduttività elettrica del materiale e delle proprietà peculiari dei polimeri conduttori.

1.6.2 Drogaggio dei polimeri conduttori

Il polimero neutro non è conduttivo, dato che tutti gli orbitali di legame π sono occupati e gli orbitali di antilegame π^* vuoti sono ad un livello più elevato.

In pratica la situazione è simile a quella di un semiconduttore, con la banda di valenza piena ed il *band gap* elevato.

I polimeri conduttori che possono subire processi di doping elettrochimico reversibile sono intrinsecamente elettrocromici, per effetto delle modificazioni nello spettro di assorbimento indotte dal drogaggio. Il processo di drogaggio in un semiconduttore organico è di natura completamente differente rispetto a quello di un semiconduttore inorganico. In questo caso infatti il drogaggio è a tutti gli effetti un processo redox che non comporta, diversamente da quanto accade nei semiconduttori inorganici, l'introduzione di atomi di natura chimica differente rispetto a quelli del semiconduttore nel reticolo cristallino di partenza. Questo è il motivo per cui il processo di drogaggio in un semiconduttore organico è reversibile.

Il drogaggio viene solitamente effettuato tramite rimozione di elettroni del sistema π (drogaggio *p*) mentre la riduzione dei polimeri conduttori (drogaggio *n*) è meno comune

ed alcuni studi hanno dimostrato che questo secondo tipo di drogaggio risulta meno efficiente.

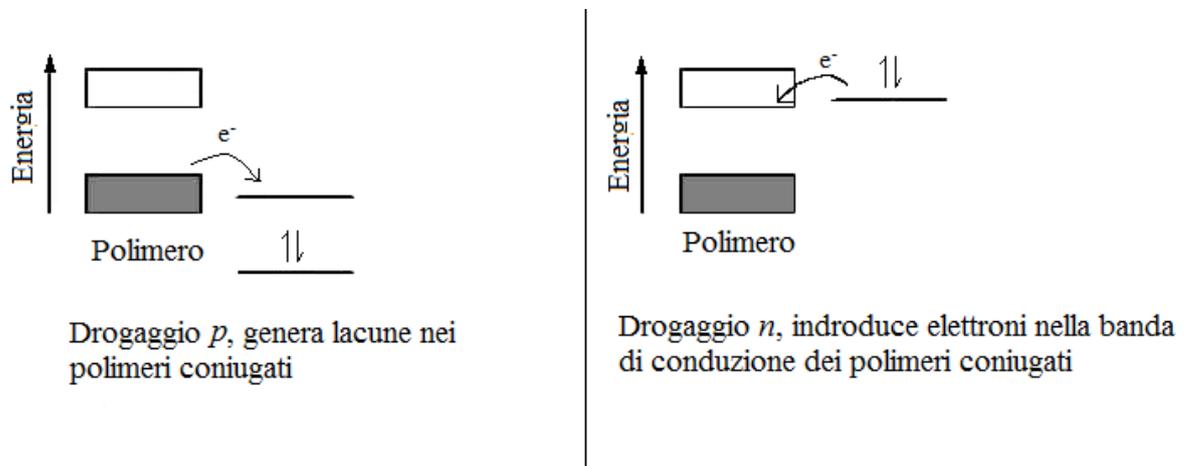


Figura 10 – Schema della struttura elettronica di un polimero drogato p (a sinistra) e drogato n (a destra).

Se si ossida il polimero (per via elettrochimica o con un ossidante aggiunto appositamente) si ha la formazione di un radicalcations per ogni doppio legame che viene ossidato, detto polarone.

Il polarone è delocalizzato lungo un frammento del polimero e l'ossidazione da cui ha origine è accompagnata da un rilassamento della struttura geometrica della catena coniugata aromatica. Nel processo di formazione del polarone, la banda di valenza rimane piena e la banda di conduzione vuota e non si ha la comparsa del carattere metallico, in quanto il livello parzialmente occupato è localizzato nel *band gap*. La formazione di polaroni rende il polimero carico, per cui, nel caso del drogaggio p, è necessario l'ingresso di anioni per controbilanciare le cariche positive.

La rimozione di elettroni dalla banda di valenza crea dunque livelli polaronici semipieni all'interno del gap proibito che danno origine a nuovi assorbimenti elettronici a più basse energie cioè a lunghezze d'onda più elevate.

Se il polimero viene ulteriormente ossidato, si possono avere due situazioni: l'elettrone è rimosso dalla catena polimerica generando un secondo stato polaronico oppure è rimosso dal polarone stesso con la formazione di un bipolarone, che è definito come un dications, associato ad una forte distorsione del reticolo.

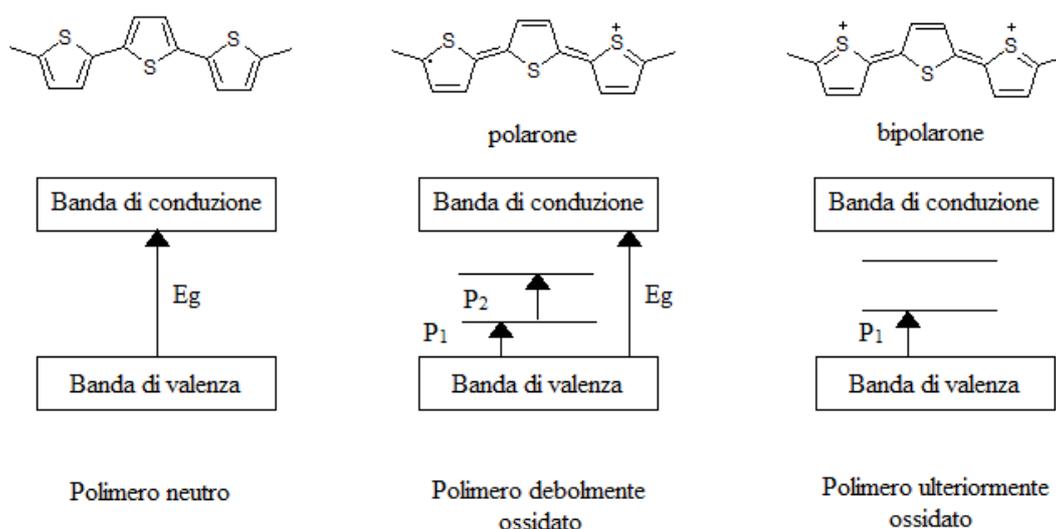


Figura 11 – Il drogaggio del politiofene porta alla formazione dei bipolaroni.

In questi casi si osserva la formazione di un bipolarone, perché è favorita rispetto alla formazione di due polaroni, in quanto il guadagno energetico risultante dalla interazione tra due cariche con il reticolo è maggiore della repulsione elettrostatica tra le cariche dello stesso segno.

Nel bipolarone le cariche positive sono meno mobili, per cui si ha la formazione di una banda di polaroni, con orbitali vuoti disponibili per la mobilità degli elettroni. I bipolaroni si muovono attraverso la catena polimerica e sono responsabili della conducibilità del polimero.

Poiché i livelli elettronici da essi originati all'interno del gap proibito non sono occupati, le transizioni permesse sono solo quelle dal vertice della banda di valenza ai livelli bipolaronici e, solitamente, queste sono ancora meno energetiche di quelle generate dai polaroni.

Diversi monomeri possiedono differenti livelli di HOMO e LUMO da cui derivano diversi *band gap* e proprietà ottiche del polimero. Inoltre, la posizione relativa dei livelli energetici HOMO e LUMO, e quindi le proprietà ottiche, possono essere controllate mediante opportune modifiche strutturali, ottenendo un'efficiente modulazione del colore del polimero sia nella forma neutra sia in quella drogata.

1.6.3 Il politiofene

Il politiofene presenta caratteristiche uniche di stabilità all'aria ed all'umidità, facilità di funzionalizzazione e reversibilità dei processi redox in cui è coinvolto, oltre ad elevata conducibilità ($10\text{-}100\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Il sistema π esteso del politiofene e dei suoi derivati è responsabile delle loro proprietà ottiche. La coniugazione porta ad una sovrapposizione degli orbitali π degli anelli aromatici, che richiede che gli anelli tiofenici siano complanari.

Il numero di anelli complanari determina la lunghezza della coniugazione: più è lunga la coniugazione, più è bassa la separazione tra livelli energetici adiacenti e maggiore è la lunghezza d'onda di assorbimento.

Il disallineamento degli anelli, che riduce la lunghezza della coniugazione, può essere dovuto a diversi fattori come il solvente, la temperatura, l'applicazione di un campo elettrico e la presenza di ioni.

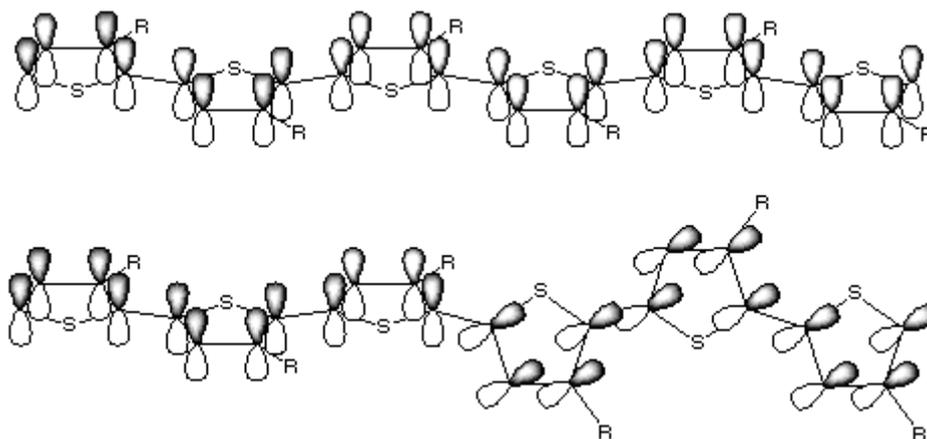


Figura 12 - Orbitali coniugati π di catene politiofeniche complanari (in alto) e disallineate (in basso).

Come effetto si ha la riduzione della lunghezza di coniugazione e l'aumento della separazione tra i livelli, che determina la diminuzione della lunghezza d'onda di assorbimento.

Questa classe di materiali possiede gap di banda intermedi che consentono alla transizione interbanda di cadere all'interno della regione spettrale del visibile. Per questo motivo i politiofeni mostrano elettrocromismo, ossia presentano un aspetto colorato nello

stato neutro, mentre quando viene applicato un potenziale di ossidazione, il massimo della banda di assorbimento si sposta nel NIR.

1.6.4 I politiofeni funzionalizzati

Un metodo adottato per ottenere un derivato politiofenico a basso *band gap* è quello di impedire vie di polimerizzazione alternative, bloccando le posizioni 3 e 4 dell'anello tiofenico, creando così monomeri eteroaromatici ad anelli fusi. Uno dei primi, ed in seguito più sviluppati, esempi ottenuti da questa strategia è il poli(3,4-etilendioossitiofene) (PEDOT).

Il politiofene è piuttosto insolubile nei comuni solventi organici mentre la presenza di catene alchiliche in posizione 3 dell'eterociclo aumenta la solubilità in modo considerevole. La polimerizzazione di questi sistemi monosostituiti genera polimeri derivanti dall'accoppiamento testa-coda, coda-coda e testa-testa. Il polimero regioregolare testa-coda, maggiormente cristallino, è quello dotato di più alta conduttività ma anche di minore solubilità.

Il politiofene ed i suoi derivati possono essere sintetizzati per via elettrochimica attraverso un processo di ossidazione anodica che porta ad un politiofene drogato. La polimerizzazione per via elettrochimica può essere condotta a potenziale costante o mediante voltammetria ciclica, con scansione del potenziale dal valore corrispondente allo stato neutro del polimero fino ad un valore a cui inizia l'ossidazione del monomero. Durante la sintesi elettrochimica dei politiofeni, il controione in soluzione diffonde all'interno del polimero, quando questo si trova nella sua forma ossidata, garantendo l'elettroneutralità.

I politiofeni drogati presentano alta conducibilità ed elevata stabilità termica, oltre ad una buona solubilità, per questo rappresentano una classe di composti molto studiata.

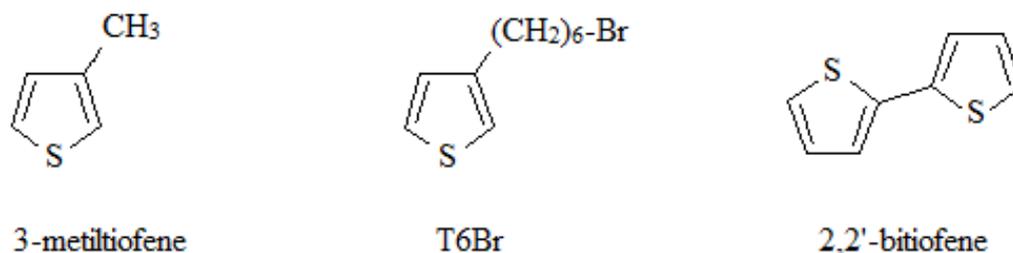


Figura 13 – Monomeri utilizzati per realizzare lo strato foto-attivo. Da sinistra: 3-metiltiofene, 3-(6-bromoesil)tiofene (T6Br) e 2,2'-bitiofene.

In questo lavoro è stato oggetto di studio anche il PEDOT, impiegato per realizzare il primo strato di film semiconduttore dei dispositivi.

1.6.4.1 Il poli(3,4-etilendiossiofene) (PEDOT)

Tra i polimeri conduttori sviluppati negli ultimi anni, il poli(3,4-etilenediossiofene) (PEDOT) si distingue per il suo *band gap* a bassa energia (1,6-1,7 eV), inferiore a quello di ogni altro politiofene alchil-sostituito [19], che lo rende adatto per applicazioni elettroottiche.

Altre interessanti proprietà sono le elevate conducibilità (circa 300 S·cm⁻¹) e stabilità dei film polimerici allo stato ossidato.

Il PEDOT è un polimero elettrocromico in quanto mostra uno stato neutro con elevato assorbimento nella regione del visibile che gli attribuisce un'intensa colorazione blu e uno stato ossidato altamente trasmissivo con assorbimento nel NIR.

Rispetto al politiofene non sostituito, il PEDOT offre un vantaggio: l'introduzione del sostituente etilendiossi in posizione 3 e 4 dell'anello previene il coupling α - β e β - β durante il processo di polimerizzazione e rende il polimero risultante più regioregolare.

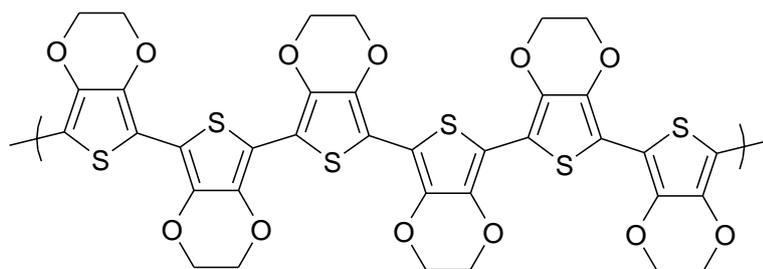


Figura 14 – Struttura del PEDOT

Inoltre la presenza dei sostituenti (gruppi alcossilici) in posizione 3,4 abbassa considerevolmente il potenziale di ossidazione del monomero e quello del polimero in accrescimento, stabilizzando inoltre la sua forma conduttiva [20]. Lo stato ossidato del PEDOT (la sua forma conduttiva) manifesta alto grado di trasmissione della luce visibile e stabilità ambientale, proprietà importanti nelle applicazioni industriali.

Il metodo della polimerizzazione per via elettrochimica permette di ottenere un film di PEDOT altamente elettroattivo, supportato su un elettrodo, impiegando una bassa concentrazione di monomero e tempi brevi di polimerizzazione.

Poiché il PEDOT è un polimero insolubile, per aumentare la solubilità si impiega una molecola solubile in acqua, l'acido poli(stirene solfonico) (PSS), come drogante che bilancia la carica durante la polimerizzazione. In questo modo si ottiene il PEDOT:PSS, un sistema elettrolitico solubile in acqua, che forma film con buone caratteristiche meccaniche, alta conducibilità (circa $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) ed ottima stabilità [21].

1.7 LE PORFIRINE

La porfirina è un composto di tipo eterociclico, costituito da quattro sub-unità di pirrolo, legate tra loro con altrettanti legami metilenici.

Queste molecole sono dotate di un sistema coniugato esteso, costituito da 22 elettroni π , di cui 18 coniugati.

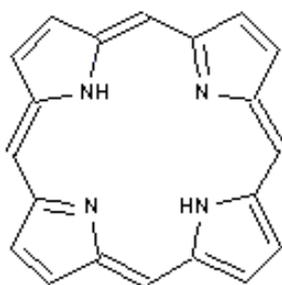


Figura 15 – Struttura della porfirina

Sono molto studiate come materiale foto-attivo per le celle solari organiche, data la loro capacità di assorbire fotoni e generare elettroni da trasferire a sistemi accettori. La

struttura porfirinica è presente peraltro in molti sistemi biologici come la vitamina B12, il gruppo eme e la molecola di clorofilla, in cui governa il processo fotoelettronico di trasferimento di energia.

Le proprietà di queste molecole possono essere modificate per via sintetica, agendo sui gruppi periferici dell'anello porfirinico per inserzione di ioni o di atomi metallici all'interno della cavità della molecola (come ad esempio Fe, Zn, Cu, Ni e Co) generando così le metallo-porfirine. Queste modifiche consentono di variare la solubilità, aumentare la stabilità e di modulare le caratteristiche elettroniche delle porfirine.

In genere le porfirine sono utilizzate come molecole donatrici, ma, possono agire sia da accettori che da donatori; inoltre sono usate come additivi negli strati attivi di sistemi complessi, perché permettono di estendere l'assorbimento spettrale, migliorando così le caratteristiche dei dispositivi foto-attivi [22,23].

In questo lavoro è stato utilizzato il 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene (T6TPP) in prove di copolimerizzazione con il 2,2'-bitiofene per realizzare lo strato foto-attivo, al fine di estendere il range di assorbimento della blend ed aumentare l'efficienza delle celle.

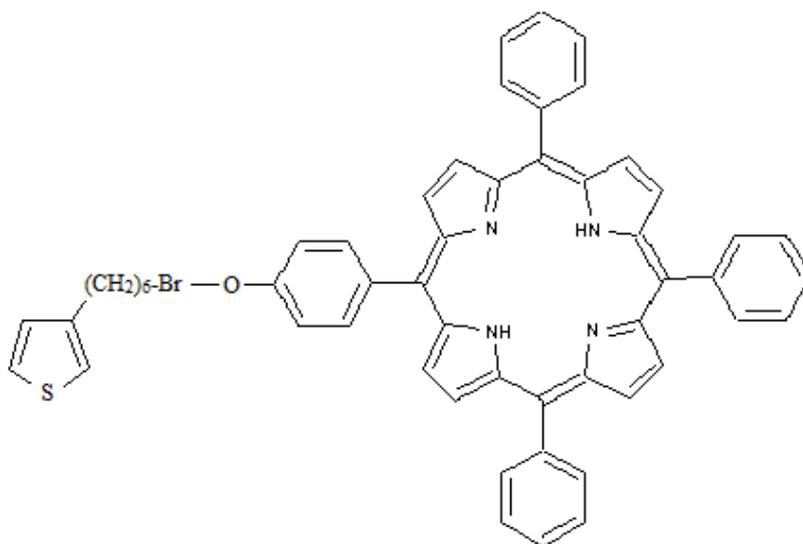


Figura 16 – Struttura del T6TPP.

1.7.1 Transizioni e spettro elettronico delle porfirine

Data l'elevata coniugazione dei legami π , tutte le porfirine e i loro derivati sono colorati per la presenza di bande dovute a transizioni elettroniche fra gli orbitali π HOMO e gli orbitali π^* LUMO del sistema. La transizione dallo stato fondamentale S_0 al primo stato eccitato di singoletto S_1 è indicata come banda Q. Questa banda, responsabile della colorazione delle porfirine, cade nella regione del rosso ed è caratterizzata da alcuni picchi di assorbimento tra 450 e 650 nm (due nelle metallo-porfirine, quattro nelle porfirine libere).

Quando uno ione metallico si lega alla porfirina, la posizione ed il numero delle bande di assorbimento dell'anello cambia. La presenza di centri metallici o di sostituenti in grado di aumentare la delocalizzazione del sistema π , ad esempio, provoca lo spostamento delle bande a lunghezze d'onda maggiori.

La transizione dallo stato fondamentale S_0 al secondo stato eccitato S_2 rappresenta la transizione principale: le porfirine mostrano una intensa banda di assorbimento nella regione del blu-violetto, detta *Soret band*, localizzata tra i 400 ed i 450 nm.

1.8 I FULLERENI

Il fullerene è una forma allotropica del carbonio, caratterizzata da una struttura altamente simmetrica, di tipo sferico o ellissoidale, con possibili formule C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} . Il C_{60} e C_{70} sono le forme più comuni, che vengono prodotte rispettivamente per il 75% ed il 24%, con il tipico metodo produttivo di scarica ad arco elettrico, a circa 5300 K, con una corrente elevata e bassa tensione, utilizzando elettrodi in grafite in atmosfera inerte a bassa pressione; il restante 1% è una miscela degli altre forme allotropiche [24]. Il C_{60} fu il primo tra questi allotropi ad essere scoperto nel 1985 da Kroto et. al [25] e nominato successivamente Buckminster fullerene in onore di Richard Buckminster Fuller, per i suoi contributi nel campo dell'architettura, legati all'invenzione della cupola geodetica, che ha una forma molto simile a quella del fullerene.

Il C_{60} è una molecola aromatica, con una struttura sferica a gabbia, composta da 12 anelli pentagonali, ognuno adiacente a 5 dei 20 anelli esagonali. Ogni carbonio è ibridizzato sp^2

ed è legato ad altri tre atomi di carbonio. Il buckminster fullerene si comporta come accettore di elettroni e reagisce rapidamente con specie ricche di elettroni (infatti è possibile ridurlo elettrochimicamente fino al trasferimento di 6 elettroni [26]) e presenta elevati valori di mobilità di carica (ca. 10^{-2} - 10^{-1} $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [27]). Come già accennato in precedenza, le miscele di polimeri conduttori e fullerene sono caratterizzate da un trasferimento elettronico molto veloce [28,29], grazie anche al fatto che la robusta struttura sferica dei fullereni non manifesta evidenti cambiamenti strutturali durante il trasferimento elettronico, per cui si verificano solo piccoli contributi di rilassamento della geometria molecolare. Lo svantaggio principale dei fullereni è la loro scarsa solubilità nei solventi organici. Wudl et al. hanno sintetizzato un derivato del fullerene, il PCBM, che è stato ampiamente usato nelle celle polimero/fullerene, grazie alla sua elevata solubilità [30].

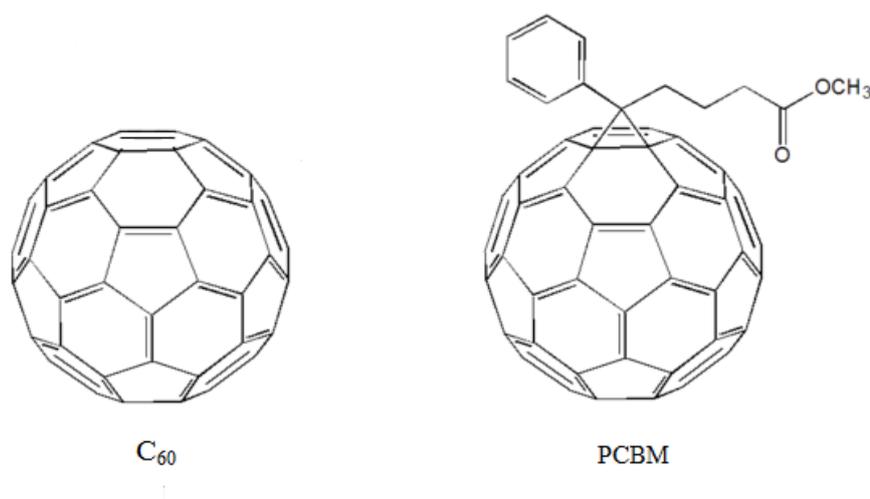


Figura 17 – Strutture molecolari del fullerene C₆₀ e del PCBM.

I solventi influenzano le transizioni elettroniche: in generale il fullerene non solvatato presenta forti assorbimenti nella regione dell'UV tra i 190 e i 410 nm (picchi tipici a ca. 266 e 331 nm) e bande più deboli tra 410 e 620 nm dovute a transizioni non permesse singoletto-singoletto.

2. MECCANISMO DELLA POLIMERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA

La polimerizzazione per via elettrochimica si ottiene applicando un opportuno potenziale alla soluzione contenente il monomero e l'elettrolita di supporto; il polimero così ottenuto non necessita di purificazione e isolamento.

Il primo step (Figura 18) prevede l'ossidazione del monomero a radicalcatione e, poiché il trasferimento elettronico avviene più velocemente della diffusione del monomero, ne consegue che in prossimità dell'elettrodo la concentrazione di radicalcationi sia elevata. Successivamente il radicalcatione può dare accoppiamento con un secondo radicalcatione o con un monomero, per produrre un diradicalcatione da cui si ottiene il dimero per perdita di due protoni e conseguente riaromatizzazione. Questo processo continua fino alla formazione di un oligomero insolubile che precipita sull'elettrodo.

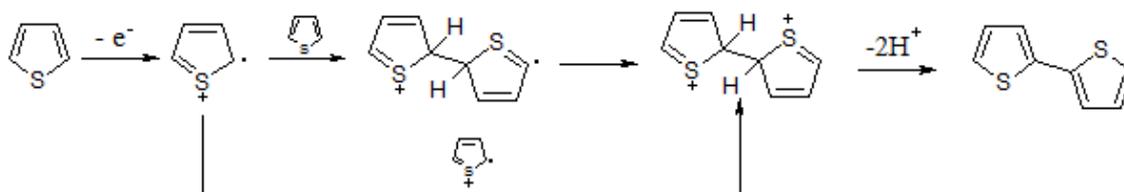


Figura 18 – Meccanismo di polimerizzazione elettrochimica del tiofene.

La deposizione delle catene sulla superficie elettrodica è seguita dalla crescita di catene laterali dipendenti dalle condizioni di polimerizzazione.

La qualità dei film politiofenici preparati per via elettrochimica è influenzata da molti fattori tra i quali il solvente, l'elettrolita di supporto, il materiale elettrodico, la presenza di acqua [31] e la concentrazione di monomero in soluzione. È necessario utilizzare solventi aprotici, anidri, scarsamente nucleofili con finestre di potenziale ampie, che consentano il raggiungimento di potenziali anodici fino a +1,4-2 V (vs. SCE), come il benzonitrile, l'acetonitrile ed il nitrobenzene.

Inoltre sono importanti parametri come il potenziale applicato e la struttura dello stesso monomero.

Il potenziale che occorre applicare per ossidare il monomero dipende dalla densità elettronica del sistema π dell'anello tiofenico: gruppi elettron-donatori abbassano il potenziale di ossidazione, mentre viceversa gruppi elettron-attrattori aumentano il potenziale di ossidazione.

Come in ogni polimerizzazione anodica, l'agente ossidante è costituito dalla superficie dell'elettrodo, polarizzato all'opportuno valore di potenziale.

Il potenziale al quale il monomero tiofenico si ossida e quindi polimerizza è più elevato del potenziale di ossidazione del polimero che si forma. Da ciò deriva che se il potenziale applicato all'elettrodo è adatto all'ossidazione del monomero, può verificarsi la sovraossidazione del polimero, con conseguente compromissione delle sue proprietà fisiche e chimiche [32]. Quando ciò accade, in condizioni potenziostatiche si ottiene una miscela di politiofene e politiofene sovraossidato.

Per superare questi limiti, si impiegano tiofeni con sostituenti alchilici oppure oligomeri come bi- o tertiofene, che consentono di abbassare il potenziale al quale effettuare la polimerizzazione, evitando così la sovraossidazione del polimero.

I politiofeni richiedono solventi organici anidri perché la presenza di acqua, anche in tracce, può comprometterne le proprietà; per questo motivo i solventi utilizzati sono stati preventivamente anidrificati e conservati a contatto con setacci molecolari.

La sintesi elettrochimica di polimeri consente di lavorare con basse concentrazioni di monomero, di ottenere catene polimeriche corte e di controllare lo spessore del film depositato sull'elettrodo. Inoltre il processo di crescita del polimero può essere caratterizzato in situ tramite tecniche elettrochimiche o spettroelettrochimiche.

2.1 TECNICHE ELETTROCHIMICHE UTILIZZATE

Di seguito verranno introdotte le tecniche elettrochimiche impiegate per la deposizione dei film polimerici nei dispositivi realizzati.

2.1.1 Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica è una tecnica voltammetrica in cui un elettrodo stazionario, immerso in soluzione, è polarizzato con una forma d'onda triangolare. In particolare, il potenziale nel tempo, $E(t)$, aumenta in modo lineare con una velocità di scansione, dE/dt variabile da alcune decine a diverse migliaia di $mV \cdot s^{-1}$, fino ad un valore a cui la scansione si inverte (da catodica, per esempio, diventa anodica) e con la stessa velocità si ritorna al valore di potenziale iniziale.

Si impiegano una cella a tre elettrodi ed una soluzione quiescente contenente la specie elettroattiva, in modo che la corrente misurata sia limitata solamente dalla diffusione (regolata dalle leggi di Fick) dell'analita dal bulk della soluzione alla superficie dell'elettrodo di lavoro [33].

La cella contiene l'elettrodo di riferimento, che presenta un valore fisso di potenziale, l'elettrodo di lavoro, su cui avvengono i fenomeni ossido riduttivi di interesse ed il contro-elettrodo, che chiude il circuito elettrochimico.

Il responso corrente-tensione, nel quale la presenza di specie elettroattive è rilevata dalla comparsa di segnali a forma di picco, definisce la natura e le proprietà dei processi redox che interessano le specie elettroattive presenti in soluzione.

Nelle polimerizzazioni elettrochimiche, eseguite tramite voltammetria ciclica, la scansione iniziale mostra l'ossidazione del monomero per formare il primo strato del film polimerico ossidato, il quale viene ridotto nella curva di ritorno, e successivamente, ossidato ad un potenziale inferiore rispetto a quello dell'ossidazione iniziale del monomero. Mano a mano che il polimero cresce, l'intensità di corrente aumenta perché è maggiore la carica scambiata per unità di tempo.

2.1.2 Cronoamperometria

In questa tecnica di tipo potenziostatico, un elettrodo lavorante viene immerso in una soluzione, solitamente quiescente, contenente un elettrolita di supporto. Al tempo zero si applica istantaneamente un potenziale, tale da far avvenire il decorso della reazione di ossidoriduzione, che viene mantenuto costantemente applicato per tutta la durata dell'esperimento.

Cap. 2 - Meccanismo della polimerizzazione elettrochimica

La corrente associata al processo decade in funzione del reciproco della radice quadrata del tempo, come descritto dalla legge di Cottrell:

$$i(t) = nFAD_0^{1/2}C^bR^{-1/2}t^{-1/2} \quad (7)$$

in cui:

n è il numero di elettroni scambiati

F è la costante di Faraday

A è l'area della superficie elettrodica

D_0 è il coefficiente di diffusione della specie attiva

C^b è la concentrazione dell'analita nel bulk della soluzione

Vi è quindi proporzionalità tra la corrente registrata e la concentrazione dell'analita nel bulk della soluzione, ma l'andamento dipende anche dal tempo durante il quale viene applicato il potenziale.

Con il passare del tempo diminuisce la concentrazione dell'analita nei pressi della superficie elettrodica, quindi esso inizia a diffondere da distanze maggiori per cui diminuisce la velocità con la quale la specie elettroattiva raggiunge l'elettrodo [34,35]. Questo processo spiega l'andamento asintotico della curva corrente-tensione.

Come tecnica per la deposizione di film polimerici, la cronoamperometria permette di ottenere film di migliore qualità rispetto alla voltammetria ciclica in quanto, operando al potenziale costante scelto, si evita di sottoporre il polimero a potenziali ai quali possono avvenire processi collaterali, come ad esempio la sovraossidazione.

3. SCOPO

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di realizzare celle solari di tipo bulk heterojunction, depositando i polimeri conduttori per via elettrochimica.

Sono state prese in considerazione tecniche elettrochimiche potenziostatiche e potenziodinamiche per depositare il PEDOT su ITO e, in seguito, la blend su ITO modificato con PEDOT.

Per realizzare la blend è stata studiata la polimerizzazione di diversi monomeri tiofenici, quali 2-2'-bitiofene, 3-metiltiofene e 3-(6-bromoesil)tiofene, e come accettore sono stati utilizzati il fullerene ed il PCBM.

Per ridurre i parametri oggetto di studio, sono state poi realizzate celle deponendo meccanicamente il PEDOT:PSS commerciale su ITO e, successivamente, depositandovi la blend per via elettrochimica, oppure depositando il PEDOT per via elettrochimica ed applicando sopra la blend commerciale.

Per stabilire quali tecniche e parametri producessero risultati più soddisfacenti, sono state eseguite caratterizzazioni spettrofotometriche ed elettrochimiche dei film polimerici, al fine di determinarne la stabilità e le caratteristiche.

Inoltre i film sono stati osservati al microscopio ottico per valutarne l'omogeneità superficiale e ne sono stati stimati gli spessori tramite microscopio a forza atomica (AFM), considerando che l'assenza di discontinuità morfologiche e l'opportuno spessore dei film sono caratteristiche necessarie per il corretto funzionamento dei dispositivi.

Dopo aver scelto la tecnica e selezionato i parametri di deposizione dei film polimerici, sono state preparate celle costituite da elettrodi ITO come anodo, da uno strato di PEDOT (o PEDOT:PSS), dallo strato foto-attivo (blend) e da un catodo di alluminio depositato per evaporazione per chiudere il circuito.

Le celle sono state testate al buio e durante l'esposizione ad una lampada che simula la luce solare, come spettro ed intensità (condizioni di AM 1,5), per valutarne le prestazioni.

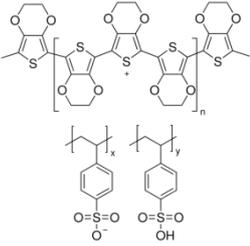
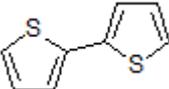
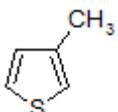
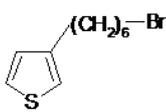
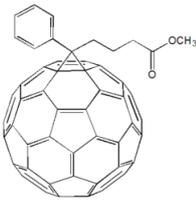
In seguito si sono condotte prove preliminari di copolimerizzazione elettrochimica del 2,2'-bitiofene con il monomero porfirinato 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene (T6TPP), per allargare lo spettro di assorbimento della blend e di migliorare le prestazioni delle celle.

3. - Scopo

4. PARTE SPERIMENTALE

4.1 REAGENTI

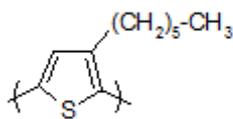
| <u>Nome</u> | <u>Formula chimica / Sigla</u> | <u>Specifiche</u> | <u>Casa produttrice</u> |
|--------------------------|--|--|-----------------------------|
| Acido cloridrico | HCl | 37 % (w/w) | Merck |
| Perossido di idrogeno | H ₂ O ₂ | 35 % (w/w) d = 1,110 g/cm ³ | Aldrich |
| Ammoniaca | NH ₃ | 28 % (w/w) PM = 17,03 g/mol | Normapur |
| Acido solforico | H ₂ SO ₄ | 95-98 % (w/w) d = 1,840 g/cm ³ PM = 98,09 g/mol | J. T. Baker |
| Litio Perclorato | LiClO ₄ | Purezza > 99 % PM = 106,39 g/mol | Fluka BioChemika |
| <i>o</i> -diclorobenzene | C ₆ H ₄ Cl ₂ | Purezza 99% PM = 147,00 g/mol | Carlo Erba |
| Acetonitrile | CH ₃ CN | Anidro Purezza 99,8 % PM = 41,05 g/mol Acqua ≤ 0,005 % | Aldrich |
| 3,4-Etilendiossiofene | EDOT C ₆ H ₆ O ₂ S | PM = 142,15 g/mol d = 1,334 g/cm ³ | Aldrich |

| | | | |
|--|---|---|--------------------------|
| Poli(3,4- etilendiossiofene)- poli(stirensolfonato) | PEDOT:PSS | Dispersione in acqua 2,8 % (w/w) | Aldrich |
| |  | | |
| 2,2'-bitiofene | $C_8H_6S_2$ | PM = 166,26 g/mol | Kodak |
| |  | | |
| 3-metiltiofene | C_5H_6S | PM = 98,17 g/mol $d = 1,016 \text{ g/cm}^3$ | Aldrich |
| |  | | |
| 3-(6-bromoesil)tiofene | T6Br | Sintetizzato presso il Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Facoltà di Chimica Industriale, Bologna. | |
| |  | | |
| Esterе metilico dell'acido (6,6)- fenil C_{61} butirrico | PCBM | Purezza 99 % PM = 910,9 g/mol | SES Research Texas |
| |  | | |
| Fullerene | C_{60} | PM = 720 g/mol | SES Research Texas |
| |  | | |

| | | | |
|--|---|---|---------------------|
| Acetone | CH_3COCH_3 | PM = 58,08 g/mol | Nova Chimica |
| Etanolo | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | Purezza $\geq 99,8 \%$ | Fluka Analytical |
| Cloroformio | CHCl_3 | Purezza $\geq 99,0 \%$ PM = 119,38 g/mol | Fluka |
| α -cloronaftalene | $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$ | $d = 1,194 \text{ g/cm}^3$ PM = 162,61 g/mol | Carlo Erba |
| Borotrifluoruro complesso dietileterato | $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ con | PM = 141,93 g/mol | Fluka Analytical |
| Poli(3-(6- bromoesil)tiofene) | PT6Br | Sintetizzato presso il Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Facoltà di Chimica Industriale, Bologna. | |
| Poli[(3-(6- bromoesil)tiofene)- <i>co</i> - (3-[5-(4-fenossi)- 10,15,20 trifenilporfirinil] esiltiofene)] | P(T6Br- <i>co</i> -T6TPP) Copolimero non regio regolare | Sintetizzato presso il Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Facoltà di Chimica Industriale, Bologna. | |
| 3-[5-(4-fenossi)- 10,15,20 trifenilporfirinil] esiltiofene) | T6TPP | Sintetizzato presso il Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Facoltà di Chimica Industriale, Bologna. | |

Poli(3-esiltiofene)

P3HT



Sintetizzato presso il Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Facoltà di Chimica Industriale, Bologna.

I solventi commerciali acetonitrile e *o*-diclorobenzene sono stati anidrificati prima dell'uso, lasciandoli per almeno 24 ore all'interno di palloni chiusi a contatto con setacci precedentemente essiccati in muffola a 400°C per 2 ore.

L'elettrolita di supporto, litio perclorato, è stato anidrificato in stufa a 90 °C per due ore ed è stato conservato in essiccatore.

4.2 STRUMENTAZIONI

- Bilancia analitica Scaltec SPB32, precisione $\pm 0,0001$ g;
- bilancia analitica Mettler Toledo, AT21 Comparator, precisione $\pm 0,00001$ g;
- bagno ad ultrasuoni Bandelin Sonorex Super RK 510 H;
- multimetro digitale Simpson Electric Company, Elgin, Illinois, modello 464.

4.2.1 Misure elettrochimiche

Le deposizioni dei film polimerici di PEDOT e politiofene sono state effettuate utilizzando un Potenzio stato Autolab PGSTAT 20 (Ecochemie, Utrecht, Olanda) interfacciato con un pc che utilizza il software di gestione GPES 4.9.

Tutti gli esperimenti a potenziale controllato (voltammetria ciclica e cronoamperometria) sono stati effettuati in una cella di vetro a tre colli, dotata di un sistema di degasaggio.

4.2.1.1 Elettrodi

- Elettrodi di lavoro ITO (Delta Technologies, resistenza $4-8 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$);
- contro-elettrodo di platino (filo, Sigma Aldrich);
- elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE, Amel Instruments);

4.2.2 Strumentazioni per le caratterizzazioni

- Spettrofotometro con rivelatore a serie di fotodiodi HP 8453 (Agilent);
- microscopio a forza atomica (AFM) Vista 100 (Burleigh instruments, inc.) per studiare lo spessore dei film polimerici ottenuti;
- microscopio ottico ZEISS Axiolab a, per valutare la morfologia dei film polimerici.

4.2.3 Annealing termico e realizzazione del catodo di alluminio

- Pistola termica Büchi B-580;
- stufa a vuoto Isco 9000 series EPROM;
- evaporatore di Edwards.

4.2.4 Prestazioni delle celle

Per studiare le prestazioni delle celle e registrare le curve caratteristiche corrente-voltaggio, è stato utilizzato un Multimetro digitale Keithley 2400 che utilizza il software di gestione Lab Tracer 2.0. La lampada Solar Simulator AM 1.5G è stata utilizzata come fonte di luce di intensità 1000 W/m^2 .

4.3 ACCESSORI E MATERIALI

- Micropipetta tarata (0,5-1 μL) Witopet;
- micropipetta tarata (10-100 μL) Kartell;

Cap. 4 - Parte sperimentale

- micropipetta tarata (200-1000 μL) P1000 Pipetman GILSON;
- stendi-film “Doctor Blade” con viti micrometriche, Sheen Instruments;
- vetreria da laboratorio di uso comune.

4.4 SOFTWARE PER LA TRATTAZIONE DEI DATI

Per il trattamento dei dati sperimentali sono stati utilizzati i software Origin Pro 7.0 e Microsoft Office Excel 2007.

4.5 DESCRIZIONE DELLA CELLA ELETTROCHIMICA

Tutti gli esperimenti elettrochimici sono stati condotti in una cella di vetro a tre colli che permette l'alloggiamento degli elettrodi. L'assetto della cella elettrochimica è mostrato in Figura 19.



Figura 19 – Cella elettrochimica.

Prima di ogni esperimento elettrochimico, la soluzione è stata de-aerata facendo gorgogliare azoto per dieci minuti per allontanare l'ossigeno disciolto nell'elettrolita, il quale interferisce nelle reazioni di ossidoriduzione. In seguito è stato mantenuto un battente di azoto sulla superficie della soluzione quiescente per tutta la durata dell'esecuzione di ciascuna prova.

4.5.1 Pulizia dell'elettrodo di platino

I prodotti ottenuti in scansione anodica fanno sì che sulla superficie dell'elettrodo di platino si formi un film di ossido isolante. Per questo motivo, dopo l'utilizzo, la superficie dell'elettrodo di platino è stata pulita per via elettrochimica. È stata montata la cella a tre elettrodi utilizzando uno SCE come elettrodo di riferimento, l'elettrodo di platino come elettrodo di lavoro ed un secondo filo di platino come contro-elettrodo.

Sono stati eseguiti 250 cicli di voltammetria ciclica nella finestra di potenziale da -0,35 a +1,35 V alla velocità di 1,00 V/s, in una soluzione 0,1 M di H₂SO₄.

4.6 STRUTTURA E REALIZZAZIONE DEL DISPOSITIVO

Le celle bulk heterojunction che sono state realizzate sono strutturate nel seguente modo:

- Supporto costituito da vetrino ITO da 1 mm di spessore (0,8 cm x 2,5 cm)
- Fotoanodo che consiste in un film di ITO (ossido di indio e stagno) depositato sul supporto.
- Film di PEDOT (semiconduttore) di spessore 50 nm circa.
- Strato di blend di circa 100-150 nm.
- Fotocatodo realizzato depositando alluminio per uno strato di circa 150-200 nm.

La schema delle celle fotovoltaiche è mostrato in Figura 20.

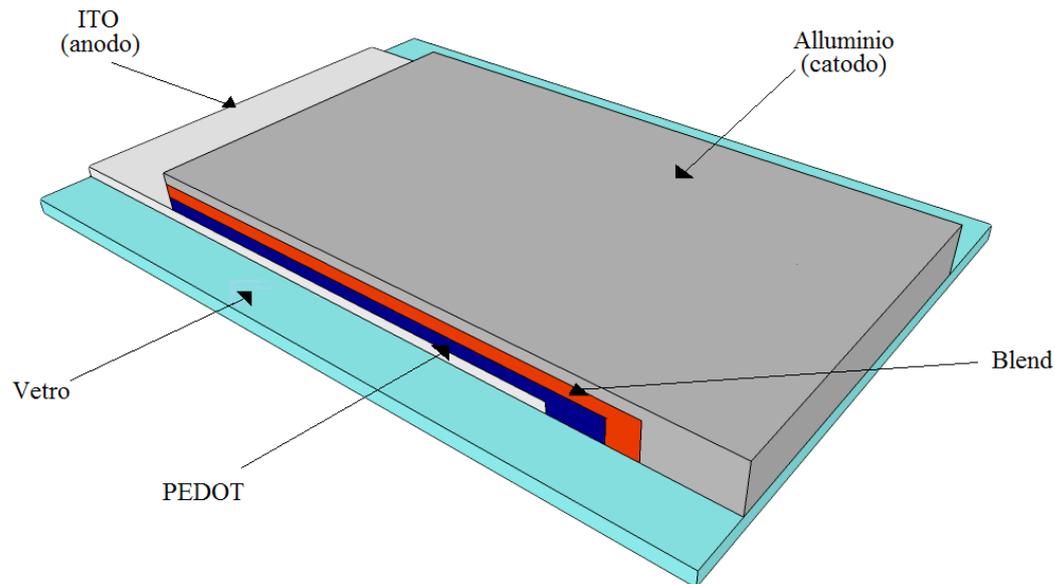


Figura 20 – Schema delle celle solari realizzate.

4.6.1 *Supporto*

Per avere effetto fotovoltaico, la luce deve attraversare il supporto trasparente per poi raggiungere il film polimerico foto-attivo quindi è necessario che il supporto non assorba nella regione di interesse.

Inoltre, per consentire la polimerizzazione per via elettrochimica, tale supporto deve essere conduttivo.

Per ottenere queste caratteristiche, si utilizza un materiale commerciale, ovvero un supporto di vetro su cui è depositato un sottile strato di ITO (90% di In_2O_3 e 10% di SnO_2) che presenta buona conduttività elettrica e trasparenza nella regione visibile dello spettro elettromagnetico.

4.6.2 *Etching e pulizia*

Gli elettrodi ITO sono costituiti da vetro sul quale è depositato l'ossido di Indio e Stagno, pertanto presentano un lato conduttivo ed uno isolante.

Un'operazione preliminare e necessaria da svolgere sui vetrini ITO è l'etching, che consiste nella rimozione dell'ITO su tre lati esterni del vetrino, per isolare l'ITO che

costituirà l'anodo della cella e non provocare un cortocircuito della stessa una volta realizzato il catodo di alluminio.

L'etching è stato eseguito, su elettrodi ITO in cui la porzione di film da non rimuovere era protetta con del nastro adesivo, testando due metodi. Inizialmente l'ITO veniva rimosso utilizzando la soluzione "piranha" (miscela 4:1 di H_2SO_4 al 5% in peso e H_2O_2 al 30%), ma essa risultava eccessivamente aggressiva, causava il distacco del nastro adesivo ed il film di ossido ITO veniva rimosso anche in zone indesiderate, per cui non si riusciva ad ottenere l'etching di un'area regolare e riproducibile.

Successivamente si è adottata quindi una procedura alternativa, che prevedeva l'utilizzo di acido cloridrico al 10 %, la quale ha condotto a risultati eccellenti.

4.6.2.1 Etching

Per rimuovere l'ITO solo entro pochi millimetri dai bordi laterali e dal bordo inferiore, è stata applicata una sottile striscia di scotch su un'area di circa 0,5 x 1,5 cm degli elettrodi, come mostrato in Figura 21, in modo da coprire e preservare lo strato conduttivo di ossido in tale zona. L'ITO deve costituire l'anodo della cella e l'etching viene eseguito per mantenerlo isolato dal catodo (di alluminio) ed evitare il cortocircuito del dispositivo, che fornisce un cammino preferenziale agli elettroni.

L'etching è stato eseguito in modo da ottenere aree elettroattive costanti e rendere confrontabili i campioni tra loro.

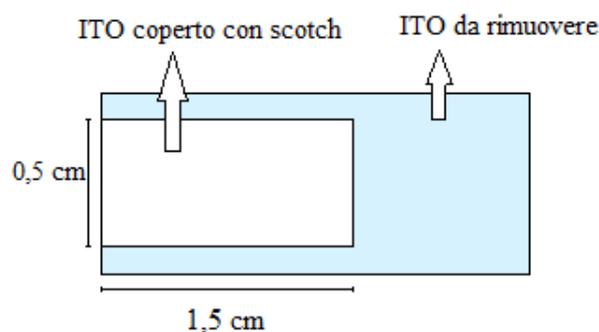


Figura 21 – Schema del vetrino ITO con zona coperta da scotch, preparato per eseguire l'etching.

- Etching con soluzione piranha

Dopo aver coperto la zona in cui l'ITO non deve essere rimosso, gli elettrodi sono stati immersi in una soluzione piranha, costituita da H_2SO_4 al 5 % in peso ed H_2O_2 al 30 %, in rapporto 4:1. La soluzione, fortemente ossidante, è stata preparata aggiungendo il perossido all'acido ed è stata successivamente scaldata per aumentare la velocità di reazione.

Gli ITO immersi nella soluzione sono stati mantenuti a circa 80 °C per 10 minuti. La rimozione dell'ITO avviene strato per strato quindi, dopo tale tempo, ogni vetrino è stato lavato con acqua distillata e con un multimetro è stata misurata la resistenza del materiale sui bordi non coperti dallo scotch, per verificare che l'ossido fosse stato rimosso completamente (condizione di resistenza teoricamente infinita). Nei casi in cui la resistenza è risultata solo leggermente incrementata, è stato prolungato il tempo di permanenza dei vetrini a contatto con la soluzione piranha e sono stati eseguiti ulteriori test fino a verificare la piena rimozione dello strato di ossido.

- Etching con HCl al 10 %

Successivamente per i problemi riscontrati, è stato seguito un diverso procedimento per eseguire l'etching. Per rimuovere l'ITO dalle zone non coperte con il nastro adesivo, i vetrini ITO sono stati immersi in una soluzione di acido cloridrico al 10 % che è stata scaldata 60 °C per una decina di minuti.

Dopo tale tempo anche in questo caso è stato eseguito un test per confermare la completa rimozione dell'ITO dai bordi non coperti degli elettrodi.

Questo procedimento ha dato risultati migliori ed ha permesso un buon controllo dell'area di ITO ottenuta.

4.6.2.2 Pulizia degli elettrodi

Dopo aver eseguito l'etching sugli ITO, si è proceduto con la pulizia per sgrassare la superficie e renderli idonei alla successiva deposizione elettrochimica del PEDOT.

La pulizia dei campioni è stata condotta per immersione in una soluzione acquosa di tensioattivo in un bagno di ultrasuoni per 10 minuti.

Dopo un risciacquo del campione con acqua distillata, si è eseguito un lavaggio prima in acetone per 15 minuti ed in seguito in etanolo per 10 minuti, applicando sempre la sonicazione.

4.6.2.3 Trattamento basico ossidante (RCA clearing)

Il trattamento basico ossidante standard, sviluppato da Werner Kern nel 1965 presso la Radio Corporation of America (RCA), viene eseguito per pulire ulteriormente gli ITO, saponificando i grassi per favorire la loro rimozione e per attivare i gruppi ossidrilici sulla superficie degli elettrodi così da renderli idonei alla successiva deposizione del PEDOT [36].

Dopo aver rimosso lo scotch che proteggeva l'ITO, gli elettrodi sono stati immersi in una soluzione, costituita da 1 mL di ammoniaca concentrata in 20 mL di H₂O₂, che è stata poi scaldata a bagnomaria fino alla temperatura di 60 °C. A questo punto sono stati aggiunti altri 4 mL di H₂O₂ e si è atteso circa 20 minuti.

Successivamente gli elettrodi sono stati sciacquati ponendoli in bagno di ultrasuoni per 10 minuti, prima in acqua poi in etanolo. Al termine della pulizia gli ITO sono stati asciugati con flusso di azoto.

Il trattamento basico ossidante è stato eseguito solo sugli ITO da modificare con PEDOT:PSS depositato con lo stendi-film in quanto, questo trattamento migliora l'adesione del polimero ottenuto per via chimica mentre rende difficile la formazione di un film omogeneo durante la deposizione elettrochimica. Il film di PEDOT elettrodepositato dopo l'RCA è risultato infatti disomogeneo probabilmente a causa delle modifiche apportate dal trattamento alla superficie dell'ITO.

4.6.3 Deposizione del film di PEDOT

Il film di PEDOT è stato depositato per via elettrochimica in condizioni diverse, sia potenziostatiche (cronoamperometria), che potenziodinamiche (voltammetria ciclica) per confrontare la qualità dei film ottenuti e valutarne la stabilità tramite caratterizzazioni elettrochimiche.

Dopo la deposizione del film, ogni campione è stato sciacquato in acqua distillata per rimuovere eventuali monomeri ed oligomeri rimasti sulla superficie.

In seguito per semplificare il sistema, sono stati preparati campioni depositando il PEDOT-PSS chimico con lo stendi-film, anziché polimerizzarlo per via elettrochimica.

Depositando il film polimerico per via chimica, si utilizza il PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilendiossiofene)-poli(stirensolfonato)) perché in tale forma è solubile in acqua. La soluzione di PEDOT:PSS viene preparata diluendo la soluzione acquosa commerciale 1:1 con isopropanolo, per favorire l'adesione del polimero sul vetro.

Il film di PEDOT:PSS è stato depositato su ciascun campione in modo meccanico, prelevando una goccia di soluzione e distribuendola sulla superficie dell'ITO utilizzando lo stendi-film Doctor Blade. La regolazione della lama, con le viti micrometriche, consente di ottenere un film di uno spessore di circa 50 nm. Dopo la stesura, l'eccesso di solvente è stato asciugato sotto flusso di azoto e sono stati puliti i bordi e la zona terminale dell'ITO, che costituirà l'anodo della cella, con isopropanolo.

Dopo la deposizione del PEDOT e dopo ogni successiva fase di preparazione della cella, i campioni sono stati conservati in essiccatore coperti con alluminio e sotto vuoto, per evitare la degradazione dei film polimerici per azione della luce e dell'ossigeno dell'aria.

4.6.4 Annealing termico del PEDOT

Dopo la deposizione del PEDOT, i campioni sono stati sottoposti ad un trattamento termico a 120 °C per 2 ore, sotto vuoto nella pistola termica. Questo trattamento viene eseguito in quanto le proprietà elettriche dei polimeri conduttori sono fortemente dipendenti dalla morfologia e dalla struttura del film. Con la temperatura cambia l'allineamento delle molecole ed aumenta l'ordine nella fase polimerica, aumentandone la conduttività. Ad alte temperature infatti le barriere energetiche diminuiscono e questo porta al raggiungimento di una struttura più cristallina da parte delle catene polimeriche. Considerato che la conducibilità ha luogo con un meccanismo di hopping, riducendo le barriere, la conducibilità aumenta.

Oltre i 200 °C si ha un buon aumento del grado di cristallinità del polimero [37] ma già a 150 °C inizia la degradazione del film polimerico [38]: per questi motivi il trattamento di annealing si esegue ad una temperatura di compromesso di 120 °C.

Per i primi dispositivi realizzati, i film polimerici elettrodepositati non hanno subito il trattamento termico descritto, ma sono stati solamente essiccati a 90 °C per 30 minuti. Successivamente è sempre stato realizzato un vero e proprio annealing termico, come sopra descritto, in quanto, in base ai risultati di alcune prove, tale trattamento è risultato fondamentale per il funzionamento dei dispositivi.

4.6.5 Deposizione dello strato foto-attivo (blend)

Analogamente a quanto fatto per il PEDOT, sono state eseguite prove, sia in condizioni potenziodinamiche che in condizioni potenziostatiche, per depositare polimeri politiofenici a partire dai seguenti monomeri: 2,2'-bitiofene, 3-metiltiofene e 3-(6-bromoesil)tiofene (T6Br).

Le polimerizzazioni sono state eseguite su soluzioni contenenti i monomeri tiofenici a diverse concentrazioni e fullerene o PCBM come elettrone-accettore.

In seguito, per migliorare le prestazioni della blend, sono state eseguite prove di copolimerizzazione del monomero 2,2'-bitiofene con il monomero porfirinato 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene (T6TPP).

Dopo la deposizione della blend ogni campione è stato sciacquato in acetonitrile, per rimuovere eventuali monomeri ed oligomeri rimasti sulla superficie.

È stato necessario ri-preparare spesso le soluzioni contenenti C₆₀ o PCBM, perchè iniziavano a presentare un comportamento resistivo durante gli esperimenti elettrochimici, dopo alcuni giorni dalla preparazione, come se il fullerene reagisse in qualche modo con l'elettrolita di supporto.

I film polimerici depositati sono stati caratterizzati per via elettrochimica e spettrofotometrica.

Per le celle realizzate con la blend chimica (composta da una soluzione di poli(3-esiltiofene) e PCBM in rapporto 1:1 in clorobenzene), la deposizione di questa è avvenuta prelevando la soluzione di poli(3-esiltiofene) e PCBM con una pipetta e depositandone una goccia sull'elettrodo ITO modificato con PEDOT. Il solvente in eccesso è stato asciugato sotto flusso di azoto.

4.6.6 *Annealing termico*

Dopo la deposizione della blend, la cella deve subire il secondo trattamento in pistola termica, sotto vuoto, a 150 °C per 30 minuti. Il trattamento termico dopo la deposizione della blend è una fase importante in quanto influenza la morfologia dello strato attivo e riveste quindi un ruolo importante per le prestazioni finali della cella. L'annealing termico favorisce la riorganizzazione strutturale verso un equilibrio più stabile con i domini di PCBM e di polimero separati.

Studi hanno dimostrato che l'annealing termico favorisce la formazione di domini di polimero cristallino e di cluster di PCBM che risultano dalla separazione di fase dei due componenti [39].

4.6.7 *Realizzazione del catodo per evaporazione di alluminio*

Per realizzare il catodo delle celle, è stato utilizzato l'evaporatore di Edwards.

Per i campioni sono state realizzate mascherine rettangolari con fogli di alluminio, tali da proteggere l'ITO scoperto (sul quale non sono stati depositati i film di PEDOT e della blend) che non deve venire metallizzato, perché deve costituire l'anodo delle celle. Inoltre se l'alluminio dovesse venire in contatto con l'ITO la cella risulterebbe cortocircuitata.

I campioni vengono disposti sul supporto dell'evaporatore e fissati con dello scotch perché tale piastra viene inserita capovolta nella campana dello strumento, sovrastante la sorgente di alluminio.

Si attende qualche ora fino a raggiungere un vuoto spinto (circa 10^{-6} mbar), dopodiché si fa passare una corrente sufficiente per scaldare la spirale di tungsteno che contiene la sorgente di alluminio, in modo da fare evaporare il metallo a farlo depositare sui campioni.

Al termine della deposizione si attendono 20 minuti per permettere alla sorgente di raffreddarsi; lo spessore di alluminio ottenuto sui campioni è di circa un centinaio di nm.

4.6.8 *Test di funzionamento delle celle*

Sono state registrate le curve caratteristiche delle celle, al buio per testare i campioni come diodi e sotto irraggiamento in condizioni di AM 1,5, per verificare il loro funzionamento come celle fotovoltaiche.

Per testare i campioni come diodi, per ogni prova si sono collegati il polo positivo dei contatti elettrici del multimetro all'ITO ed il polo negativo all'alluminio.

Le prove sono state eseguite misurando la corrente al variare del voltaggio da -3 a +3 V, acquisendo 240 punti e con un tempo di attesa di 0,5 secondi tra una misura e la successiva.

Per testare i campioni come celle, i collegamenti dei contatti elettrici sono stati invertiti rispetto alle prove precedenti e la tensione applicata è stata variata tra -0,1 e +0,6 V, con le stesse modalità di acquisizione dei dati delle prove al buio. Durante la realizzazione di queste prove i campioni sono stati posti sotto la sorgente luminosa, perpendicolarmente e alla distanza di circa 20 cm, rivolgendo verso l'alto il lato della cella non metallizzato (costituito da vetro ricoperto di ITO) in modo che la luce potesse attraversare il materiale e raggiungere lo strato foto-attivo per realizzare l'effetto fotovoltaico.

La distanza tra la lampada e le celle da testare (tarata in modo tale da avere un irraggiamento pari a $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) è stata stabilita misurando l'intensità luminosa tramite Radiometro Fotometro Certificato (International Light Technologies ILT 1400-BL).

5. RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 SCELTA DEL METODO E DELLE CONDIZIONI IDONEE PER LA DEPOSIZIONE DEL FILM DI PEDOT

Sono stati dapprima eseguiti studi preliminari per determinare il potenziale di ossidazione dell'EDOT, utilizzando la voltammetria ciclica.

In seguito, per scegliere le condizioni migliori per la deposizione elettrochimica di un film sottile ed omogeneo di PEDOT, si sono eseguite prove in condizioni potenziodinamiche e potenziostatiche, variando parametri quali concentrazione del monomero, numero di scansioni e tempo di deposizione.

I film polimerici ottenuti sono stati caratterizzati tramite voltammetria ciclica sia in soluzione acquosa che nella miscela di solventi organici utilizzati per la deposizione del politiofene, acetonitrile ed *o*-diclorobenzene 1:1.

La caratterizzazione in soluzione acquosa è stata eseguita allo scopo di verificare la stabilità del polimero quando viene sottoposto ad un certo numero di cicli di potenziale. La caratterizzazione in solvente organico è stata condotta per lo stesso motivo in vista della elettrodeposizione per via potenziodinamica del film politiofenico sul PEDOT e per valutare il massimo potenziale raggiungibile, senza incorrere nella sovraossidazione del PEDOT (che si verifica a circa +1,4 V [40]), al fine di ossidare il monomero tiofenico per la sua polimerizzazione.

5.1.1 *Deposizione potenziodinamica e caratterizzazione del film di PEDOT*

È stata preparata una soluzione acquosa di EDOT 20 mM e di LiClO₄ 0,1 M e primariamente si sono eseguite prove per determinare il potenziale di ossidazione del monomero. È stato registrato prima un CV dell'ITO, in soluzione acquosa 0,1 M di LiClO₄, per studiare la finestra di potenziale esplorabile con il sistema elettrodo-soluzione. Il range di potenziale, considerando solo i valori positivi, è compreso tra 0 e +1,2 V, a cui si verifica la scarica del solvente.

Cap. 5 - Risultati e discussione

Dopo alcune prove preliminari, si è provato ad eseguire una voltammetria ciclica (20 cicli alla velocità di 40 mV/s) da -0,2 a +1,05 V, partendo dall'OCP, che risultava +0,19 V.

Dal voltammogramma in Figura 22 si osserva il loop di crescita del polimero e si nota visivamente la formazione sull'ITO di un film spesso, di colore blu intenso (Figura 23).

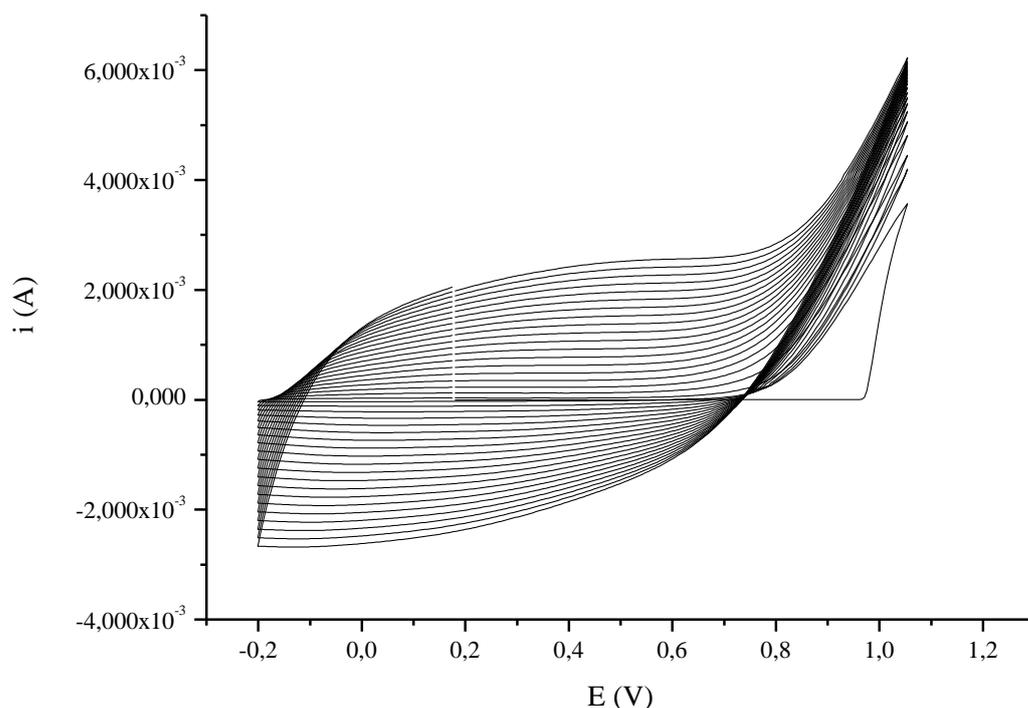


Figura 22- Voltammogramma registrato a 40 mV/s per la polimerizzazione di EDOT 20 mM in soluzione acquosa 0,1 M di LiClO₄. Sono mostrati 20 cicli con scansioni da -0,2 a +1,05 V.



Figura 23- Fotografia del film di PEDOT depositato su ITO come da Figura 22.

Il film di PEDOT è stato caratterizzato in voltammetria ciclica da 0 a +1 V alla velocità di scansione di 50 mV/s, eseguendo 30 cicli (Figura 24). Come si può notare il film di PEDOT risulta molto stabile.

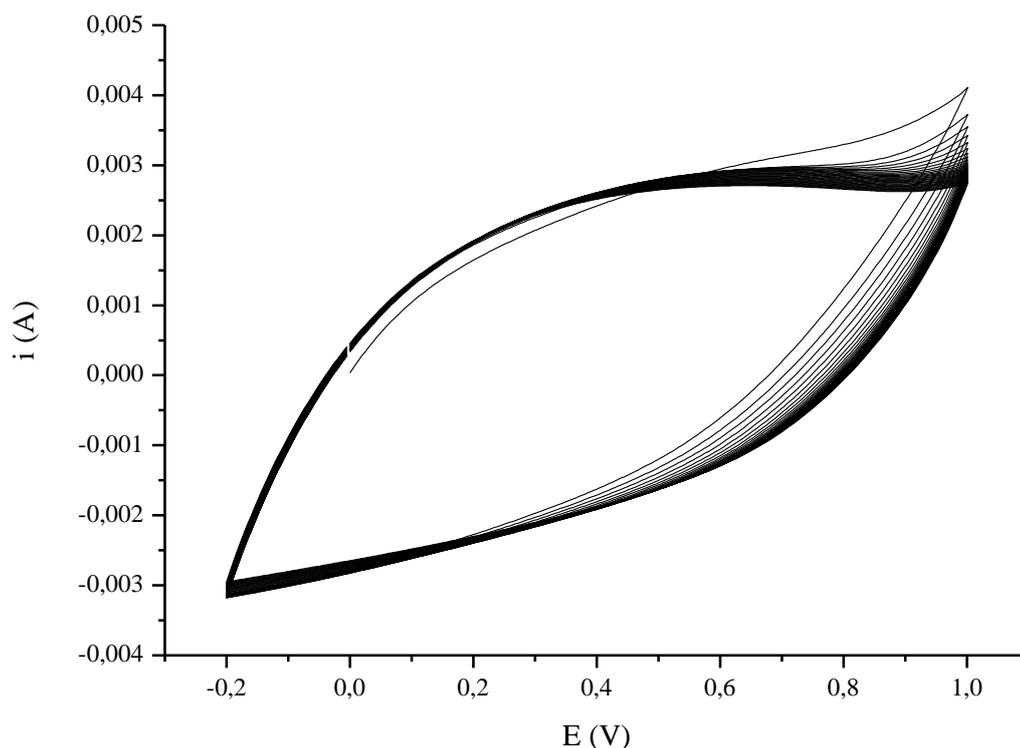


Figura 24 - Voltammogramma registrato a 50 mV/s in soluzione elettrolitica 0,1 M di LiClO_4 per la caratterizzazione elettrochimica del PEDOT depositato tramite voltammetria ciclica, con scansione da -0,2 a +1,05 V.

Il film era comunque piuttosto spesso, per cui nelle prove successive si è deciso di eseguire un numero di cicli inferiore in modo da ottenere un film più sottile e, quindi, più resistente dal punto di vista meccanico.

5.1.1.1 Deposizione potenziodinamica del PEDOT da soluzione 20 mM eseguendo un numero inferiore di cicli

È stata eseguita una voltammetria ciclica da -0,2 a +1,05 V, alla velocità di scansione di 40 mV/s eseguendo 10 cicli, per cercare di ottenere la deposizione su ITO di uno strato di PEDOT più sottile e possibilmente più omogeneo rispetto alle prove precedenti.

In queste condizioni si è ottenuto, come previsto, un film più sottile, che è stato caratterizzato anche per via spettrofotometrica.

Lo spettro UV-Vis-NIR è mostrato in Figura 25 ed è in accordo con quello riportato in letteratura per la forma parzialmente ossidata del PEDOT. Tale forma non presenta bande di assorbimento caratteristiche, se non un aumento di assorbanza che inizia da circa 600 nm per estendersi fino al NIR [41].

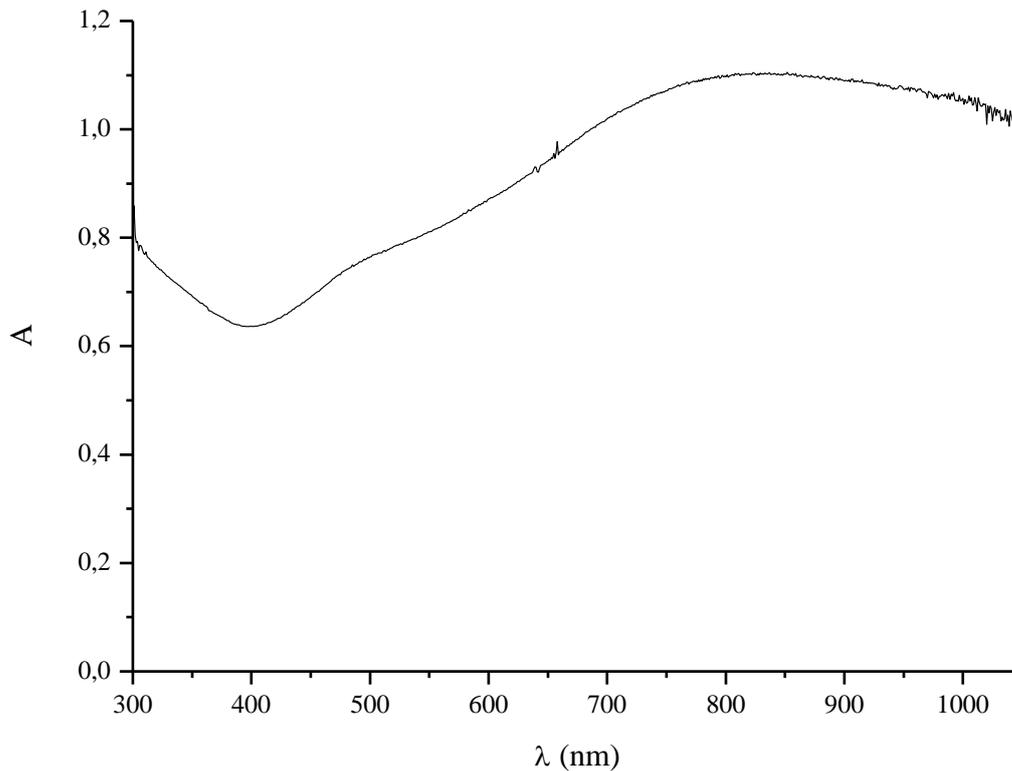


Figura 25 - Spettro UV-Vis-NIR del film di PEDOT depositato da soluzione 20 mM, tramite voltammetria ciclica da -0,2 a +1,05 V, alla velocità di scansione di 50 mV/s, eseguendo 10 cicli.

5.1.1.2 Ottimizzazione della concentrazione di monomero e del numero di cicli di deposizione del film di PEDOT

Lo spessore del film polimerico di PEDOT è un parametro molto importante ai fini del funzionamento delle celle solari: il valore ideale sarebbe di circa 50 nm.

Per raggiungere l'obiettivo, si è deciso di valutare anche il parametro concentrazione di monomero, oltre che il numero di cicli.

La valutazione dello spessore del film ottenuto nelle diverse condizioni operative è stata condotta con il microscopio a forza atomica (AFM). Per tali prove si sono mantenute le stesse condizioni sperimentali degli esperimenti precedentemente descritti e cioè un range di potenziale da -0,2 a +1,05 V e una velocità di scansione di 50 mV/s.

Sono stati preparati diversi campioni abbassando la concentrazione dell'EDOT a 10 e 5 mM ed eseguendo per le diverse deposizioni un numero progressivo di cicli (5, 10, 15 e 20). Dai risultati è emerso che 5 mmol/L è la concentrazione minima di monomero per ottenere un film omogeneo. Per la caratterizzazione AFM, su ciascun campione è stata eseguita un'incisione verticale, utilizzando uno spillo. Al microscopio l'incisione appare come un solco, facilmente individuabile, così che è stato possibile ottenere il profilo di rugosità nella zona di confine tra il solco ed il bordo (superficie con il PEDOT).

Al fine di poter confrontare lo spessore del film di PEDOT per le diverse deposizioni, ci si è assicurati che l'area di ITO esposta fosse quanto più possibile riproducibile.

I campioni di PEDOT a diversi spessori sono stati posti in stufa a 90°C per 30 minuti per essiccare il film polimerico e conservati in essiccatore, sotto vuoto, fino all'esecuzione delle misure.

Per ottenere risultati attendibili, nel valutare lo spessore del film polimerico sono stati considerati più punti. In particolare si è considerata la differenza della rugosità quadratica media in un'area di 5000 x 5000 nm o di 10000 x 10000 nm, al confine tra il film di PEDOT depositato e il solco.

Come si può notare dalla Figura 26, il dislivello tra la zona con il PEDOT e quella dove è stato eseguito il solco risulta abbastanza netto, come evidenziato dalla differenza di altezza tra i due punti contrassegnati in rosso. Lo spessore medio è risultato di circa 252 nm.

I valori medi di spessore ottenuti con questa procedura sono presumibilmente valutati in eccesso a causa dell'effetto "bordo" che si verifica rimuovendo meccanicamente con uno spillo il film polimerico da una zona della superficie dell'ITO. Il materiale rimosso si deposita infatti sui bordi, falsando i risultati.

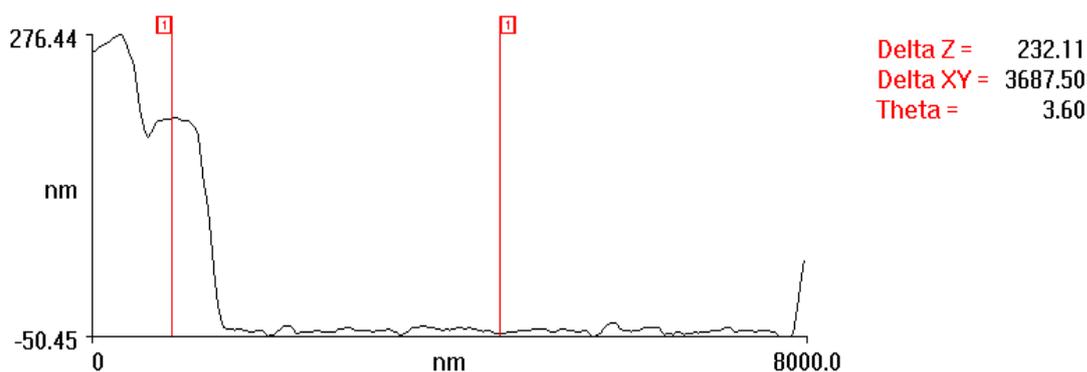


Figura 26 - Profilo di rugosità della superficie del film di PEDOT (spessore = 232 nm) depositato in 5 cicli di voltammetria ciclica da una soluzione di EDOT 10 mM, in un'area in prossimità dell'incisione eseguita con uno spillo.

Il microscopio a forza atomica ha consentito inoltre di acquisire delle immagini per valutare la morfologia del film polimerico che, come si vede in Figura 27, è risultato globulare, in accordo con la letteratura per campioni ottenuti alla stessa velocità di scansione del potenziale, durante la deposizione del polimero [42]. In particolare la morfologia mostrata si riferisce ad un film di PEDOT depositato eseguendo 15 cicli di voltammetria ciclica, da una soluzione di EDOT 10 mM.

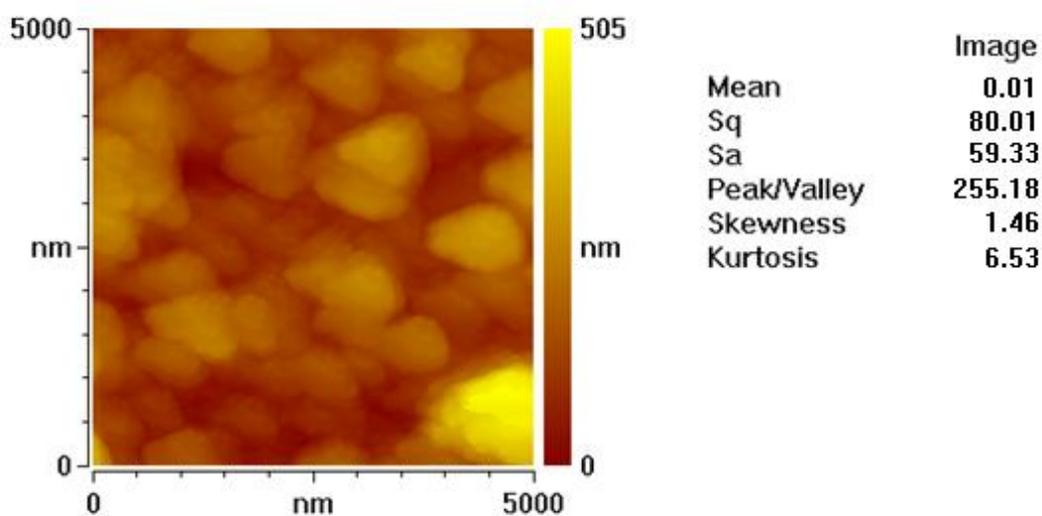


Figura 27 – Immagine acquisita con il microscopio a forza atomica della superficie del film di PEDOT depositato eseguendo 15 cicli di voltammetria ciclica, alla velocità di 50 mV/s, da una soluzione di EDOT 10 mM.

In Figura 28 è mostrata la topografia 3D del film di PEDOT depositato alla stessa velocità di scansione, eseguendo 20 cicli da una soluzione di EDOT 10 mM.

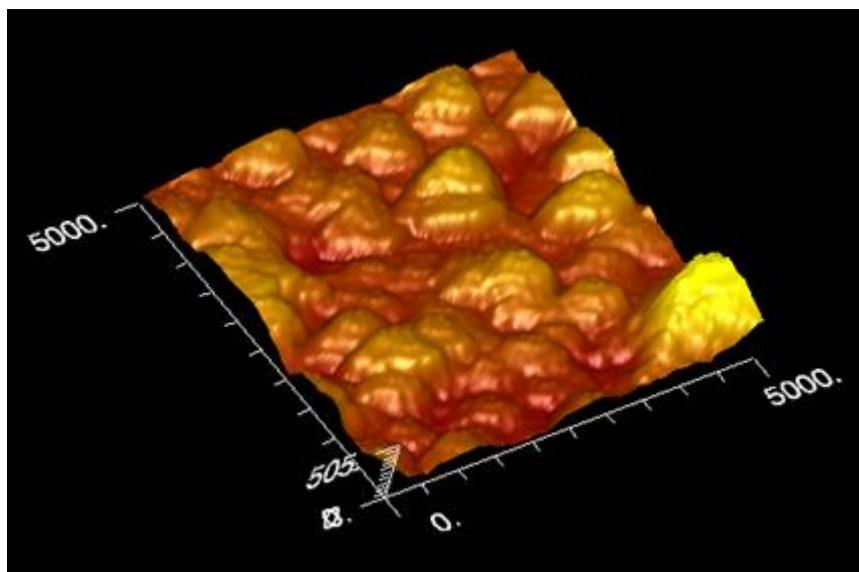


Figura 28 - Immagine 3D acquisita con il microscopio a forza atomica della superficie del film di PEDOT depositato eseguendo 20 cicli di voltammetria ciclica, alla velocità di 50 mV/s, da una soluzione di EDOT 10 mM.

Poiché utilizzando una concentrazione 10 mM di EDOT, lo spessore di PEDOT risultava per ogni condizione molto superiore al valore ottimale per le celle solari, è stata utilizzata una soluzione 5 mM di monomero. Questo valore è risultato quello minimo per ottenere la polimerizzazione dell'EDOT sulla superficie dell'elettrodo di ITO, in modo uniforme. Anche in tal caso si sono studiati diversi cicli di deposizione per modulare lo spessore del film.

Il numero minimo di cicli per depositare il PEDOT su ITO in modo uniforme è risultato 3, ma si è deciso di utilizzare per la deposizione potenziodinamica un numero pari a 5 (concentrazione del monomero 5 mM) per ottenere un film uniforme e riproducibile.

Tutti i film elettrodepositati in queste condizioni sono stati caratterizzati mediante voltammetria ciclica in soluzione acquosa e in soluzione di acetonitrile ed *o*-diclorobenzene (Figura 29 e Figura 30).

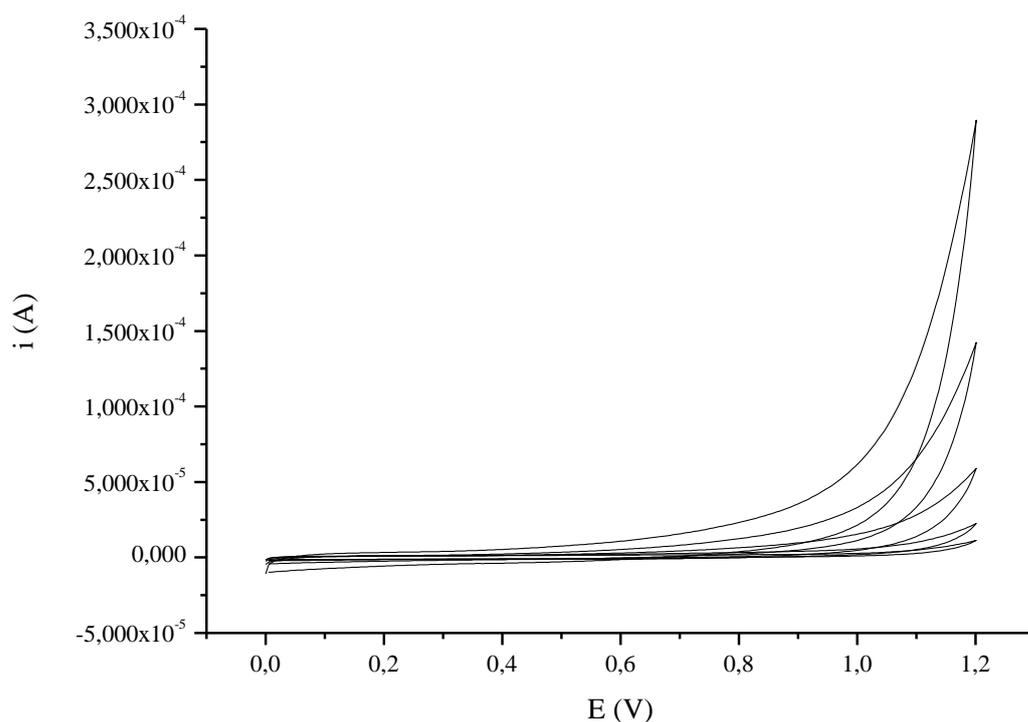


Figura 29 - Voltammogramma ciclico registrato a 50 mV/s per la caratterizzazione del film di PEDOT depositato su ITO, in soluzione acquosa 0,1 M di LiClO_4 . Sono mostrati 5 cicli, il range di potenziale scansionato è da 0 a +1,2 V.

Si è osservato che in soluzione acquosa, il PEDOT si degrada completamente dopo l'applicazione di 5 cicli di potenziale (vedi Figura 29), mentre la stabilità è superiore in solvente organico, in quando in tal caso sono necessari almeno 50 cicli per degradare apprezzabilmente il film (Figura 30).

La voltammetria di caratterizzazione in acetonitrile/*o*-diclorobenzene 1:1 (V/V) è stata eseguita in una finestra di potenziale leggermente più anodica, arrivando fino a +1,3 V, che corrisponde al potenziale di ossidazione del monomero 2,2'-bitiofene, valore che deve essere necessariamente raggiunto per polimerizzare la blend sul PEDOT.

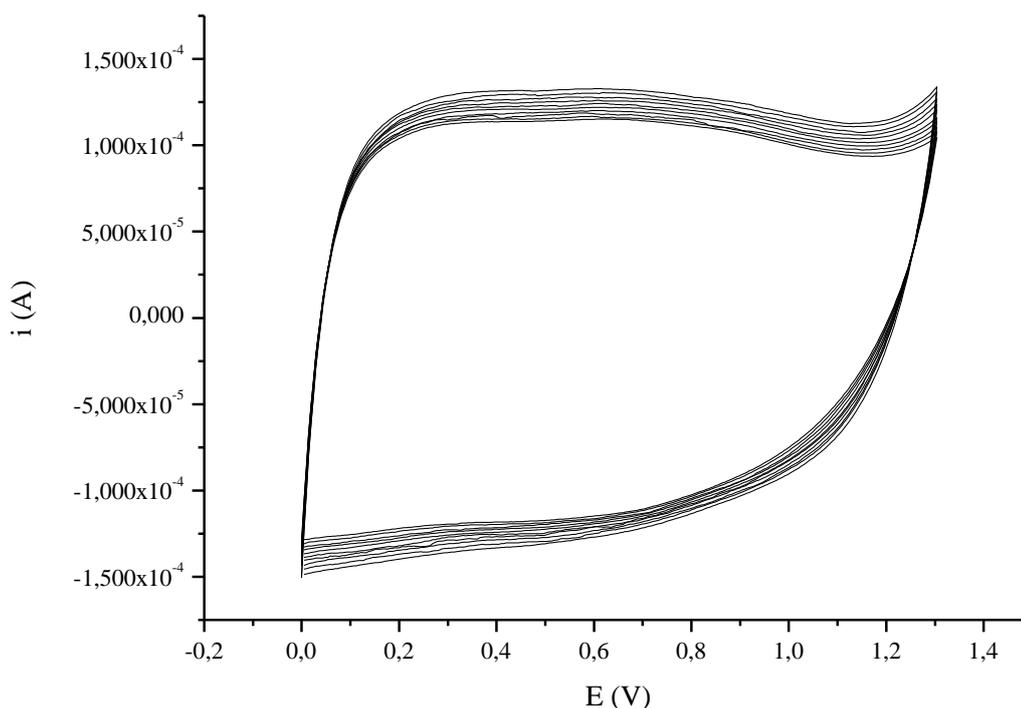


Figura 30 - Studio della degradazione del film di PEDOT depositato su ITO, in soluzione di *o*-diclorobenzene e acetonitrile 1:1 contenente LiClO_4 0,05 M, per applicazione di 100 cicli di potenziale alla velocità di scansione di 50 mV/s. Sono mostrati 10 cicli (1° , 10° , 25° , 40° , 50° , 60° , 70° , 80° , 90° e 100°).

Come si può notare, in solvente organico la stabilità del polimero sembra apprezzabile, dato che la corrente non diminuisce in maniera significativa dal 1° al 100° ciclo di potenziale.

5.1.1.3 Indagine al microscopio ottico della morfologia dei film di PEDOT

Per valutare l'effetto della essiccazione e dell'instabilità del film di PEDOT in seguito all'applicazione di cicli di potenziale, necessari per elettrodeporre la blend, si è utilizzata la microscopia ottica come alternativa alla AFM.

Sono stati preparati numerosi campioni di ITO su cui è stato depositato il PEDOT per via potenziodinamica (3, 4, 5 e 6 cicli di voltammetria ciclica da -0,2 a +1,05 V alla velocità di scansione del potenziale di 50 mV/s). Una serie di vetrini è stata solo essiccata a 120°C per 2 ore ("bianco di riferimento"), un'altra serie è stata anche ciclata nella miscela di

Cap. 5 - Risultati e discussione

solventi organici, scansionando il potenziale tra gli stessi valori imposti per polimerizzare il 2,2'-bitiofene, per 50 o 100 cicli, al fine di simulare le condizioni di deposizione della blend. Alla fine del trattamento elettrochimico si eseguiva nuovamente il trattamento di essiccazione.

Per alcuni campioni è stato anche misurato lo spessore del film polimerico sottoposto al solo trattamento termico, mentre per altri dopo aver effettuato anche quello elettrochimico, con lo scopo di valutare l'entità della diminuzione dello spessore.

A titolo di esempio è mostrato in Figura 31 l'immagine ottenuta per un film di PEDOT depositato con 6 cicli di potenziale ed essiccato. In Figura 32 è riportato un film analogo sottoposto a 100 cicli di potenziale in solvente organico ed essiccato.

Dalla Figura 31 il film risulta molto omogeneo, ma immagini registrate in altri punti hanno rivelato piccole zone di ITO non ricoperte, probabilmente dovute al distaccamento di porzioni di film a causa dello spessore eccessivo e, quindi della bassa resistenza meccanica.

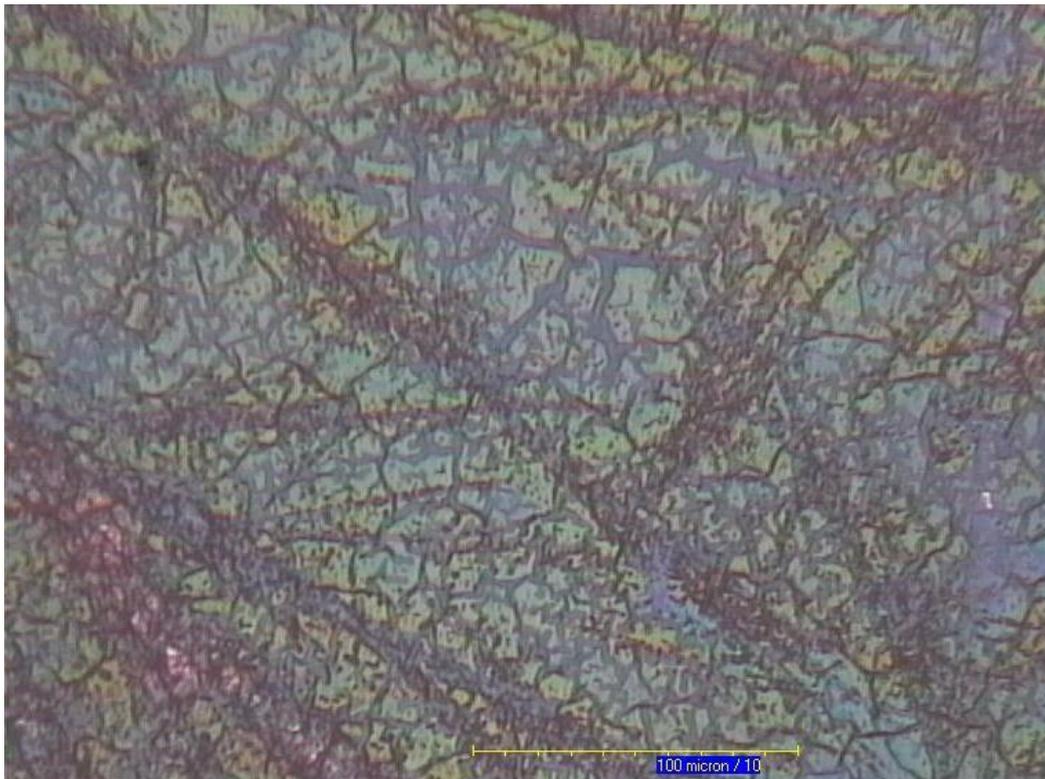


Figura 31 - Film di PEDOT depositato eseguendo 6 cicli di voltammetria ciclica da -0,2 a +1,05 V ed essiccato, osservato al microscopio ottico con ingrandimento 10x.

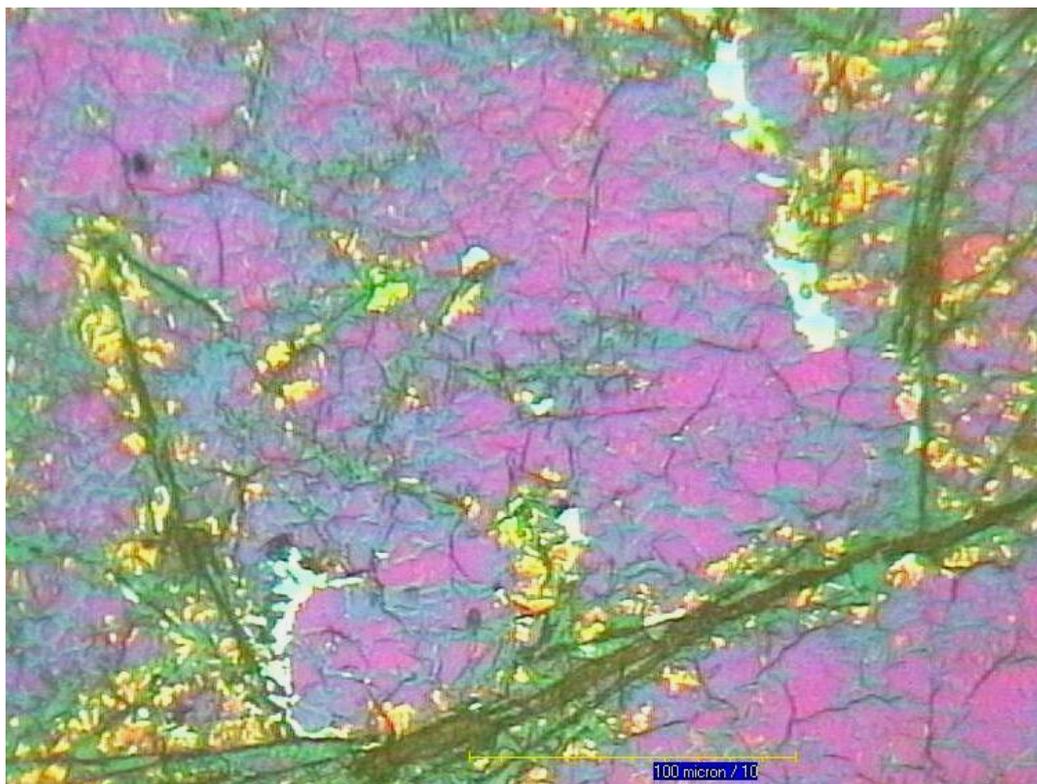


Figura 32 - Film di PEDOT essiccato dopo la caratterizzazione elettrochimica (100 cicli), osservato al microscopio con ingrandimento 10x.

Nella Figura 32 si nota chiaramente che il film di PEDOT, dopo aver subito 100 cicli di potenziale, si è notevolmente degradato (zone gialle e rosa in cui lo spessore si è molto ridotto), tanto che in alcuni punti si evidenzia la strato di ITO sottostante (zone azzurre). Considerando i risultati ottenuti durante l'applicazione dei cicli di potenziale (Figura 30), si può affermare che la caratterizzazione elettrochimica, essendo di "bulk", non è utile ai fini dello sviluppo della cella solare, perché non fornisce alcuna indicazione morfologica sull'integrità ed uniformità del film di PEDOT, condizioni necessarie al funzionamento della cella. In conclusione le immagini ottenibili con la microscopia ottica risultano molto utili per una valutazione rapida e semplice dell'applicabilità del vetrino di ITO modificato con il PEDOT. Tali immagini ottenute per i film di PEDOT depositati con 3 cicli di voltammetria ciclica hanno evidenziato una qualche discontinuità, anche senza aver sottoposto il polimero al trattamento elettrochimico, mentre quando l'elettrodeposizione è stata eseguita applicando 4 o 5 cicli di potenziale, a partire dalla soluzione 5 mM di EDOT, si sono ottenuti film omogenei ed integri e di spessore opportuno. Di conseguenza queste condizioni sintetiche sono state utilizzate negli esperimenti successivi in cui si è proceduto alla deposizione della blend.

5.1.2 Deposizione potenziostatica del film di PEDOT

Sono stati eseguiti anche alcuni tentativi di polimerizzazione dell'EDOT, a potenziale costante, da soluzione 20 mM di monomero per valutare se la stabilità del PEDOT ottenuto in condizioni potenziostatiche fosse migliore nei confronti dell'applicazione di cicli di potenziale, a cui il film deve essere sottoposto, se la polimerizzazione del politiofene avviene per via potenziodinamica.

5.1.2.1 Deposizione potenziostatica e caratterizzazione del film di PEDOT a +1 V

Si è eseguita una cronoamperometria al potenziale di +1 V per 100 secondi; l'OCP della cella elettrochimica risultava di +0,12 V ed il responso corrente/tempo è mostrato in Figura 33. L'aumento di corrente denota l'avvenuta deposizione del film di PEDOT sull'ITO, che mostra una colorazione blu intensa.

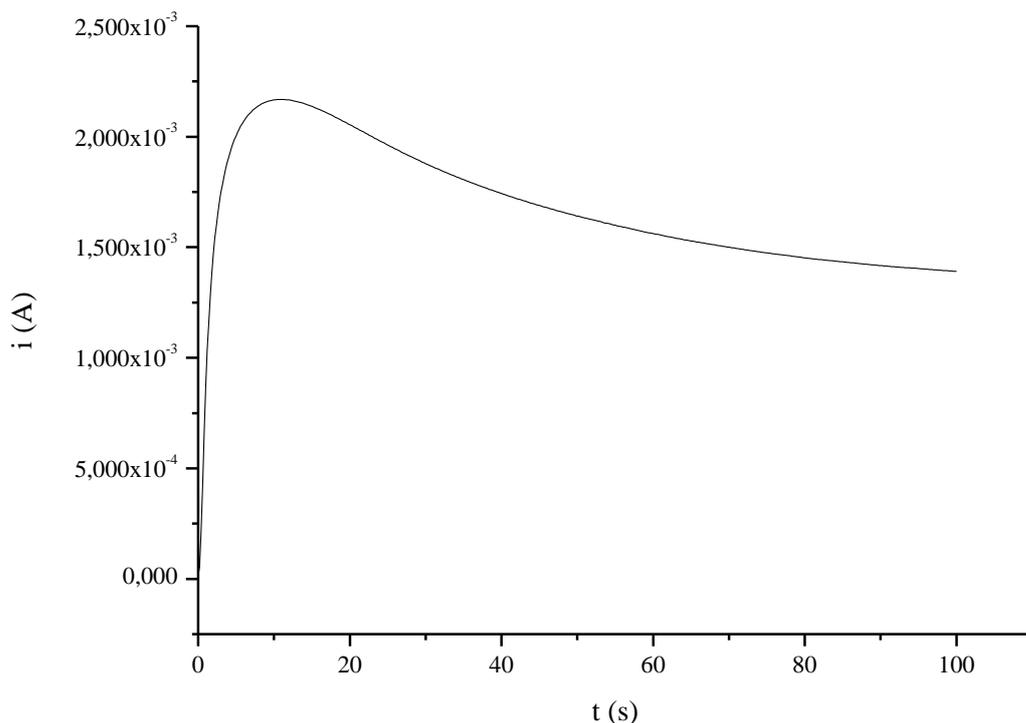


Figura 33 - Deposizione di PEDOT su ITO da soluzione acquosa di EDOT 20 mM e LiClO₄ 0,1 M, per cronoamperometria applicando il potenziale di +1 V per 100 s.

In queste condizioni si è ottenuto un film che è stato caratterizzato anche per via spettrofotometrica.

Dallo spettro in Figura 34 si nota una banda allargata intorno a 367 nm ed un aumento di assorbanza che inizia da circa 600 nm per estendersi fino al NIR. Questo spettro è molto simile a quello registrato per il PEDOT ottenuto per via potenziodinamica. Si evidenzia anche la banda relativa all'assorbimento della forma ossidata del polimero conduttore (367 nm), in quanto l'elettrosintesi è stata eseguita ad un potenziale a cui il polimero viene facilmente ossidato.

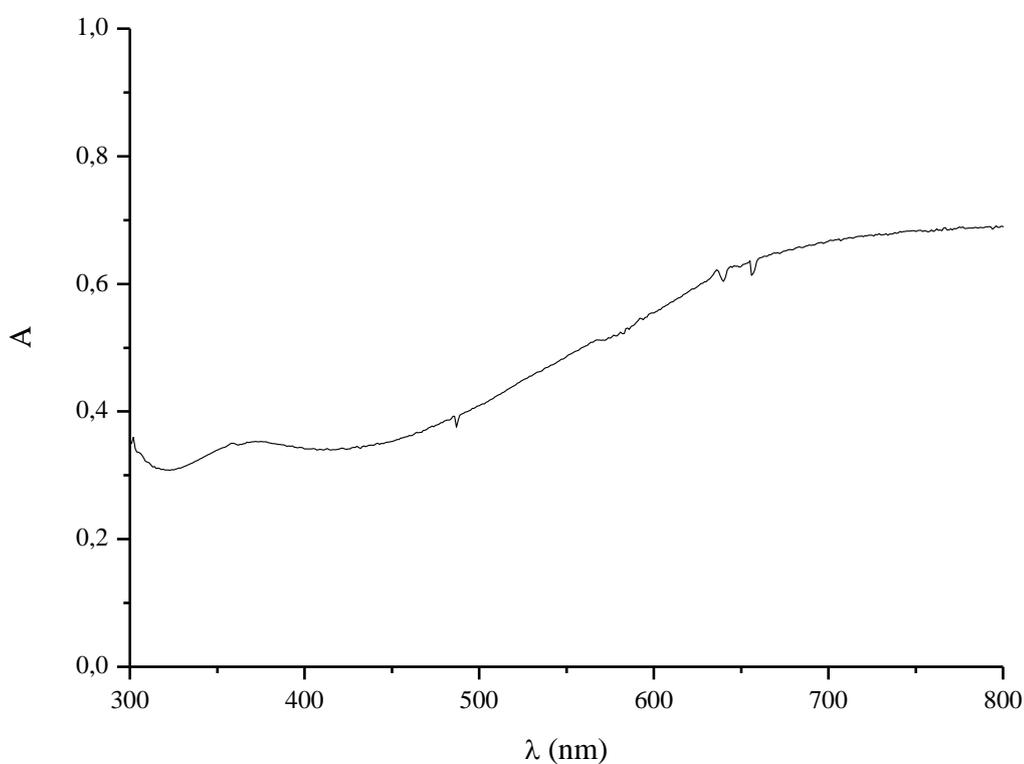


Figura 34 - Spettro UV-Vis-NIR per la caratterizzazione del film di PEDOT depositato tramite cronamperometria al potenziale di +0,9 V.

5.1.2.2 Deposizione potenziostatica e caratterizzazione del film di PEDOT da soluzione 5 mM

Anche per la sintesi potenziostatica si è valutato l'effetto della concentrazione del monomero, ai fini del controllo dello spessore del film, utilizzando una concentrazione di EDOT 5 mM, in soluzione acquosa di LiClO₄ 0,1 M. Per ottenere e per ottenere un film di uno spessore simile a quello depositato con 4 cicli in voltammetria ciclica, si è diminuito notevolmente il tempo di applicazione del potenziale, rispetto alle prove eseguite in precedenza.

A titolo di esempio, in Figura 35 è mostrata la cronoamperometria relativa all'applicazione di un potenziale di +1,05 V per 60 s.

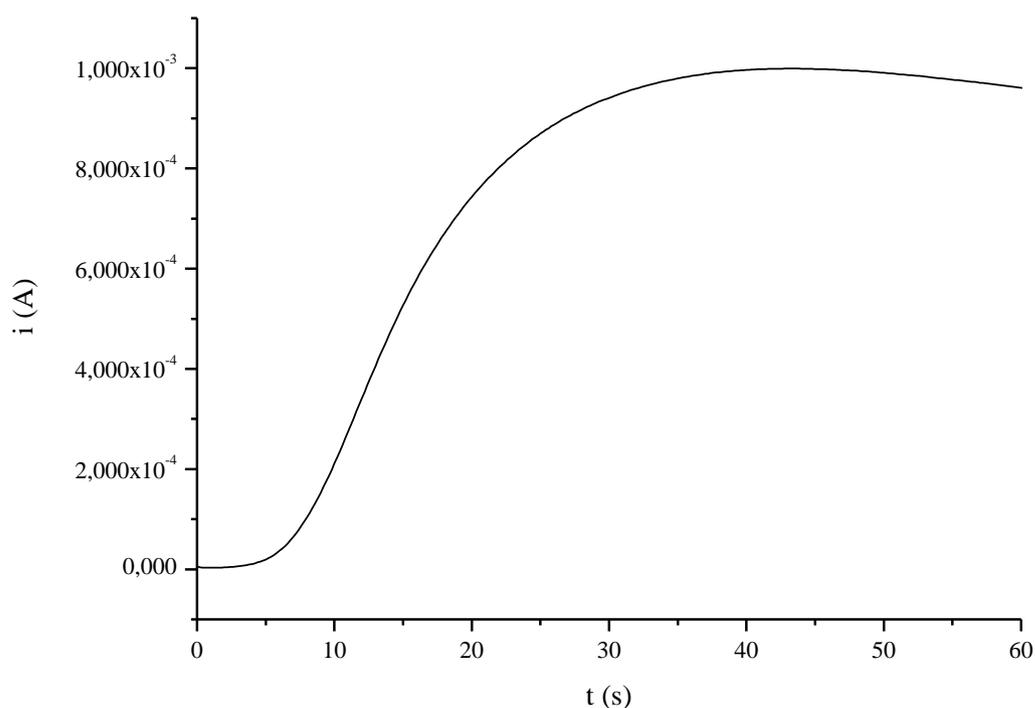


Figura 35 - Deposizione di PEDOT su ITO da soluzione acquosa 5 mM di EDOT monomero e 0,1 M di LiClO₄, per cronoamperometria applicando il potenziale di +1,05 V per 60 s.

Il film ottenuto è visivamente molto simile a quello ottenuto in condizioni potenzio dinamiche eseguendo 4 cicli di voltammetria ciclica, dal punto di vista dello spessore.

La caratterizzazione del film di PEDOT depositato per via potenziostatica è stata effettuata tramite voltammetria ciclica in condizioni del tutto analoghe a quelle imposte per la caratterizzazione del film di PEDOT, depositato per via potenziodinamica.

Sono stati applicati 50 cicli nel range di potenziale da 0 a +0,8 V alla velocità di scansione di 50 mV/s, per verificare anche la stabilità del deposito.

Alcuni voltammogrammi significativi, sono riportati in Figura 36.

Come si può notare la degradazione del polimero è risultata notevole.

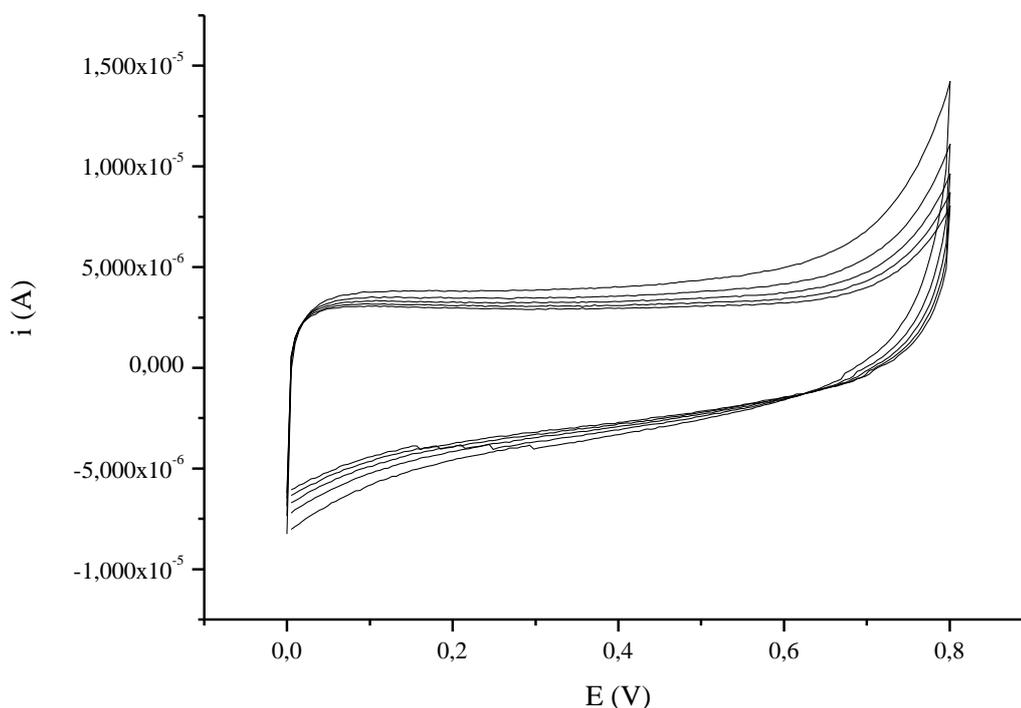


Figura 36 - Studio della degradazione del film di PEDOT depositato su ITO, in soluzione acquosa contenente LiClO_4 0,1 M, per applicazione di 50 cicli di potenziale alla velocità di scansione di 50 mV/s. Sono mostrati 5 cicli (1° , 10° , 20° , 30° , 40°).

È stato poi condotto lo studio di stabilità elettrochimica del film di PEDOT in soluzione di LiClO_4 0,05 M in miscela di acetonitrile ed *o*-diclorobenzene in rapporto 1:1, ottenendo i risultati mostrati in Figura 37.

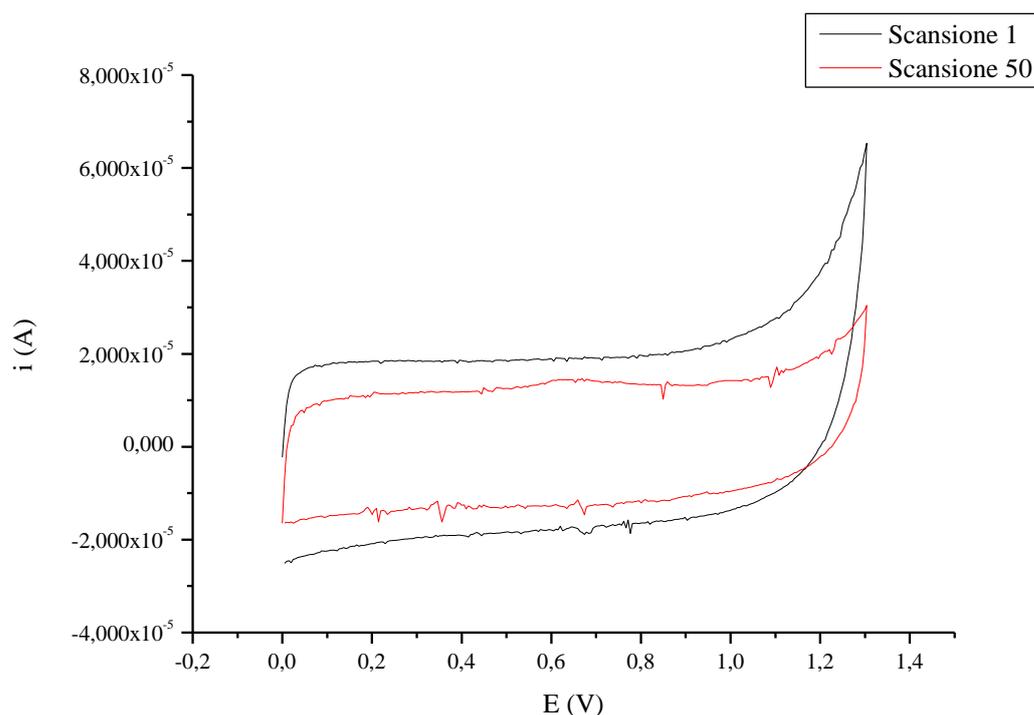


Figura 37 – Studio della degradazione del film di PEDOT depositato su ITO per via potenziostatica, in soluzione 0,05 M di LiClO₄ in acetonitrile/*o*-diclorobenzene 1:1, per applicazione di 50 cicli di potenziale alla velocità di scansione di 50 mV/s. Sono mostrati il primo (curva nera) e l'ultimo ciclo (curva rossa), il range di potenziale scansionato è da 0 a +1,3 V.

Dal confronto tra il primo ed il cinquantesimo ciclo si osserva una degradazione non eccessiva del polimero.

Confrontando i voltammogrammi relativi allo studio della stabilità in solvente organico dei due film di PEDOT, depositati uno con la voltammetria ciclica (Figura 30 a pag. 67) e l'altro con la cronoamperometria (Figura 37), risulta che il film polimerico depositato per via potenziostatica è più stabile rispetto a quello depositato eseguendo una voltammetria ciclica.

Nella caratterizzazione del film depositato per cronoamperometria si osserva infatti una minore degradazione del polimero durante i cicli, quindi tale tecnica, ad eccezione di alcune prove iniziali, è stata scelta per depositare il PEDOT nei successivi campioni da testare.

5.1.2.3 Determinazione dello spessore tramite AFM del film di PEDOT da soluzione 5 mM

Per la determinazione dello spessore del film di PEDOT depositato tramite cronopotenziometria da soluzione 5 M di monomero sono stati preparati tre campioni.

Uno è stato analizzato con la AFM tal quale, mentre gli altri due sono stati sottoposti rispettivamente a 50 e 100 cicli di voltammetria ciclica da 0 a +1,3 V alla velocità di 50 mV/s, in modo da simulare la deposizione della blend su PEDOT. La valutazione dello spessore è stata cioè condotta per questi due campioni in maniera identica al film ottenuto con la deposizione potenziometrica.

Come si può notare dalla Figura 38, il dislivello tra la zona con il PEDOT e quella dove è stato eseguito il solco risulta abbastanza netto, come evidenziato dalla differenza di altezza tra i due punti contrassegnati in rosso.

Lo spessore medio del film di PEDOT è risultato di circa 320 nm.

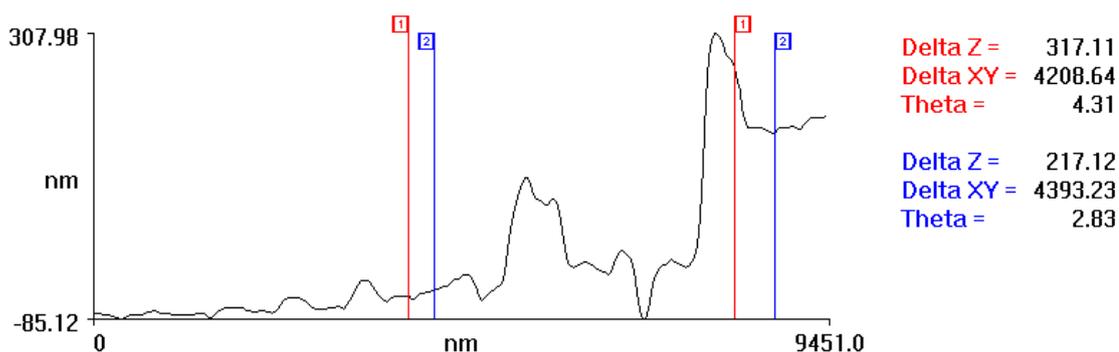


Figura 38 - Profilo di rugosità della superficie del film di PEDOT (spessore = 317 nm) depositato per via potenziostatica da soluzione 5 mM, in un'area in prossimità del confine dell'incisione eseguita con uno spillo.

Lo spessore medio del film ciclato per 100 volte è risultato di circa 45 nm.

Questo risultato conferma quanto già osservato nei voltammogrammi di Figura 37, e cioè che il trattamento elettrochimico in voltammetria ciclica degrada notevolmente il film.

5.2 PROVE DI POLIMERIZZAZIONE DI MONOMERI TIOFENICI SU ITO TAL QUALE E MODIFICATO CON PEDOT

5.2.1 Scelta della miscela di solventi per l'esecuzione della polimerizzazione

In accordo con lavori pubblicati in letteratura [43], ed in base alla solubilità dei derivati tiofenici, del fullerene e dell'elettrolita di supporto (Tabella 2 e Tabella 3), si è scelto di utilizzare la miscela *o*-diclorobenzene ed acetonitrile come solvente. Sono state ovviamente studiate le proporzioni idonee per la migliore solubilizzazione. Il rapporto volumetrico 1:1 è risultato quello ottimale.

| Solvente | Solubilità (mg/ml) |
|--------------------------------|---------------------------|
| Toluene | 2,8 |
| Clorobenzene | 7,0 |
| <i>o</i>-diclorobenzene | 27,0 |

Tabella 2 – Solubilità del fullerene in alcuni solventi organici. [44]

| Solvente | Solubilità (mg/ml) |
|---------------------|---------------------------|
| Acetonitrile | 16,3 |
| Nitrobenzene | 0,2 |

Tabella 3 – Solubilità del LiClO₄ in alcuni solventi organici. [45]

È stata eseguita infine una prova di solubilità del LiClO₄ nella miscela di acetonitrile ed *o*-diclorobenzene 1:1, che ha permesso di fissare un valore massimo di concentrazione di elettrolita di supporto pari a 0,05 mol/L.

È stato registrato un voltammogramma ciclico per tutte le soluzioni contenenti il solo elettrolita di supporto usate per le polimerizzazioni dei monomeri tiofenici per definire la finestra di potenziale utilizzabile perché non avvenga la scarica del solvente (-1 ÷ +1,5 V).

5.2.2 Elettropolimerizzazioni di alcuni monomeri tiofenici su ITO tal quale

Sono state eseguite prove di polimerizzazione di alcuni monomeri tiofenici, quali 3-(6-bromoesil)tiofene (T6Br), 3-metiltiofene e 2,2'-bitiofene.

Dei tre monomeri presi in considerazione, solo per il terzo è stato possibile raggiungere il potenziale di ossidazione all'interno della finestra elettrochimica consentita. Come si osserva in Figura 39, esemplificativa del caso del T6Br, non si verifica l'atteso aumento di corrente ad ogni ciclo che indicherebbe il decorso di una polimerizzazione.

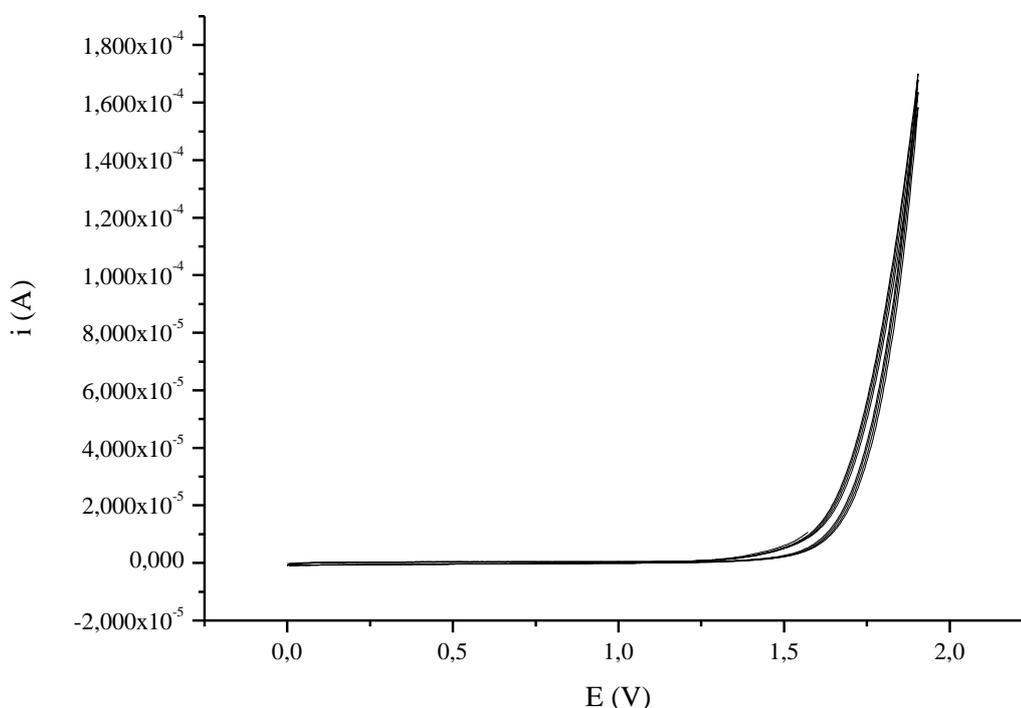


Figura 39 - Voltammogrammi registrati alla velocità di 50 mV/s per la polimerizzazione del T6Br da soluzione di monomero 4 mM e LiClO₄ 0,05 M in acetonitrile ed *o*-diclorobenzene 1:1. Sono mostrati 10 cicli con scansione da 0 a +1,4 V.

Poiché è stato riportato in letteratura [46] che l'introduzione di BFEE abbassa il potenziale di ossidazione dei monomeri tiofenici, è stata utilizzata alternativamente, una soluzione di α -cloronaftalene e BFEE in rapporto 2:1.

L'aggiunta di α -cloronaftalene è motivata in previsione della necessità di polimerizzare la blend contenente il fullerene nei campioni da testare, in quanto il fullerene è altamente

solubile in questo solvente. Nemmeno in questo caso è stato possibile polimerizzare il T6Br ed il 3-metiltofene, pertanto la ricerca si è focalizzata solo sul 2,2'-bitiofene.

5.2.2.1 Polimerizzazione del 2,2'-bitiofene

Per la polimerizzazione di questo monomero sono state eseguite prove sia in potenziostatica che in potenzi dinamica prima su ITO tal quale ed in seguito su ITO modificato con PEDOT.

- Polimerizzazione del 2,2'-bitiofene su ITO tal quale

La polimerizzazione per via elettrochimica è stata condotta inizialmente con una soluzione 10 mM di monomero in acetonitrile/ *o*-diclorobenzene 1:1 e LiClO₄ 0,05 M, scansionando il potenziale nell'intervallo da 0 a +1,8 V, alla velocità di 50 mV/s per 20 cicli. Dai voltammogrammi si è osservato chiaramente il loop di crescita del polimero e si è riscontrato che l'ossidazione del monomero inizia circa a +1,25 V.

Visivamente si è osservata la formazione di un film di colore rosso-bruno come mostrato in Figura 40.



Figura 40 – Film di politiofene depositato su ITO non modificato per CV da soluzione 10 mM di monomero, 0,05 M di LiClO₄ in *o*-diclorobenzene e acetonitrile 1:1.

In Figura 41 è riportato il voltammogramma di caratterizzazione del politiofene registrato nello stesso solvente, ma in assenza di monomero ed in Figura 42, lo spettro UV-Vis-NIR.

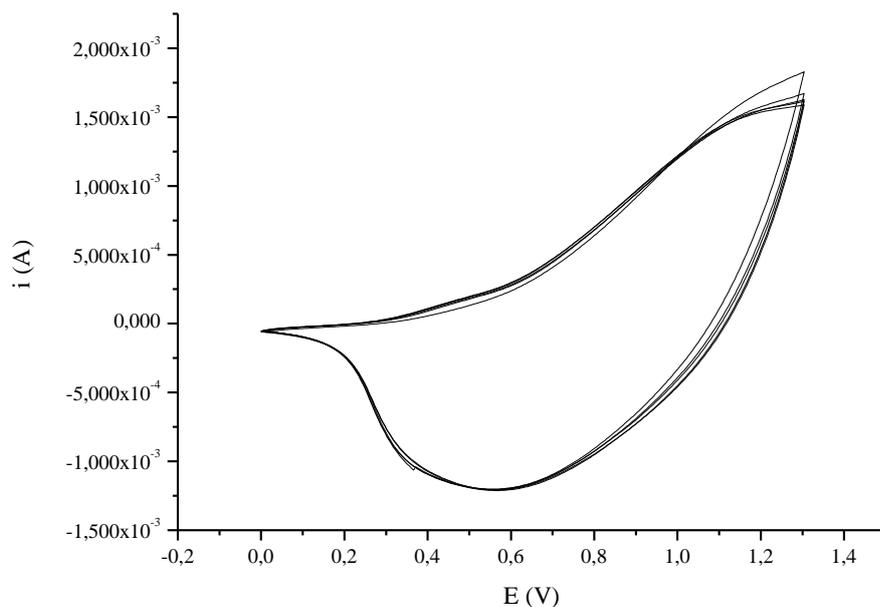


Figura 41 - Studio della degradazione del film di politiofene depositato su ITO, in soluzione di LiClO_4 0,05 M in acetonitrile/*o*-diclorobenzene 1:1, per applicazione di 5 cicli di potenziale alla velocità di scansione di 50 mV/s. Range di potenziale: da 0 a +1,3 V.

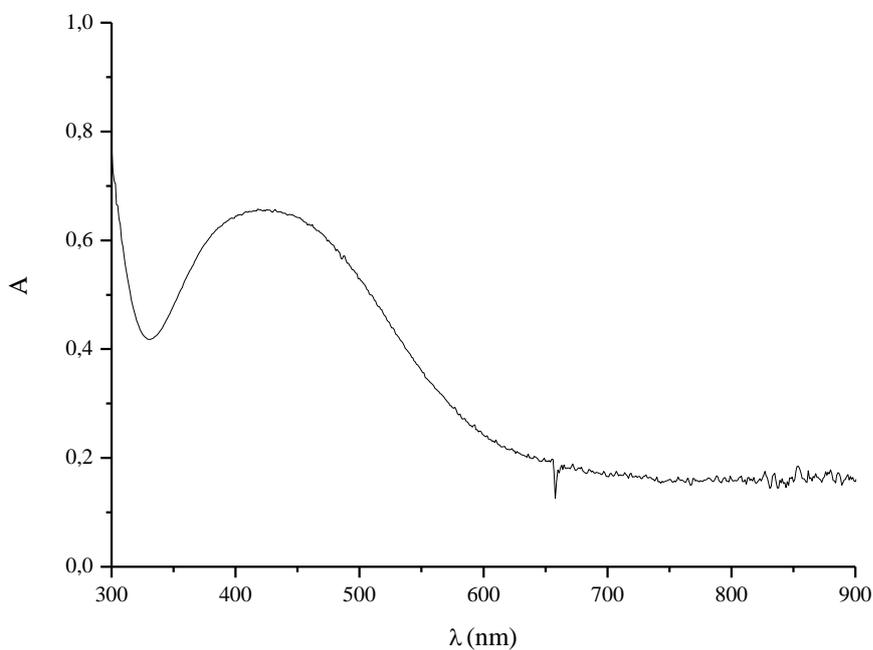


Figura 42 - Spettro UV-Vis-NIR del film di politiofene depositato su ITO, da soluzione di 2,2'-bitiofene 10 mM e LiClO_4 0,05 M in acetonitrile/*o*-diclorobenzene 1:1, per applicazione di 20 cicli di potenziale alla velocità di scansione di 50 mV/s. Range di potenziale: da 0 a +1,3 V.

Il film di politiofene mostra una buona stabilità elettrochimica.

Nello spettro in Figura 42 si osserva un picco allargato intorno a 460 nm, tipico della transizione $\pi-\pi^*$ dei doppi legami coniugati nella catena polimerica [47].

È stato condotto anche uno studio per verificare la concentrazione minima di monomero necessaria per realizzare l'elettropolimerizzazione, nelle condizioni descritte. Tale valore è risultato 1 mM ed i voltammogrammi registrati durante la crescita del politiofene a partire da soluzione 1 mM del monomero sono mostrati in Figura 43.

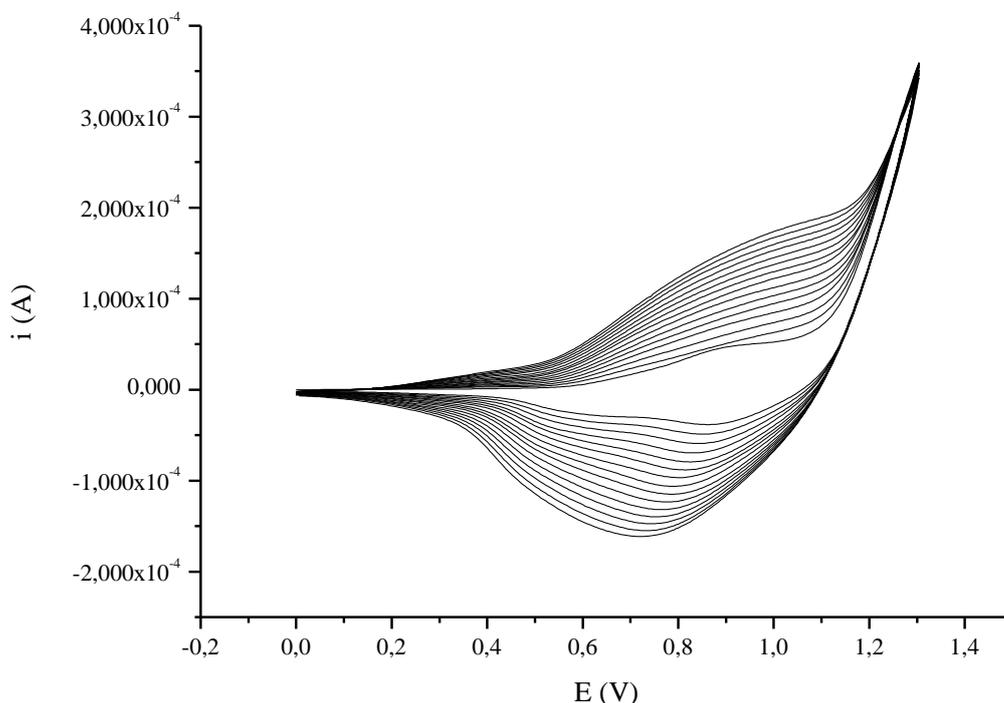


Figura 43 - Voltammogrammi registrati a 50 mV/s per la polimerizzazione di 2,2'-bitiofene 10 mM su ITO non modificato, in soluzione 0,05 M di LiClO₄ in *o*-diclorobenzene e acetonitrile 1:1. Sono stati eseguiti 20 cicli nell'intervallo di potenziale da 0 a +1,3 V.

- *Polimerizzazione potenziodinamica del 2,2'-bitiofene su ITO modificato con PEDOT*

Avendo ottenuto risultati positivi per la polimerizzazione su ITO, si è elettropolimerizzato il 2,2'-bitiofene anche su ITO modificato con PEDOT, allo stato ossidato, ciclando il potenziale nello stesso intervallo. Sono state eseguite diverse

elettrosintesi, variando parametri quali la concentrazione del monomero ed il numero dei cicli.

I risultati ottenuti sono perfettamente sovrapponibili a quelli relativi all'ITO tal quale, confermando così che il PEDOT nello stato ossidato è conduttore e non ostacola l'elettropolimerizzazione.

A titolo di esempio in Figura 44 sono riportati i voltammogrammi di crescita per una soluzione a una concentrazione 10 mM di monomero.

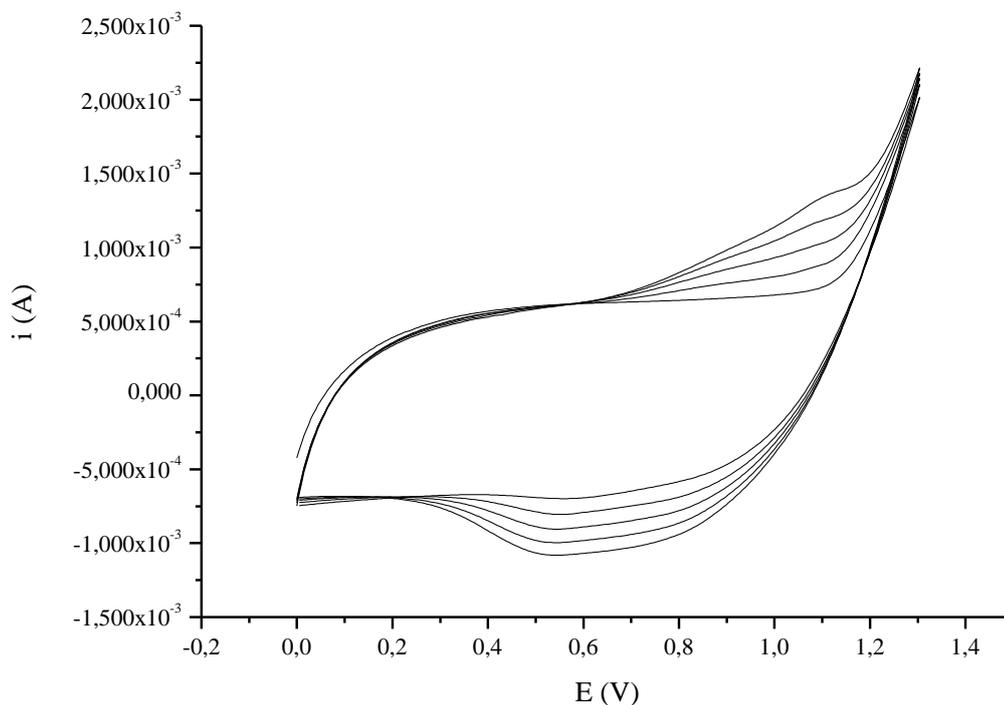


Figura 44 - Voltammogrammi registrati a 50 mV/s per la polimerizzazione di 2,2'-bitiofene 10 mM su ITO modificato con PEDOT, in soluzione 0,05 M di LiClO₄ in *o*-diclorobenzene e acetonitrile 1:1. Sono stati eseguiti 5 cicli nell'intervallo di potenziale da 0 a +1,3 V.

5.3 ELETTRRODEPOSIZIONE DELLA BLEND

La blend è stata elettrodepositata prima su ITO tal quale, poi su ITO modificato con il PEDOT, utilizzando le condizioni operative sopra descritte, aggiungendo però il fullerene alla miscela di solventi. Avendo verificato, dopo aver registrato un voltammogramma ciclico del solo fullerene, che nella finestra di potenziale utilizzata per l'elettrosintesi del politiofene, l'elettron-accettore della blend non è elettroattivo, si è sfruttata la spettrofotometria UV-Vis per confermare l'effettivo "inserimento" del fullerene nel film politiofenico.

Il voltammogramma relativo al solo fullerene è mostrato in Figura 45. Si riporta solo la scansione a potenziali catodici in quanto nella finestra anodica non avveniva alcun processo elettrochimico. Come si nota, il sistema è perfettamente reversibile, e non si osserva un progressivo aumento di corrente che oggettivamente la crescita del polimero.

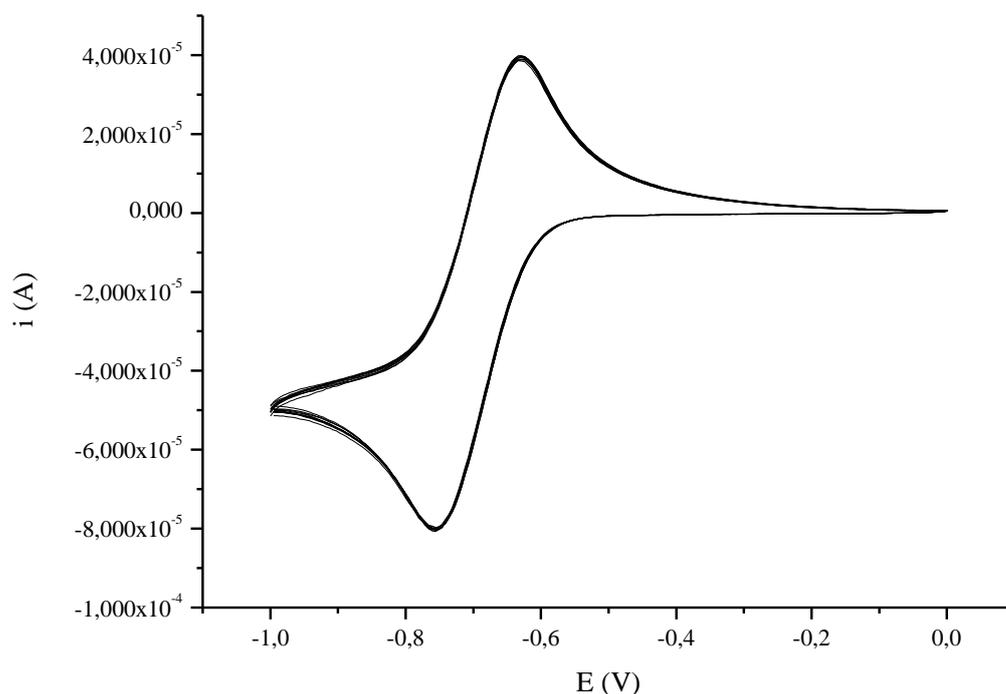


Figura 45 - Voltammogrammi registrati a 50 mV/s relativi alla caratterizzazione del PCBM 0,75 mM in soluzione di LiClO₄ 0,05 M in acetonitrile/o-diclorobenzene 1:1. Il range di potenziale scansionato è da -1 a +1,3 V.

Lo spettro della blend con fullerene è mostrato in Figura 46.

Lo spettro del fullerene in soluzione di *o*-diclorobenzene ed acetonitrile 1:1 è riportato in Figura 47, da cui si evidenzia che l'elettron-accettore presenta una banda di assorbimento molto stretta centrata a 320 nm.

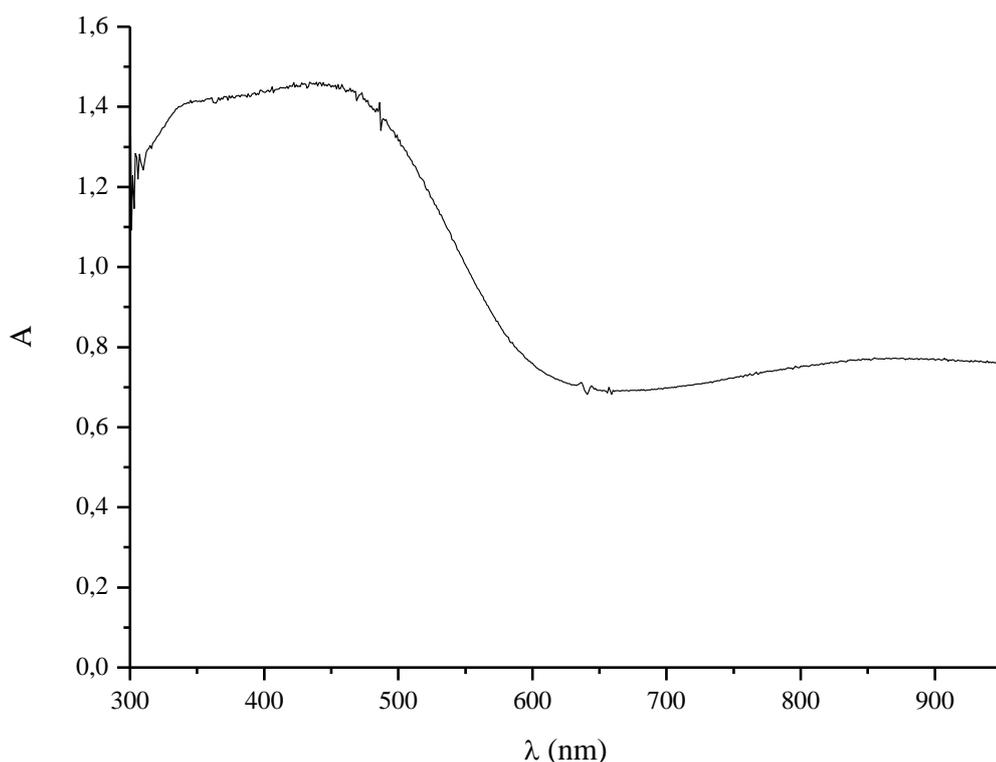


Figura 46 – Spettro UV-Vis-NIR registrato per caratterizzare la blend di politiofene e fullerene depositata su ITO da soluzione di 2,2'-bitiofene 10 mM, C₆₀ 0,2 mM e LiClO₄ 0,05 M in *o*-diclorobenzene e acetonitrile 1:1, eseguendo 5 cicli nel range da 0 a +1,3 V alla velocità di 50 mV/s.

Benché lo spettro di assorbimento registrato per la blend mostri una banda molto allargata nella zona 300 ÷ 500 nm, se confrontato con quello riportato in Figura 42 e relativo al solo politiofene, consente di affermare che il fullerene è presente nel film politiofenico.

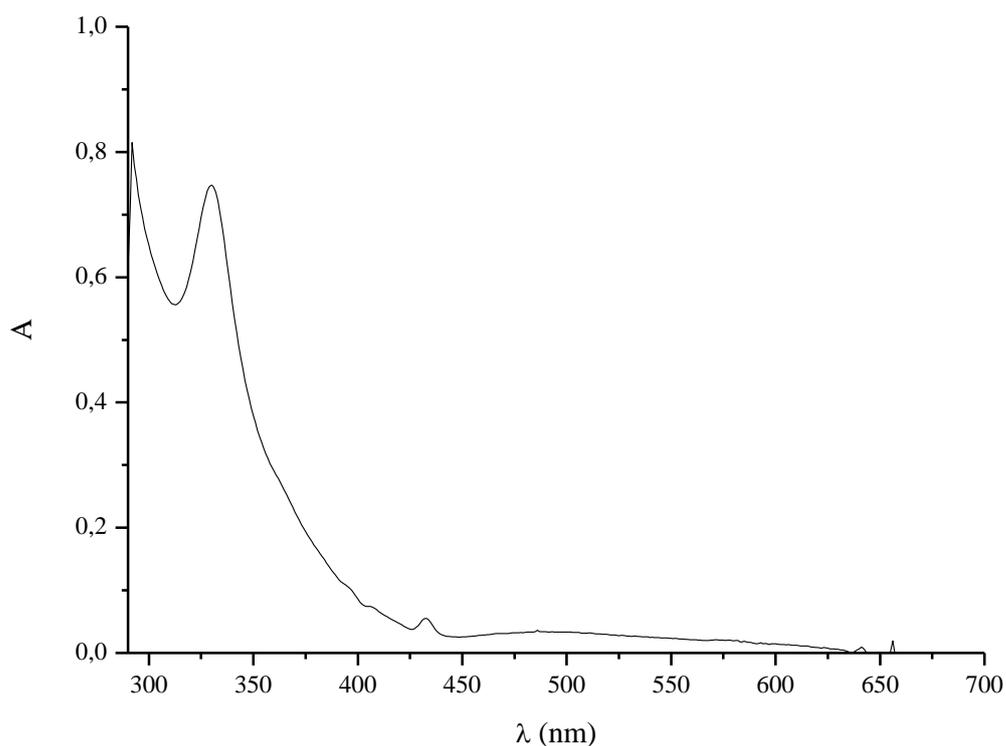


Figura 47 - Spettro UV-Vis acquisito per la caratterizzazione del fullerene in soluzione di *o*-diclorobenzene ed acetonitrile 1:1.

Come è stato precedentemente affermato, il PCBM risulta più solubile nei solventi organici del fullerene. Anche usando tale composto, si sono depositate delle blend su ITO tal quale e modificato con PEDOT, utilizzando concentrazioni superiori a quelle del fullerene (0,75 mmol/L vs 0,2 mmol/L, portando così il rapporto accettore/ 2,2'-bitiofene, 1:4). Lo spettro UV-Vis-NIR della blend a base di PCBM mostrava un aumento più evidente dell'assorbanza nella regione di lunghezze d'onda tipiche della banda di assorbimento del derivato fullerenico ($\lambda_{\max} = 320$ nm). In Figura 48 lo spettro della blend con PCBM è sovrapposto allo spettro di caratterizzazione della blend contenente fullerene, già mostrato in Figura 46. È facilmente evidenziabile il fatto che, operando a concentrazioni maggiori di accettore, si ottiene un più efficiente “inserimento” nella blend. Poiché non è possibile avere dati quantitativi sulla blend, ottenuta per via elettrosintetica rispetto a quella ottenuta mescolando i polimeri sintetizzati per via chimica, occorre preventivamente eseguire i test corrente/tensione sulle celle per valutare la concentrazione ottimale dell'accettore nella soluzione di elettrosintesi.

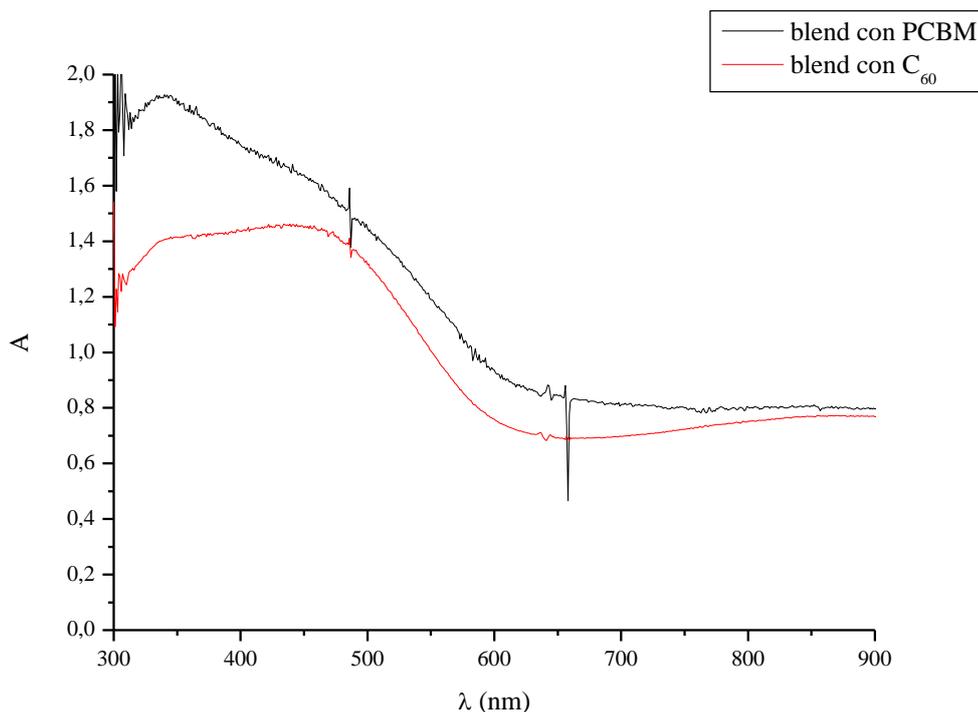


Figura 48 - Sovrapposizione degli spettri UV-Vis-NIR delle blend con PCBM (in nero) e con fullerene (in rosso). La blend contenente fullerene è stata depositata da soluzione di 2,2'-bitiofene 10 mM LiClO₄ 0,05 M e fullerene 0,2 mM in *o*-diclorobenzene e acetonitrile 1:1, eseguendo 5 cicli nell'intervallo di potenziale da 0 a +1,3 V alla velocità di 50 mV/s. La blend contenente PCBM è stata depositata da soluzione analoga, contenente PCBM 0,75 mM, eseguendo 10 cicli nello stesso intervallo di potenziale e alla stessa velocità di scansione.

5.3.1 Test di funzionamento delle celle

Sono stati preparati quattro campioni da testare, che si differenziano per le modalità di deposizione del PEDOT e della blend, scelte in base ai risultati precedenti.

I primi due campioni sono stati realizzati depositando il PEDOT su ITO mediante voltammetria ciclica da soluzione acquosa di EDOT 5 mM, eseguendo 10 cicli nell'intervallo di potenziale da -0,2 a +1,05 V, alla velocità di scansione di 50 mV/s, e depositando la blend da soluzione 1 mM di monomero e 0,2 mM di fullerene, eseguendo 30 cicli di voltammetria da 0 a +1,3 V alla velocità di 50 mV/s.

Gli altri due campioni sono stati preparati depositando il PEDOT su ITO mediante voltammetria ciclica da soluzione 20 mM di EDOT, eseguendo 5 cicli nel range di potenziale da -0,2 a +1,05 V, alla velocità di scansione di 50 mV/s e depositando la blend

da soluzione di monomero 1 mM e di fullerene 0,2 mM, eseguendo 100 cicli di voltammetria alla velocità di 50 mV/s.

Sono state testate le prestazioni dei quattro campioni, registrando un grafico corrente/potenziale sia al buio che durante l'esposizione alla luce della lampada Solar simulator.

I campioni hanno tutti mostrato un comportamento resistivo, sia durante l'esecuzione dei test al buio che durante le prove eseguite esponendo i campioni alla luce. In Figura 49 è mostrato un esempio di responso corrente/tensione.

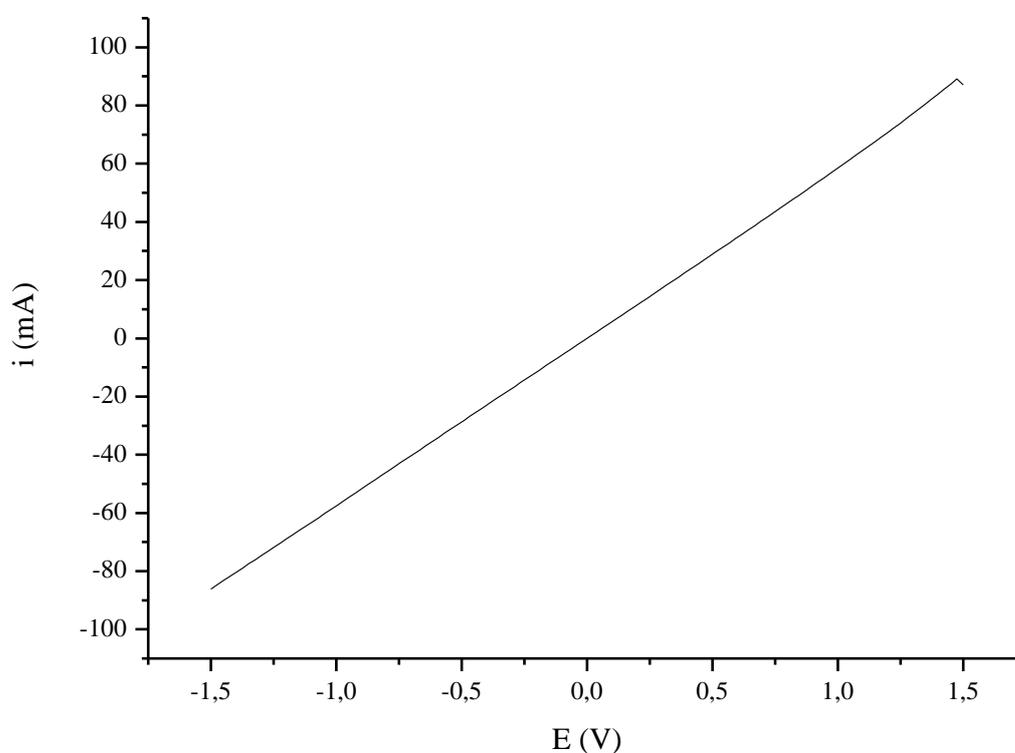


Figura 49 - Curva del responso corrente/tensione del primo campione testato come diodo. Il PEDOT è stato depositato su ITO mediante CV da soluzione acquosa di EDOT 5 mM, eseguendo 10 cicli nell'intervallo di potenziale da -0,2 a +1,05 V alla velocità di scansione di 50 mV/s, mentre la blend è stata depositata da soluzione 1 mM di monomero e 0,2 mM di fullerene, eseguendo 30 cicli di voltammetria da 0 a +1,3 V alla velocità di 50 mV/s.

La causa del comportamento resistivo delle celle è stata attribuita ad un cortocircuito causato ad accidentale deposizione di alluminio su ITO, dovuto probabilmente a discontinuità nel film polimerico. L'esecuzione di un elevato numero di cicli di

potenziale per depositare la blend comporta, come già osservato, una degradazione progressiva del film di PEDOT, che è già poco resistente dal punto di vista meccanico, in quanto piuttosto spesso.

Per evitare di cortocircuitare le celle, i campioni successivi sono stati preparati con modalità che consentissero di ottenere film polimerici più sottili.

5.3.2 Effetto della presenza del fullerene nella blend

Si è deciso di realizzare tre campioni depositando su ITO, tramite voltammetria ciclica, un film più sottile di PEDOT ed il politiofene. Un campione non conteneva fullerene, mentre per gli altri due la blend è stata depositata con diversi spessori.

Il film di PEDOT è stato depositato su ITO da soluzione 5 mM di monomero, eseguendo 3 cicli di voltammetria ciclica da -0,2 a +1,05 V alla velocità di scansione di 50 mV/s.

La deposizione della blend di politiofene senza fullerene è stata eseguita da soluzione di monomero 3 mM e LiClO₄ 0,05 M, applicando 100 cicli di potenziale da 0 a +1,3 V, alla velocità di scansione di 50 mV/s.

Per il secondo e terzo campione la deposizione della blend è stata eseguita con modalità analoghe a quelle impiegate per il campione precedente, ma in presenza di fullerene 0,2 mM, applicando rispettivamente 100 e 150 cicli di potenziale, in modo da incrementare lo spessore della blend.

5.3.2.1 Test di funzionamento delle celle

Il primo campione senza fullerene, testato al buio, ha mostrato un responso corrente/tensione tipico di un diodo e durante l'esposizione alla luce, per studiare il suo funzionamento come cella solare, ha evidenziato un debole effetto fotovoltaico della cella. La sovrapposizione delle due curve è mostrata in Figura 50.

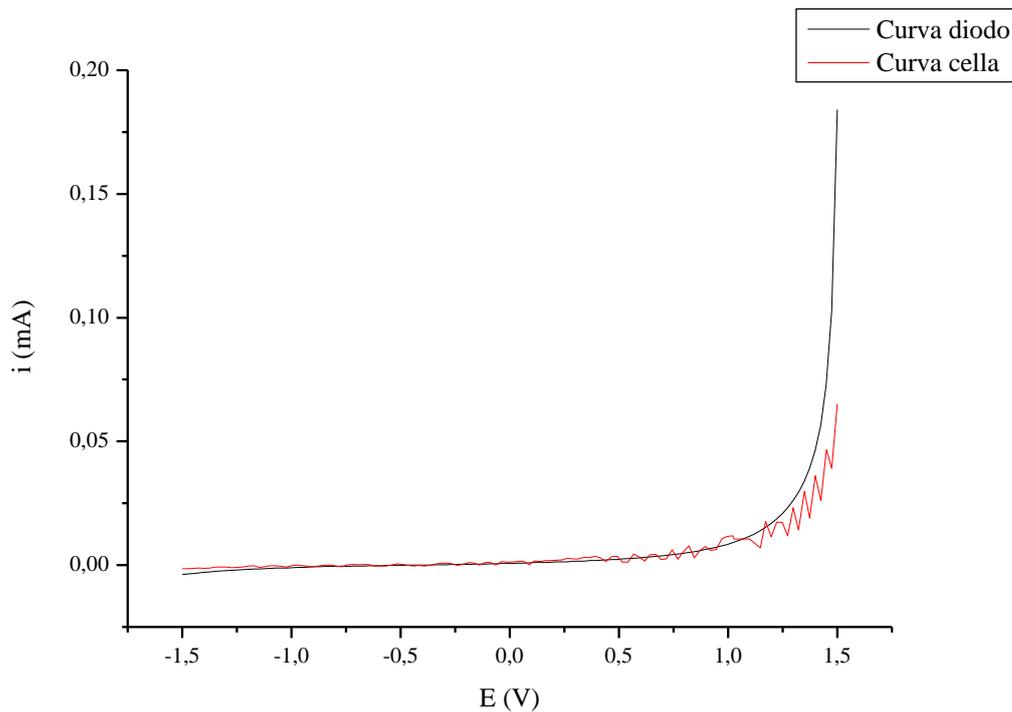


Figura 50 – Sovrapposizione delle curve corrente/tensione del campione senza fullerene testato come diodo (curva in nero) e come cella solare (curva in rosso).

In modo analogo sono stati testati anche gli altri due dispositivi. Entrambi hanno mostrato un comportamento da diodo durante i test al buio, ed un debole effetto fotovoltaico durante la registrazione del responso corrente/tensione, se esposti alla luce.

A titolo di esempio, in Figura 51, sono mostrate le curve da diodo e da cella relative al campione composto da blend contenente fullerene, depositata eseguendo 100 cicli di CV. Non sono stati eseguiti calcoli di efficienza, né valutazioni dei parametri delle celle in quanto le prestazioni sono risultate molto scarse. Tuttavia osservando i responsi (Figura 51) si nota che, per le celle in cui la blend contiene fullerene, è maggiore la distanza tra le due curve registrate al buio (curva del diodo) e durante l'esposizione alla luce (curva della cella), rispetto a quanto accadeva per il dispositivo senza fullerene (Figura 50). Ne consegue che il fullerene è necessario ai fini della fotogenerazione della corrente.

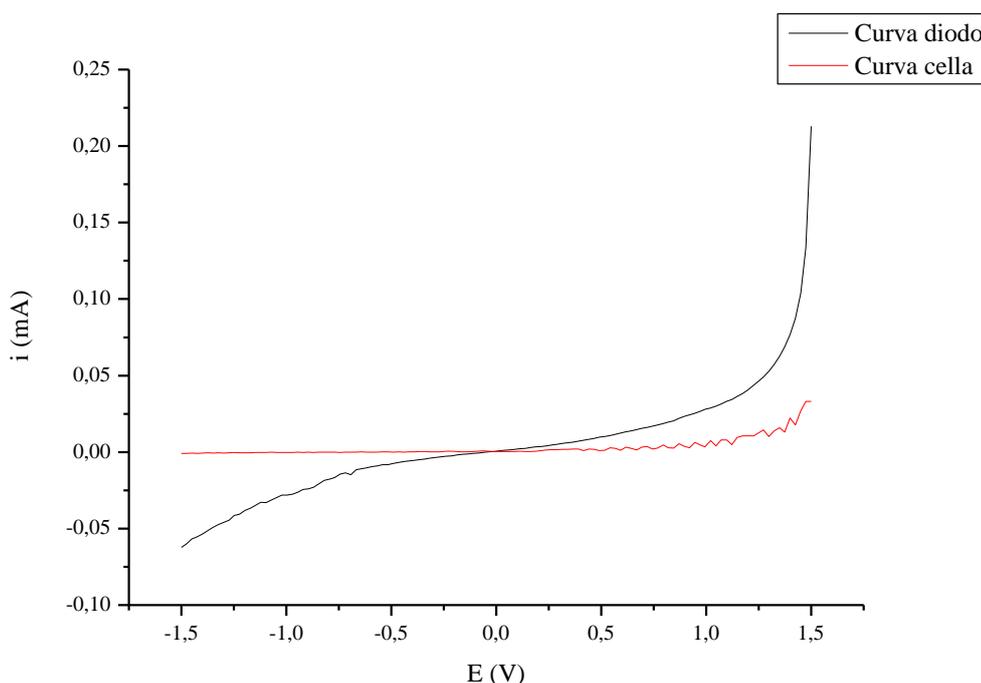


Figura 51 – Sovrapposizione delle curve corrente/tensione relative al campione costruito depositando la blend da soluzione contenente fullerene e con 100 cicli di potenziale, testato come diodo (curva in nero) e come cella solare (curva in rosso).

5.3.3 Test di funzionamento di campioni con PCBM come accettore nella blend

Si è deciso di preparare quattro campioni mantenendo inalterate le condizioni di deposizione del film di PEDOT ed utilizzando una blend a base di politiofene e PCBM, al posto del fullerene. Oltre a ciò si è deciso di studiare l'influenza sul funzionamento delle celle del trattamento termico di essiccazione del film di PEDOT, prima della polimerizzazione della blend.

Per ridurre le possibili cause di non funzionamento delle celle, i campioni sono stati metallizzati e testati il giorno immediatamente seguente alla deposizione dei film, poiché prove precedenti hanno permesso di capire che, a causa della scarsa stabilità dei depositi polimerici, il fattore tempo riveste un ruolo rilevante sui risultati. Per i campioni precedentemente testati, erano infatti trascorsi alcuni giorni tra la deposizione dei film e la realizzazione del catodo di alluminio, per motivi di gestione dell'evaporatore di Edwards appartenente al gruppo di ricerca del Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali.

Cap. 5 - Risultati e discussione

Per la deposizione del film di PEDOT è stata utilizzata la modalità di deposizione adottata per i precedenti campioni; sono stati infatti eseguiti tre cicli di voltammetria ciclica da -0,2 a +1,05 V, alla velocità di scansione di 40 mV/s.

La blend con PCBM è stata poi depositata mantenendo inalterata la composizione della soluzione organica che, in questo caso conteneva PCBM 0,75 mM, eseguendo 100 cicli da 0 a +1,3 V, alla velocità di 50 mV/s.

Al termine della deposizione del PEDOT, due campioni sono stati asciugati all'aria, mentre gli altri due sono stati essiccati in stufa a 90 °C per 30 minuti. Dopo la deposizione della blend, i campioni sono stati essiccati nuovamente in stufa a 90 °C per 30 minuti.

L'aspetto dei quattro campioni dopo la deposizione della blend è mostrato in Figura 52.

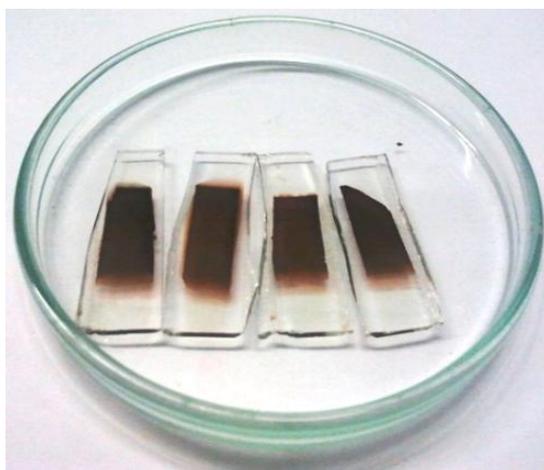


Figura 52 – Fotografia dei quattro campioni preparati. Da sinistra verso destra: campioni 1 e 2 non essiccati dopo la deposizione del PEDOT, campioni 3 e 4, essiccati dopo la deposizione del PEDOT.

A titolo di esempio, il responso corrente/tensione al buio, ottenuto per il campione 1, è mostrato in Figura 54.

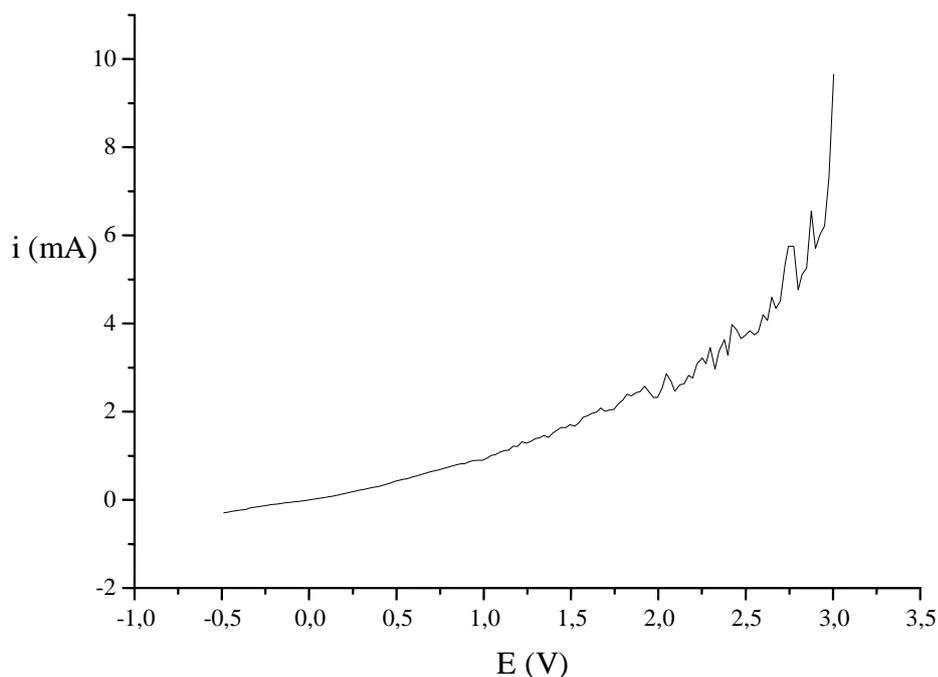


Figura 53 - Curva del responso corrente/tensione del campione 1 testato come diodo.

Come si vede il campione testato mostra una curva analoga a quella di un diodo.

Il responso corrente/tensione di tale dispositivo, testato come cella, mostrava un comportamento isolante, con segnali di corrente che oscillavano intorno allo zero.

Il secondo campione si comportava in maniera analoga. Il terzo ed il quarto campione hanno mostrato curve corrente/tensione tipiche di un diodo, quanto testati al buio, ed un debole effetto fotovoltaico nei test eseguiti sotto illuminazione. Nonostante gli scarsi risultati, i campioni preparati essiccando il film di PEDOT prima della deposizione della blend, hanno quindi mostrato prestazioni migliori (Tabella 4).

| Campione | Jsc (mA/cm²) | Voc (V) | Efficienza % | FF % |
|-----------------|--------------------------------|----------------|---------------------|-------------|
| 1 | $0,0023 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | 0,00000 | 21,32 |
| 2 | $3,7583 \cdot 10^{-4}$ | 0,19 | 0,00000 | 23,16 |
| 3 | $2,90824 \cdot 10^{-3}$ | 0,15 | 0,00001 | 26,58 |
| 4 | $1,20989 \cdot 10^{-3}$ | 0,60 | 0,00001 | 18,71 |

Tabella 4 – Parametri caratteristici delle quattro celle solari testate.

5.3.4 Elettropolimerizzazione della blend su PEDOT:PSS depositato in modo meccanico

Per diminuire il numero di variabili, si è deciso di utilizzare il PEDOT:PSS chimico, al posto del PEDOT elettrochimico e di elettropolimerizzare solo la blend.

Il PEDOT:PSS, depositato in modo meccanico con lo stendi-film, consente di ottenere uno spessore desiderato di circa 50 nm. Il film ottenuto è stato caratterizzato tramite spettrofotometria UV-Vis-NIR (Figura 54).

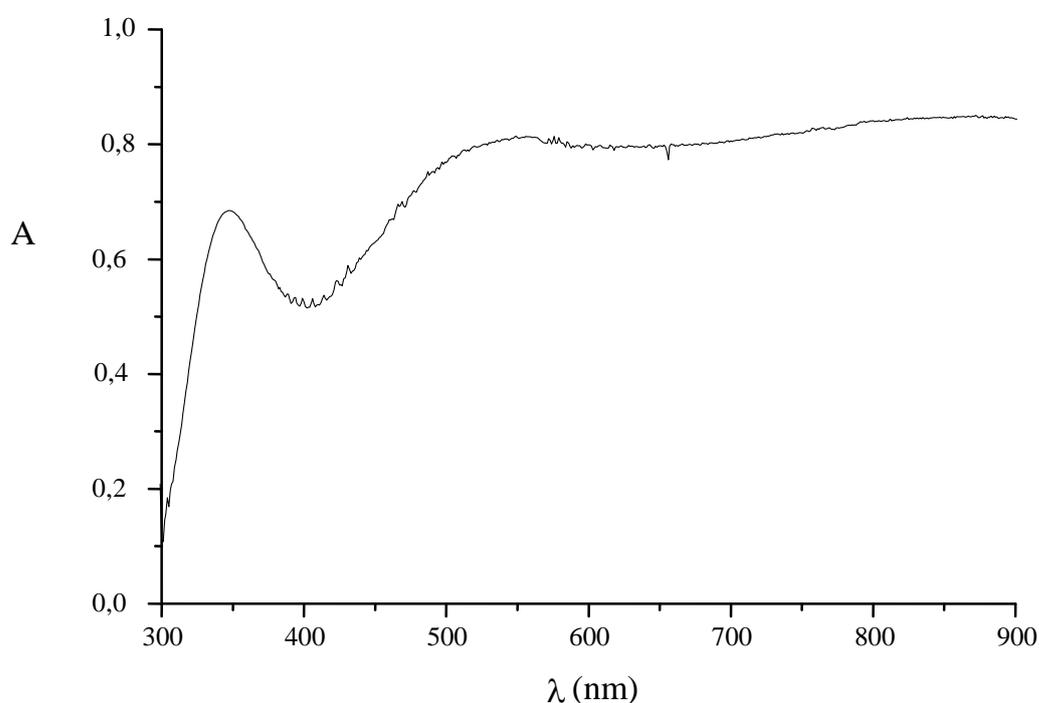


Figura 54 - Spettro UV-Vis-NIR per la caratterizzazione del PEDOT:PSS depositato in modo meccanico su ITO.

5.3.4.1 Prove preliminari di deposizione potenziostatica della blend su ITO

Per questi dispositivi la blend è stata depositata solo per via potenziostatica, in base ai risultati ottenuti sulla degradazione del PEDOT:PSS, in seguito all'applicazione di cicli di potenziale. Infatti eseguendo tre cicli di voltammetria ciclica in soluzione di LiClO_4 0,05 M in *o*-diclorobenzene ed acetonitrile, si è notata una notevole degradazione del

PEDOT:PSS commerciale, evidenziata dalla diminuzione del picco di ossidazione (Figura 55), in modo analogo a quanto osservato per il PEDOT elettrochimico.

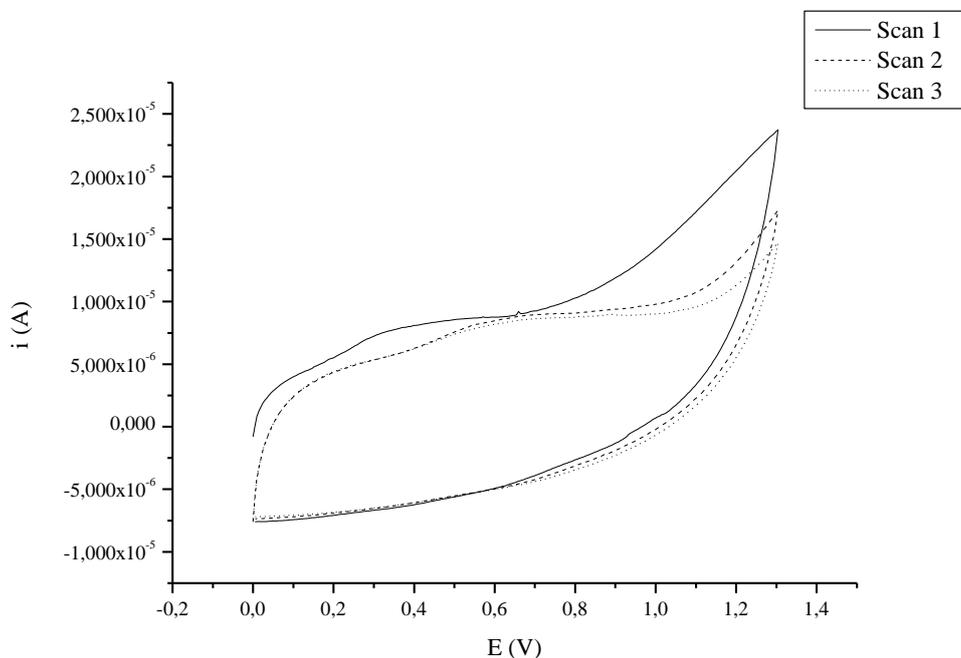


Figura 55 - Voltammogramma registrato a 50 mV/s per la caratterizzazione del film di PEDOT:PSS depositato su ITO, in soluzione 0,05 M di LiClO₄ in *o*-diclorobenzene e acetonitrile 1:1.

Per individuare il potenziale di ossidazione del 2,2'-bitiofene per l'ITO modificato con PEDOT:PSS, è stata eseguita una voltammetria ciclica da 0 a +1,3 V da cui è emerso che l'ossidazione del monomero inizia intorno ad +1,1V ÷ +1,2 V.

- *Caratterizzazioni UV-Vis-NIR della blend su ITO modificato con PEDOT:PSS*

Per verificare l'ingresso del PCBM nella blend, durante la polimerizzazione potenziostatica su ITO, è stato acquisito uno spettro UV-Vis-NIR dopo deposizione, che è stato confrontato con quello del solo politiofene, acquisito in precedenza (Figura 56).

Per la registrazione dello spettro UV-Vis-NIR si è scelto di depositare un film più sottile ai fini di ottenere valori di assorbanza accettabili. In particolare si è scelto un tempo di imposizione del potenziale di soli 100 secondi.

Come si osserva in Figura 56, lo spettro della blend mostra una banda allargata centrata a 345 nm, tipica del fullerene.

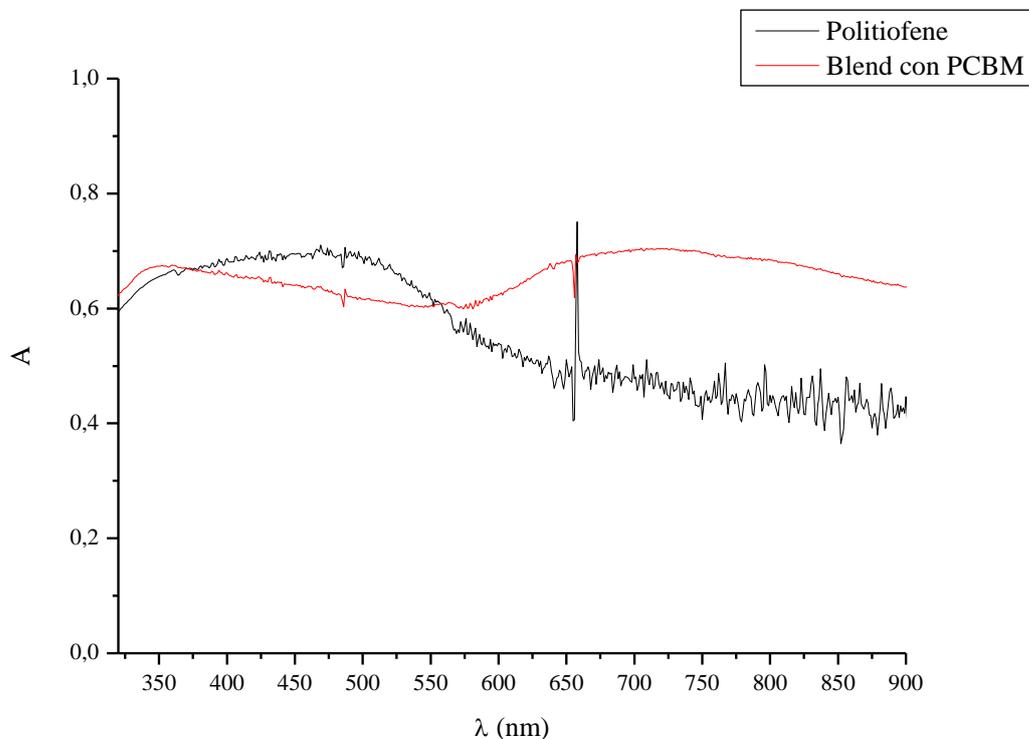


Figura 56 – Confronto degli spettri UV-Vis-NIR acquisiti per la caratterizzazione del politiófene (in nero) e della blend con PCBM (in rosso) depositati su ITO, mediante cronoamperometrie eseguite nelle medesime condizioni.

Per il corretto funzionamento delle celle, è importante che il PEDOT si trovi nello stato ossidato, cioè conduttore, mentre la blend deve essere nello stato neutro. Per questo motivo, si è condotto uno studio per definire il potenziale idoneo, da applicare al termine della deposizione dei film polimerici.

Il potenziale “di compromesso” è stato scelto osservando i voltammogrammi di caratterizzazione del PEDOT e del politiófene: nell’intervallo tra +0,2 e +0,4 V si ottengono i polimeri nello stato desiderato.

Per studiare se l’applicazione di questo potenziale possa alterare la concentrazione del PCBM nella blend, il vetrino di ITO, dopo deposizione dei due film polimerici, è stato mantenuto al potenziale di compromesso (+0,4 V per 180 secondi) ed è stato immediatamente acquisito uno spettro UV-Vis-NIR (Figura 57).

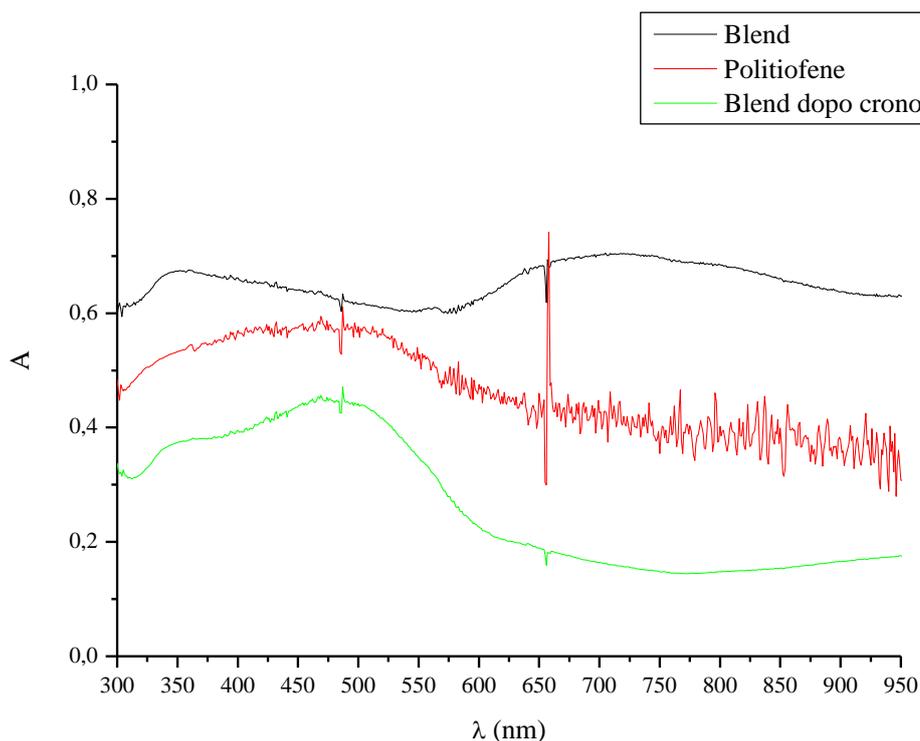


Figura 57 – Confronto degli spettri UV-Vis-NIR: politiófene (curva rossa), blend depositata su ITO non modificata (curva nera), blend dopo la cronoamperometria eseguita in soluzione 0,05 M di LiClO_4 in *o*-diclorobenzene ed acetonitrile 1:1 al potenziale di +0,4 V (curva verde).

Dopo l'applicazione del potenziale di +0,4 V, si osserva sostanzialmente una migliore definizione della banda di assorbimento del politiófene, imputabile alla forma neutra del polimero, ($\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$) mentre è ancora evidente il picco di assorbimento a circa 350 nm, dovuto alla presenza di fullerene nella blend. Questi risultati confermano che il potenziale operativo di +0,4 V è idoneo per avere la blend nella forma neutra.

5.3.4.2 Dispositivi a base di PEDOT:PSS e blend ottenuta per via potenziostatica

La deposizione potenziostatica è stata eseguita impiegando una soluzione di 2,2'-bitiófene 3 mM e di LiClO_4 0,05 M in *o*-diclorobenzene e acetonitrile in rapporto 1:1 con un potenziale imposto di +1,2 V per 30 secondi. L'aumento di corrente nel tempo (Figura 58) denota la crescita del polimero.

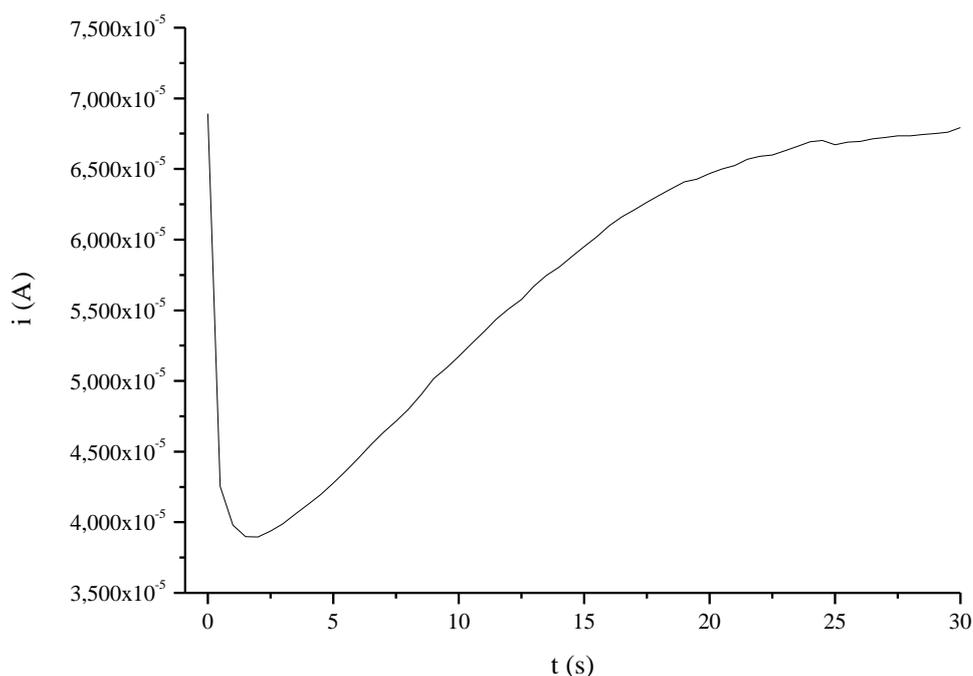


Figura 58 - Cronoamperogramma registrato imponendo un potenziale di +1,2 V per depositare la blend su ITO modificato con PEDOT:PSS da soluzione 0,75 mM di PCBM, 3 mM di 2,2'-bitiofene e 0,05 M di LiClO_4 in *o*-diclorobenzene ed acetonitrile 1:1

Si è anche valutato l'effetto dell'applicazione del potenziale di deposizione della blend sul film di PEDOT:PSS, eseguendo una voltammetria ciclica di caratterizzazione prima e dopo l'applicazione di tale potenziale per 300 secondi, nel solvente contenente solo l'elettrolita di supporto.

Sono stati eseguiti due cicli da 0 a +1,3 V, alla velocità di scansione del potenziale di 50 mV/s, ed il secondo ciclo è riportato in Figura 59 (curva rossa). Nella stessa figura è riportato anche il secondo ciclo della CV eseguita nelle stesse condizioni, prima dell'applicazione del potenziale (curva nera).

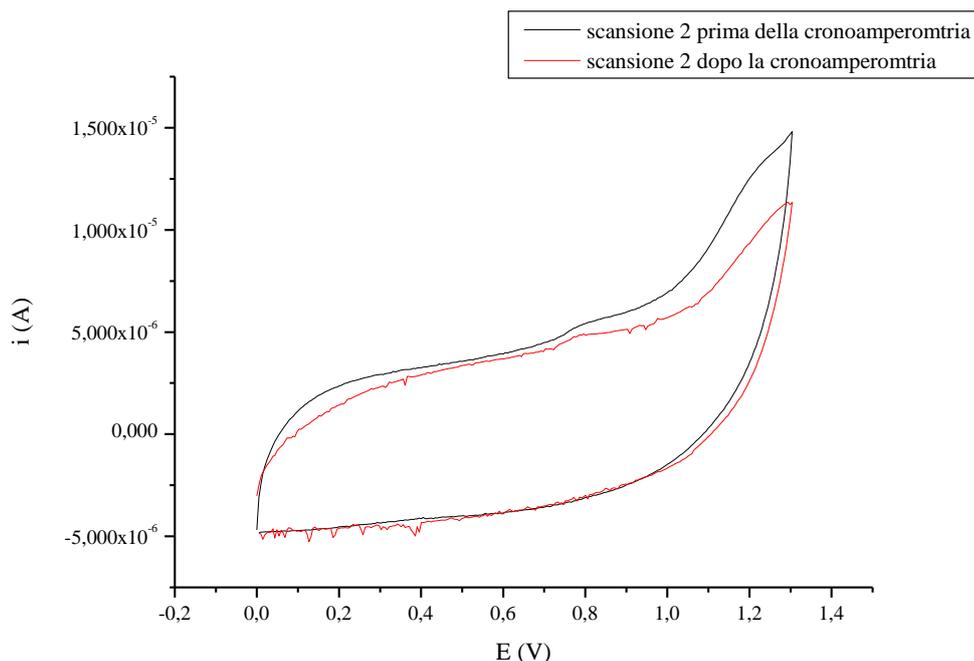


Figura 59 – Voltammogrammi registrati a 50 mV/s per la caratterizzazione del film di PEDOT:PSS depositato su ITO, prima e dopo l'applicazione del potenziale di ossidazione del 2,2'-bitiofene. La caratterizzazione è stata eseguita in soluzione di LiClO₄ 0,05 M in *o*-diclorobenzene e acetonitrile 1:1. Sono mostrate le seconde scansioni di caratterizzazione eseguite prima della cronoamperometria (in nero) dopo la cronoamperometria (in rosso).

Sono stati condotti ulteriori studi per valutare l'influenza del potenziale applicato sulla quantità di PCBM presente nella blend, eseguendo una prima cronoamperometria in soluzione organica con il solo elettrolita di supporto, poi applicando nuovamente il potenziale di +0,4 V in soluzione contenente anche il PCBM 0,75 mM.

È stata depositata la blend su PEDOT:PSS con le modalità impiegate precedentemente, applicando il potenziale di +1,2 V per soli 60 secondi, per ottenere un film sottile e quindi valori di assorbanza accettabili.

In seguito è stata eseguita una cronoamperometria a +0,4 V per 180 secondi, utilizzando la soluzione con la miscela di solventi ed il solo elettrolita di supporto.

Sono stati acquisiti gli spettri UV-Vis-NIR prima e dopo l'applicazione del potenziale di +0,4 V (Figura 60). Nello spettro acquisito dopo l'applicazione del potenziale (curva rossa) si osserva un incremento generale dell'assorbanza che potrebbe essere dovuto al fatto che lo strato di PEDOT assorbe di più, a potenziali anodici non estremamente elevati. Nel caso specifico, è meno evidente il contributo all'assorbanza dovuto alla

forma neutra del politiofene, mentre si nota quello dovuto al derivato fullerenico. Di conseguenza sembrano confermati, anche in presenza dello strato di PEDOT:PSS, i risultati ottenuti sull'ITO non modificato. Il potenziale di +0,4 V è stato perciò applicato in alcune delle prove seguenti, prima della preparazione del dispositivo da testare come cella, anche se da ulteriori esperimenti è emerso che un valore di +0,2 V assicura di più la neutralità del politiofene, pur mantenendo nella forma conduttiva il film di PEDOT. È stata poi eseguita una prova applicando il potenziale di +0,4 V alla blend, in soluzione organica contenente il PCBM in concentrazione 0,75 mM, al fine di verificare se in tali condizioni si possa verificare un incremento della concentrazione del derivato fullerenico all'interno del film della blend. Sempre in Figura 60 è riportato lo spettro UV-Vis-NIR del vetrino di ITO (curva verde): si osserva in modo più evidente l'assorbimento a 340 nm tipico del PCBM ed appare più definito il picco di assorbimento dovuto alla forma neutra del politiofene, probabilmente dovuto al fatto che un'ulteriore applicazione del potenziale a +0,4 V aumenta la frazione percentuale di composto donatore in tale forma neutra.

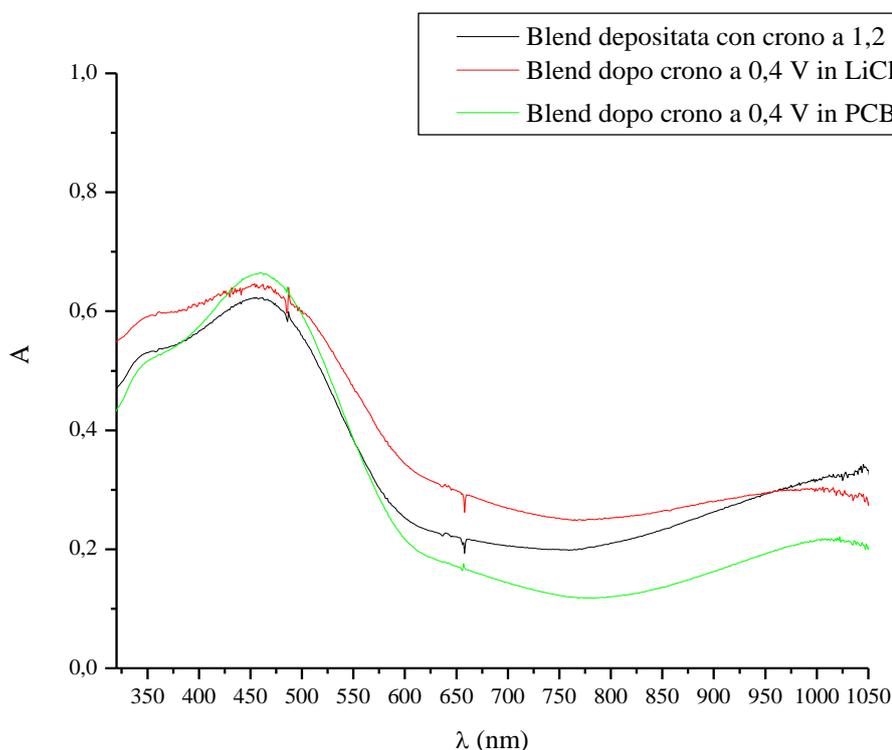


Figura 60 – Spettri UV-Vis-NIR della blend depositata per via potenziostatica, dopo la deposizione (curva nera), dopo l'applicazione del potenziale di +0,4 V in soluzione di LiClO_4 (curva rossa) e dopo l'applicazione dello stesso potenziale in soluzione di PCBM 0,75 mM e LiClO_4 0,05 M (curva verde).

5.4 COPOLIMERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEL 2,2'-BITIOFENE CON IL MONOMERO PORFIRINATO 3-[5-(4-FENOSSI)-10,15,20-TRIFENILPORFIRINIL]ESILTIOFENE (T6TPP)

Sono state eseguite prove di copolimerizzazione del 2,2'-bitiofene con il monomero porfirinato 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene (T6TPP) per aumentare la finestra di assorbimento della blend, ai fini quindi di migliorare l'efficienza delle celle. La copolimerizzazione è stata eseguita per via potenziostatica e potenziodinamica, preparando una soluzione di 2,2'-bitiofene 3 mM, di monomero porfirinato 1 mM e di LiClO₄ 0,05 M in *o*-diclorobenzene ed acetonitrile 1:1.

Successivamente sono state condotte prove di deposizione della blend aggiungendo alla soluzione il fullerene alla stessa concentrazione delle prove precedenti.

5.4.1 Copolimerizzazione del 2,2'-bitiofene e del monomero porfirinato in potenziodinamica su ITO non modificato

La voltammetria ciclica è stata eseguita dal potenziale di 0 a +1,25 V per 25 cicli, alla velocità di 50 mV/s.

Si nota il loop di crescita del polimero (Figura 61) e, dal confronto con il voltammogramma della polimerizzazione del 2,2'-bitiofene senza il monomero porfirinato (Figura 43 a pag. 80), si osserva, in questo caso, che l'ossidazione dei monomeri parte ad un valore di potenziale più alto.

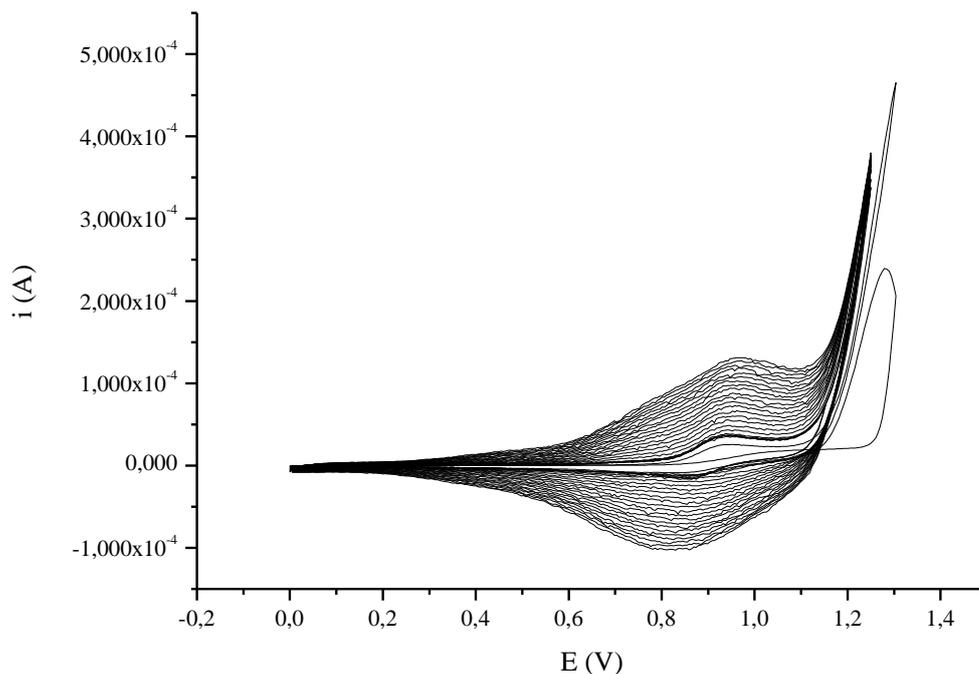


Figura 61 - Voltammogramma registrato a 50 mV/s per la polimerizzazione di 2,2'-bitiophene 10 mM e monomero porfirinato 0,2 mM su ITO non modificato, in soluzione 0,05 M di LiClO₄ in o-diclorobenzene e acetonitrile 1:1.

Per verificare la presenza del monomero porfirinato nel film polimerico, depositato sull'ITO durante questa prova, è stato acquisito lo spettro UV-Vis-NIR (Figura 62).

La deposizione potenziodinamica del copolimero è stata poi condotta nelle stesse condizioni aggiungendo alla soluzione il fullerene in concentrazione 0,2 mM.

I voltammogrammi di crescita confermavano la deposizione di un film polimerico di cui è stato registrato lo spettro UV-Vis-NIR per confermare l'ingresso del fullerene.

La sovrapposizione degli spettri dei tre film acquisiti è mostrata in Figura 62.

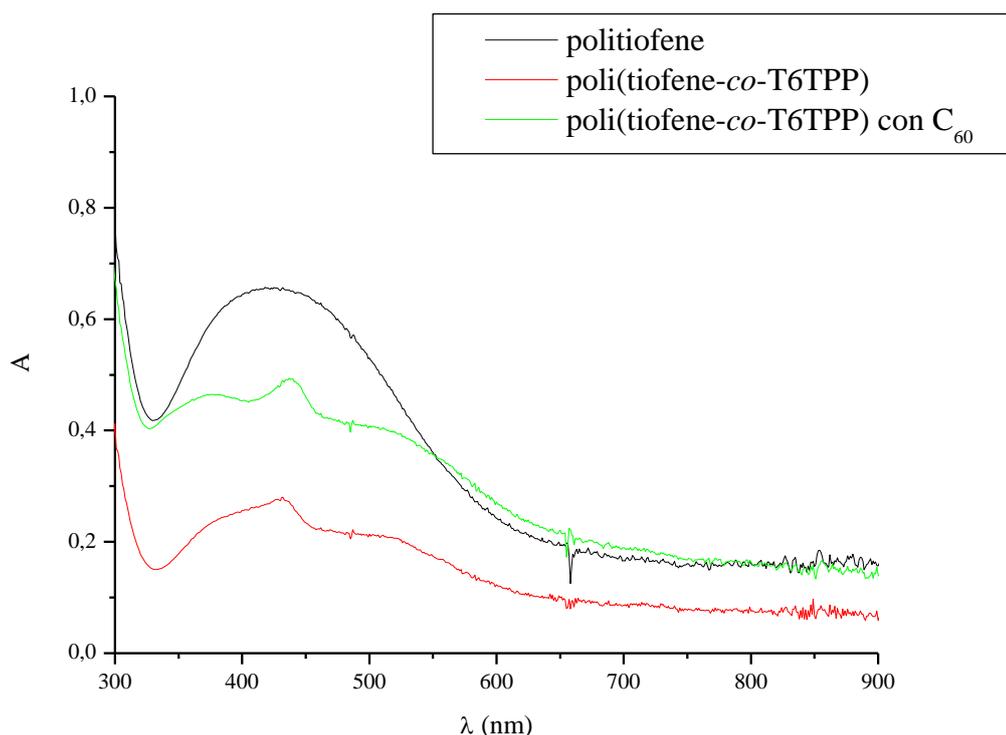


Figura 62 - Sovrapposizione spettri UV-Vis-NIR dei tre film polimerici preparati: in nero lo spettro del politiofene (omopolimero), in verde il copolimero poli(tiofene-co-T6TPP) ed in rosso il copolimero poli(tiofene-co-T6TPP) con fullerene.

Lo spettro del film polimerico con fullerene non si discosta fundamentalmente da quello relativo al solo copolimero se non per una migliore definizione dei due assorbimenti centrati a circa 360 e 430 nm. Poiché la banda caratteristica del fullerene cade a 325 nm e la banda di Soret dei derivati porfirinici nell'intorno di 420 nm, eseguendo la registrazione in soluzione, gli spettri riportati in Figura 62 suggeriscono l'inserimento della porfirina nello scheletro tiofenico e danno un'indicazione dell'ingresso del fullerene anche nel caso del copolimero [48, 49].

5.4.2 Copolimerizzazione del 2,2'-bitiofene con il monomero porfirinato in potenziostatica su ITO non modificato

Per depositare il copolimero è stata eseguita una cronoamperometria imponendo il potenziale di +1,3 V per 300 secondi, nelle stesse condizioni operative delle prove precedenti.

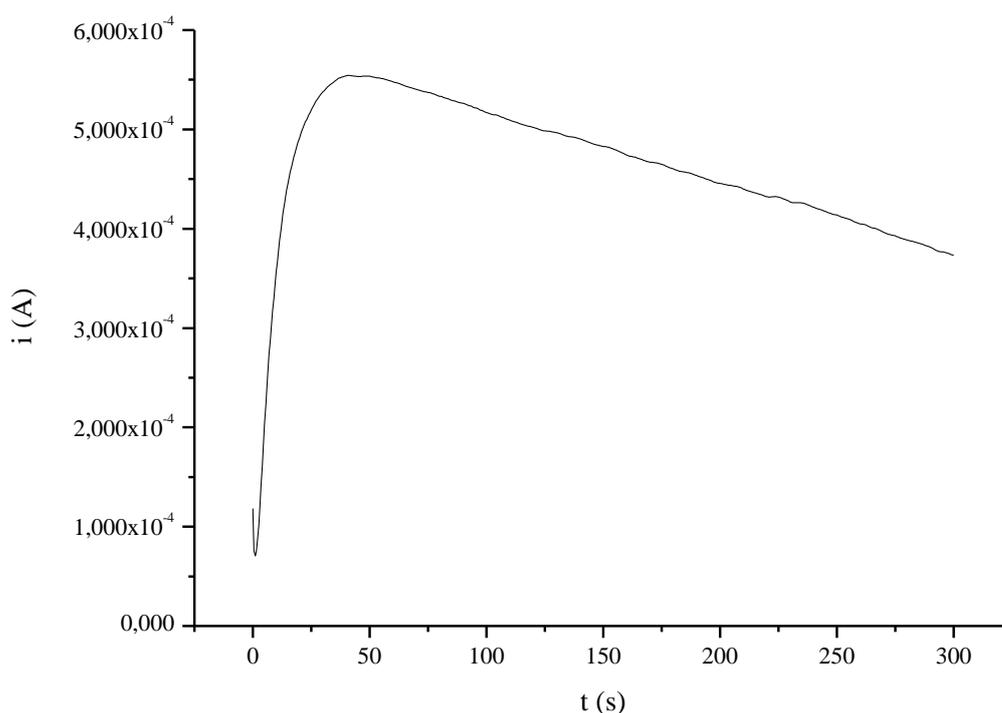


Figura 63 – Cronoamperogramma registrato per la copolimerizzazione del 2,2'-bitiofene e del monomero porfirinato su ITO tal quale, da soluzione di 2,2'-bitiofene 3 mM, monomero porfirinato 1 mM e LiClO₄ 0,05 M in o-diclorobenzene ed acetonitrile 1:1, applicando il potenziale di +1,05 V per 300 s.

Il cronoamperogramma registrato è riportato in Figura 63 e mostra l'aumento di corrente dovuto alla deposizione del film polimerico su ITO.

Per studiare la presenza della porfirina nel film polimerico è stato nuovamente acquisito uno spettro UV-Vis-NIR (Figura 65, linea verde).

Anche nel caso della deposizione potenziostatica, possiamo affermare che si è ottenuto il copolimero per la presenza della banda di Soret, che però è spostata a 450 nm (Figura 65, linea rossa).

Per avere un'ulteriore evidenza della presenza del monomero porfirinato nei due film ottenuti per via potenziostatica e potenziodinamica, si è acquisito lo spettro UV-Vis-NIR del copolimero chimico (ottenuto per copolimerizzazione del monomero porfirinico con il 3-esiltiofene, la cui struttura è descritta in Figura 64), depositato su ITO previa solubilizzazione in cloroformio. Tale spettro è mostrato sempre in Figura 65 (linea nera).

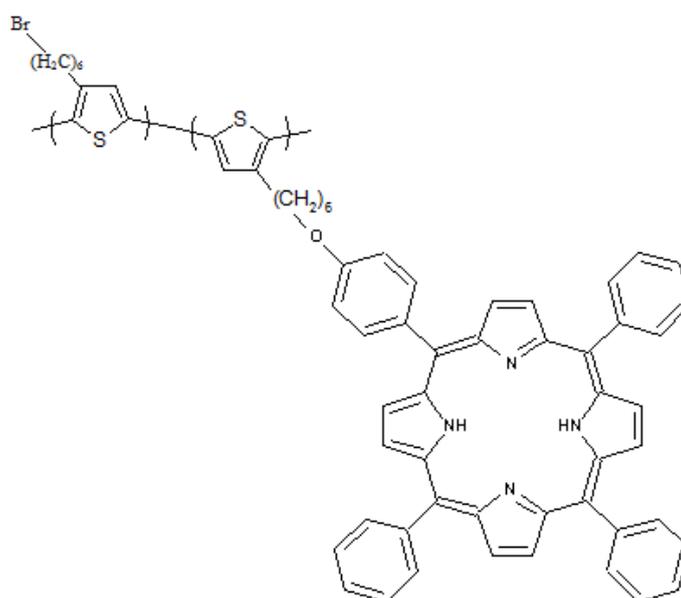


Figura 64 – Struttura del copolimero P(T6Br-co-T6TPP).

Dallo spettro del copolimero chimico si osserva la banda Soret della porfirina a 440 nm, e si notano le quattro bande Q a 520, 556, 597 e 650 nm [50].

Nel caso dei due copolimeri ottenuti per via elettrochimica, tale banda è leggermente spostata a valori di lunghezza d'onda superiori ed inferiori, rispettivamente nel caso della sintesi potenziostatica e potenziodinamica. Questo risultato potrebbe essere dovuto sia al diverso monomero tiofenico che alla diversa lunghezza della catena polimerica.

La larga banda di assorbimento, evidente da 600 nm in avanti per il copolimero ottenuto potenziostaticamente, si può attribuire alla forma ossidata della catena politiofenica.

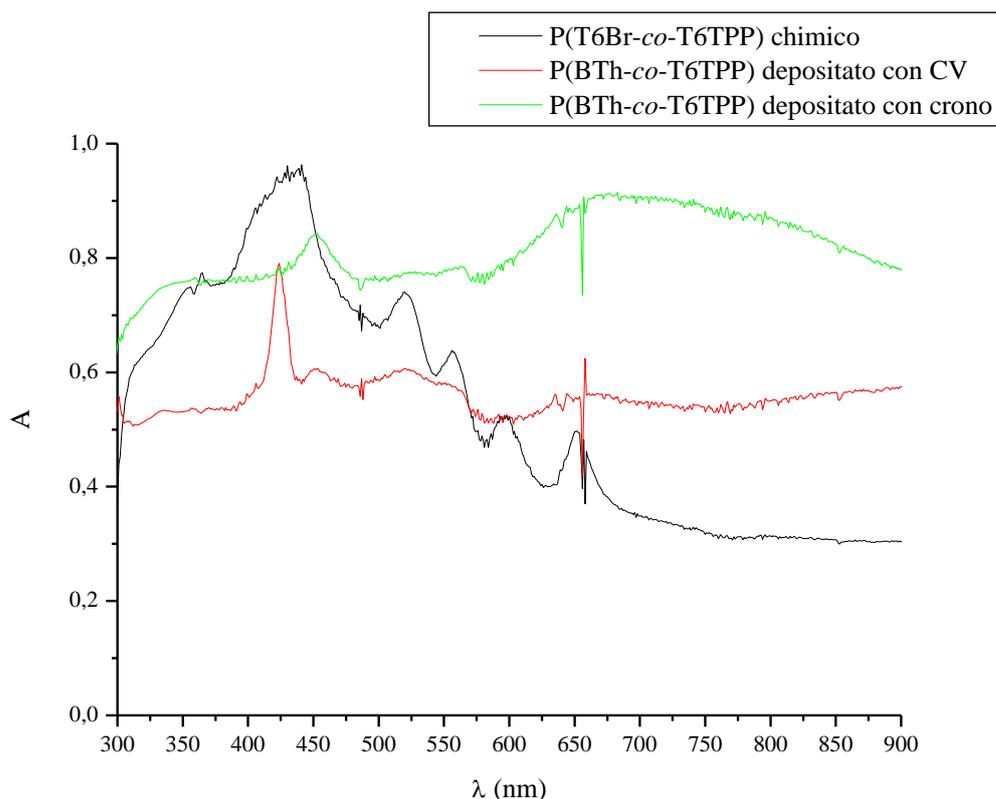


Figura 65 - Sovrapposizione degli spettri del copolimero chimico P(T6Br-co-T6TPP) (in nero), del copolimero poli(tiofene-co-T6TPP) depositato su ITO in condizioni potenziodinamiche (in rosso) e del copolimero depositato su ITO in condizioni potenziostatiche (in verde).

5.4.3 Test di funzionamento delle celle

Sono stati preparati quattro campioni da testare; su ciascun campione è stato depositato il film di PEDOT:PSS in modo meccanico, dopodiché la blend è stata elettropolimerizzata per via potenziodinamica su un campione e potenziostatica sugli altri tre, utilizzando le condizioni già descritte.

A partire da queste prove è sempre stato realizzato un vero e proprio annealing termico dopo la deposizione dei film polimerici, ponendo i campioni in pistola termica a 120 °C per 2 ore dopo la deposizione del PEDOT:PSS ed a 150 °C per 30 minuti, dopo la deposizione della blend. Tale procedimento è stato adottato in quanto, in seguito ad alcune prove, si è dimostrato necessario per migliorare le prestazioni dei campioni.

- Campioni 1 e 2: blend depositata per via potenziostatica su ITO modificato con PEDOT:PSS

Al termine dell'elettrodeposizione, il campione è stato sottoposto ad un potenziale di +0,2 V per 240 s.

- Campione 3: blend depositata per via potenziodinamica su ITO modificato con PEDOT:PSS e mantenuta al termine della deposizione a +0,2 V

In tal caso, per depositare la blend è stata utilizzata la stessa soluzione di sintesi, eseguendo dieci cicli di voltammetria da +0,5 a +1,3 V, alla velocità di scansione del potenziale di 50 mV/s. Al termine è stata eseguita una cronoamperometria applicando il potenziale di +0,2 V per 240 s.

- Campione 4: Blend depositata per via potenziostatica su ITO modificato con PEDOT:PSS e mantenuto al termine della deposizione a +0,2 V aggiungendo PCBM

Il campione 4 è stato ottenuto come i primi due campioni, aggiungendo alla soluzione pochi mg di PCBM durante l'ultimo minuto di elettrodeposizione. Infine è stato applicato il potenziale di +0,2 V per 240 s.

Una fotografia che mostra come appaiono i quattro campioni dopo la metallizzazione è riportata in Figura 66.

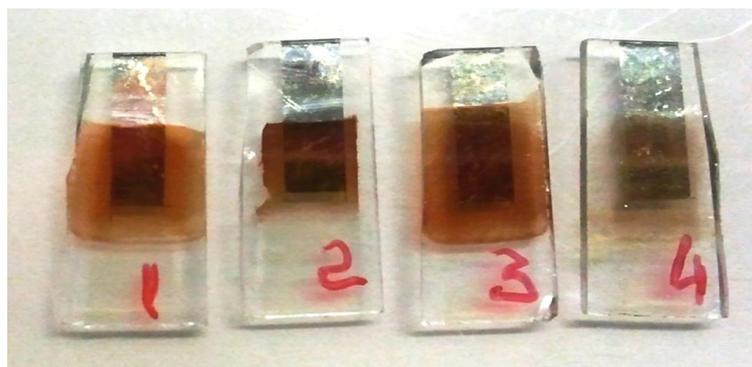


Figura 66 – Fotografia dei quattro dispositivi realizzati.

Dopo aver stabilito i collegamenti elettrici, è stata eseguita una prima acquisizione di dati, mantenendo il primo campione al buio per testare il suo funzionamento come diodo.

Il campione 1 è risultato isolante sia durante i test al buio che durante l'irraggiamento, essendo i valori di corrente oscillanti intorno allo zero.

Il campione 2 ha mostrato un andamento della curva corrente-tensione tipico di un diodo, quando testato un buio ed ha mostrato un debole effetto fotovoltaico, quando testato come cella.

Essendo teoricamente identici i campioni 1 e 2, questo risultato dimostra la scarsa riproducibilità della metodologia di preparazione dei vetrini.

I campioni 3 e 4 sottoposti al test, hanno dato risultati analoghi al campione 2.

In Tabella 5 sono riportati i parametri caratteristici delle quattro celle solari.

| Campione | Area (cm ²) | J _{SC} (μA/cm ²) | V _{OC} (V) | Efficienza (%) | FF (%) |
|----------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------|----------------|--------|
| 1 | 0,1 | 0,03776180 | 0,35 | 0,00001 | 40,59 |
| 2 | 0,09 | 2,76146400 | 0,10 | 0,00008 | 28,78 |
| 3 | 0,125 | 4,89967556 | 0,28 | 0,00030 | 21,73 |
| 4 | 0,12 | 1,61955600 | 0,48 | 0,00015 | 19,21 |

Tabella 5 – Parametri caratteristici delle quattro celle solari testate.

Si può notare che la corrente di cortocircuito (J_{SC}) dei campioni varia da 0,038 a 4,90 μA/cm² ed il valore della differenza di potenziale a circuito aperto (V_{OC}) varia da 0,10 a 0,48 V. In ogni caso l'efficienza dei campioni testati come celle solari risulta molto bassa.

5.5 DISPOSITIVI COMPOSTI DA PEDOT DEPOSITATO PER VIA ELETTROCHIMICA E BLEND CHIMICA

Poiché le celle bulk heterojunction costruite utilizzando il PEDOT:PSS e la blend chimica (deposizione meccanica) hanno efficienze comprese tra 2,5 ÷ 3 %, sono state realizzate tre celle utilizzando la stessa blend e depositando il PEDOT per via potenziostatica con le stesse modalità precedentemente descritte.

Test di funzionamento dei campioni on PEDOT a spessore maggiore

È stata eseguita una cronoamperometria applicando il potenziale di +1,05 V per 10 secondi e successivamente i film polimerici sono stati sottoposti a 20 cicli di potenziale da 0 V a +1,2 V, alla velocità di 50 mV/s, in soluzione acquosa di LiClO₄ per rendere più sottile il film depositato. I campioni sono poi stati mantenuti al potenziale di +1,1 V per 240 secondi per ottenere il PEDOT in forma ossidata.

La blend chimica, composta da poli(3-esiltiofene) (P3HT) e PCBM 1:1 (in peso) disciolti in clorobenzene, è stata poi depositata su ITO modificato con PEDOT, in modo meccanico, distribuendo una goccia con una pipetta Pasteur ed asciugando l'eccesso di solvente, sotto flusso di azoto.

Ai fini di un confronto con le celle per le quali è stato già ottimizzato il metodo di preparazione, sono stati inoltre preparati due campioni completamente chimici con PEDOT:PSS e blend composta da P3HT e PCBM.

5.5.1 Test di funzionamento delle celle

Le cinque celle testate al buio presentavano un andamento della curva corrente/tensione tipica di un diodo.

Quando esposte alla luce, tutti i cinque campioni hanno mostrato un corretto funzionamento, come si può osservare in Figura 67, ma le efficienze sono risultate molto basse (Tabella 6).

| Campione | J_{SC} (mA/cm²) | V_{OC} (V) | Efficienza % | FF % |
|--------------------|---|---------------------------|---------------------|-------------|
| 1 | 0,01441868 | 0,60 | 0,00083 | 9,56 |
| 2 | 0,02344168 | 0,28 | 0,00116 | 17,52 |
| 3 | 2,90824 | 0,60 | 0,00096 | 9,09 |
| 4 (chimico) | 5,27007600 | 0,51 | 0,61244 | 22,59 |
| 5 (chimico) | 0,70900320 | 0,42 | 0,06834 | 22,74 |

Tabella 6 - Parametri caratteristici delle cinque celle solari testate.

Cap. 5 - Risultati e discussione

La densità di corrente di cortocircuito (J_{SC}) dei campioni con il PEDOT elettrochimico varia da 0,014 a 2,91 mA/cm² ed il valore della differenza di potenziale a circuito aperto (V_{OC}) varia da 0,28 a 0,60 V.

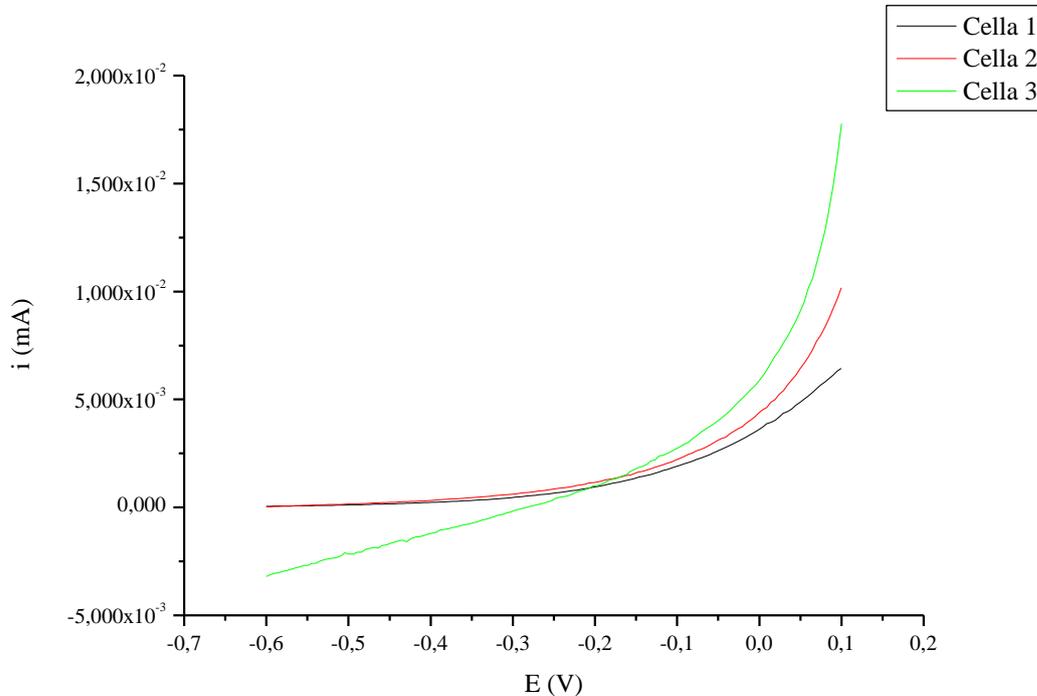


Figura 67 - Curva del responso corrente/tensione dei tre campioni testati sotto irraggiamento.

Sulla base di questi risultati, si è deciso di preparare due campioni depositando uno strato più sottile (ca. 50 nm) di PEDOT su ITO, nel modo sotto indicato:

sintesi potenziostatica a +1,05 V per 10 secondi; applicazione di 100 cicli di potenziale da 0 a +1,3 V, alla velocità di 50 mV/s, in soluzione acquosa di LiClO₄; ulteriore applicazione di un potenziale di +1,1 V per 240 secondi in modo da ottenere il film di PEDOT ossidato.

Per eseguire un confronto, è stato preparato un terzo dispositivo senza PEDOT.

5.5.2 Test di funzionamento delle celle realizzate con film di PEDOT di minore spessore

La cella realizzata senza PEDOT ha mostrato un comportamento isolante quando testata alla luce, mentre è risultata debolmente conduttiva rieseguendo il test sotto irraggiamento, dopo la prova al buio.

Le due celle con il PEDOT, testate al buio presentavano un andamento della curva corrente/tensione tipica di un diodo.

Quando esposte alla luce, esse hanno mostrato un corretto funzionamento ma le efficienze sono risultate molto basse (Tabella 7).

| Campione | J_{SC} (mA/cm ²) | V_{OC} (V) | Efficienza % | FF % |
|----------|--------------------------------|--------------|--------------|-------|
| 1 | - | - | - | - |
| 2 | 1,99128280 | 0,15 | 0,07562 | 25,01 |
| 3 | 0,05515464 | 0,15 | 0,00214 | 9,09 |

Tabella 7 - Parametri caratteristici delle tre celle solari testate.

Dai test effettuati utilizzando il Solar Simulator, si determina il comportamento dei dispositivi; la densità di corrente di cortocircuito (J_{SC}) dei campioni con il PEDOT elettrochimico varia da 0,055 a 1,99 mA/ cm² ed il valore della differenza di potenziale a circuito aperto (V_{OC}) risulta 0,15 V.

I risultati hanno quindi evidenziato un miglioramento delle prestazioni delle celle costituite da uno strato più sottile di PEDOT.

6. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono stati realizzati diversi tipi di celle fotovoltaiche nella configurazione “bulk heterojunction”.

Sono stati testati differenti metodi e parametri operativi per condurre la deposizione dei componenti principali della cella, ossia del PEDOT (trasportatore di lacune) e della miscela/blend di polimero (donatore) e fullerene o suo derivato (accettore). In particolare, è stato possibile fabbricare con successo dispositivi in cui tutti i componenti erano depositati per via elettrochimica, traendo vantaggio dalle potenzialità e dalla flessibilità delle tecniche elettrochimiche nell’ottenimento di film sottili con caratteristiche ben definite e controllabili.

Per quanto concerne il PEDOT, i film più stabili sono stati ottenuti per via potenziostatica. L’applicazione di ulteriori trattamenti elettrochimici ha consentito di giungere a film omogenei e di spessore ottimale per un loro impiego finale in dispositivi fotovoltaici, come osservato mediante microscopia ottica e a forza atomica

Per ottenere la blend, il polimero tiofenico derivante da 2,2’-bitiofene e il fullerene (o un suo derivato) sono stati co-depositati elettrochimicamente e la presenza della molecola di accettore nella miscela è stata confermata da caratterizzazioni spettroscopiche UV-Vis-NIR. Al termine della deposizione della blend, è stato applicato un opportuno potenziale per ottenere il PEDOT in forma ossidata e il copolimero in forma neutra, allo scopo di favorire un efficiente funzionamento dei dispositivi.

I dispositivi realizzati depositando sia il PEDOT che la blend mediante voltammetria ciclica hanno fornito i risultati meno soddisfacenti, essendo stati raggiunti valori di efficienza non superiori allo 0,00001 %.

Le celle composte da PEDOT:PSS, depositato in modo meccanico dalla soluzione acquosa del polimero, e dalla blend contenente il copolimero, ottenuto da 2,2’-bitiofene e 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene (monomero porfirinato), ed il fullerene hanno mostrato un notevole miglioramento delle prestazioni. La blend è stata depositata per via potenziostatica. In questo caso, l’efficienza ha raggiunto valori compresi fra lo 0,00015 % e lo 0,00030 %.

Le prestazioni dei dispositivi sono migliorate significativamente quando si sono impiegati un film di PEDOT, depositato per via potenziostatica e sottoposto a scansioni

di potenziale per assottigliarne ulteriormente lo spessore, e una blend “chimica”, composta da polimero P3HT in soluzione e PCBM. Si sono così ottenute efficienze fra 0,00214 % e 0,07562 %, che si attestano come le migliori ottenute in questo lavoro..

Questi risultati evidenziano che, pur depositando la blend a partire da polimeri chimici in soluzione, la deposizione elettrochimica del PEDOT è in grado di fornire una migliore omogeneità del film ed un migliore controllo del suo spessore, rispetto alla deposizione meccanica con stendi-film.

I risultati ottenuti non riescono ancora a competere con quelli forniti dalle celle realizzate con film polimerici depositati per casting dalle loro soluzioni (efficienze attorno al 2,5 - 3 %), specialmente nel caso in cui tali polimeri siano stati ottenuti con un alto grado di regioregolarità della catena. Ad ogni modo, appare evidente che le metodologie di fabbricazione di celle solari esclusivamente per via elettrochimica non siano ancora state studiate e razionalizzate in modo esauriente, dato che pochissimi lavori di letteratura ne approfondiscono i meccanismi di funzionamento. Tali articoli descrivono, comunque, dispositivi con efficienze dello stesso ordine di grandezza di quelle ottenute in questo lavoro.

Non sembra auspicabile, al momento, sviluppare dispositivi fabbricati per via elettrochimica che raggiungano efficienze di diversi ordini di grandezza superiori a quelle sopra descritte, semplicemente perché i film così ottenuti hanno caratteristiche morfologiche (disomogeneità, disordine strutturale, non-regioregolarità, ridotta lunghezza delle catene polimeriche) tali da renderli intrinsecamente vulnerabili a meccanismi di abbassamento dell'efficienza, come la ricombinazione delle cariche libere. Diventa quindi necessario, per ottenere margini di miglioramento, ottimizzare i parametri operativi, i materiali elettroattivi, le tecniche di deposizione e i trattamenti post-deposizione per poter agire sulla nanomorfologia dei film e condurre ad un più efficiente trasporto delle cariche tra blend polimerica ed elettrodi.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] LI G., SHROTRIYA V., HUANG J., YAO Y., MORIARTY T., EMERY K., YANG Y., “High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends”, *Natural Materials*, **4**, 2005, 864-868.
- [2] MA W., YANG C., GONG X., LEE K., HEEGER A.J., “Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology”, *Advanced Functional Materials*, **15**, 2005, 1617-1622.
- [3] CHAPIN D.M., FULLER C.S., PEARSON G.L., “A new silicon pn junction photocell for converting solar radiation into electrical power”, *Journal of Applied Physics*, **25**, 1954, 676-677.
- [4] Riadattata da <http://www.arpa.emr.it/pubblicazioni/UV>
- [5] Riadattata da <http://www.greenrhinoenergy.com/solar/radiation/spectra.php>
- [6] SMITH W., “Effect of light on selenium during the passage of an electric current”, *Nature*, **7**(173), 1873, 303.
- [7] Riadattata da http://www.ricercaitaliana.it/grandi_temi/dettaglio_sezione-158.htm
- [8] KALLMANN H., POPE M., “Photovoltaic effect in organic crystals”, *The Journal of Chemical Physics*, **30**(2), 1959, 585-586.
- [9] TANG C.W., “Two-layer organic photovoltaic cell”, *Applied Physics Letter*, **48**(2), 1986, 183-185.
- [10] PETRITSCH K., DITTMER J.J., MARSEGLIA E.A., FRIEND R.H., LUX A., ROZENBERG G.G., MORATTI S.C., HOLMES A.B., “Daye-based donor/acceptor solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **61**(1), 2000, 63-72.
- [11] PEUMANS P., FORREST S.R., “Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells”, *Applied Physics Letters*, **79** (1), 2001, 126-128.
- [12] BLOM P.W.M., MIHAILETCHI V.D., KOSTER L.J.A., MARKOV D.E., “Device physics of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells”, *Advanced Materials*, **19**, 2007, 1551-1566.

- [13] HOPPE H., SARICIFTCI N.S., “Organic solar cells: an overview”, *Journal of Materials Research*, **19** (7), 2004, 1924-1945.
- [14] SARICIFTCI N.S., SMILOWITZ L., HEEGER A.J., WUDL F., “Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene”, *Science*, **258**, 1992, 1474-1476.
- [15] HOPPE H., GLATZEL T., NIGGEMANN M., SCHWINGER W., SCHEFFLER F., HINSCH A., LUX-STEINER M.C., SARICIFTCI N.S., “Efficiency limiting morphological factors of MDMO-PPV:PCBM plastic solar cells”, *Thin Solid Films*, **511-512**, 2006, 587-592.
- [16] CLARKE T.M., DURRANT J.R., “Charge photogeneration in organic solar cells”, *Chemical Reviews*, **110**(11), 2010, 6736–6767.
- [17] CHENG Y., YANG S., HSU C., “Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications”, *Chemical Reviews*, **109**, 2009, 5868-5923.
- [18] SHIRAKAWA H., LOUIS E.J., MACDIARMID A.G., CHIANG C.K., HEEGER A.J., “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH_x)”, *Journal of the Chemical Society Chemical, Chemical Communications*, 1977, 578-580.
- [19] DLETRLCH M., HEMZE J., HEYWANG G., JONAS F., “Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **369** (1-2), 1994, 87-92.
- [20] GROENENDAAL M., ZOTTI G., AUBERT P.H., WAYBRIGHT S.M., REYNOLDS J.R., “Electrochemistry of Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives”, *Advanced Materials*, **15** (11), 2003, 855-879.
- [21] GROENENDAAL L., JONAS F., FREITAG D., PIELARTZIK H., REYNOLDS J.R., “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past present and future”, *Advanced Materials*, **12**(7), 2000, 481-494.
- [22] BURKE K.G., BELCHER W.J., THOMSEN L., WATTS B., MCNEILL C.R., ADE H., DASTOOR P.C., “Role of solvent trapping effects in determining the structure and morphology of ternary blend organic devices”, *Macromolecules*, **42**, 2009, 3098-3103.

-
- [23] BELCHER W.J., WAGNER K.I., DASTOOR P.C., "The effect of porphyrin inclusion in the spectra response of ternary P3HT:porphyrin:PCBM bulk heterojunction solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 2007, 447-452.
- [24] KRATSCHEMER W., LAMB L.D., FOSTIROPOULOS K., HUFFMAN D.R., "Solid C60: a new form of carbon", *Nature*, **347**, 1990, 354-357.
- [25] KROTO H. W., HEATH J. R., O'BRIEN S. C., CURL R. F., SMALLEY R. E., "C60: Buckminsterfullerene", *Nature*, **318**, 162-163.
- [26] ALLEMAND P.M., KOCK A., WUDL F., "Two different fullerenes have the same cyclic voltammetry", *Journal of American Chemical Society*, **113**(3), 1991, 1050-1051.
- [27] HADDOCK J.N., ZHANG X., DOMERCQ B., "Fullerene based n-type organic thin-films transistors", *Organic Electronics*, **6**, 2005, 182-187.
- [28] BARABEC C.J., SARICIFTCI N.S., HUMMELEN J.C., "Plastic Solar Cells", *Advanced Functional Materials*, **11**(1), 2001, 15-26.
- [29] IMAHORI H., FUKUZUMI S., "Porphyrin-and fullerene- based molecular photovoltaic devices", *Advanced Functional Materials*, **14**(6), 2004, 525-536.
- [30] WUDL F., "The chemical properties of Buckminsterfullerene (C₆₀) and the birth and infancy of fulleroids", *Accounts of Chemical Research*, **25**(3), 1992, 157-161.
- [31] BECK F., BARSCH U., "The role of water in the electrodeposition and doping of polythiophene and two of its derivatives", *Macromolecular Chemistry and Physics*, **194**(10), 1993, 2725-2739.
- [32] KRISCHE B., ZAGORSKA M., HELLBERG J., "Bithiophenes as starting monomers for polythiophene syntheses", *Synthetic Metals*, **3**(58), 1993, 295-307.
- [33] SKOOG D.A., LEARY J.J., *Chimica Analitica Strumentale*, EdiSES, 1995, 662-816.
- [34] SKOOG D.A., WEST D.M., HOLLER F.J., *Fondamenti di Chimica Analitica*, EdiSES, 1998, 407-486.
- [35] BARD A.J., FAULKNER L.R., *Electrochemical Methods*, John Wiley and sons ed., New York, 1980, 158-164.

- [36] GUNDUZ B., YAHIA I.S., YAKUPHANOGLU F., “Electrical and photoconductivity properties of p-Si/P3HT/Al and p-Si/P3HT:MEH-PPV/Al organic devices: comparison study”, *Microelectronic Engineering*, **98**, 2012, 41-57.
- [37] HUANG J., MILLER P.F., DE MELLO J.C., DE MELLO A.J., BRADLEY D.D.C., “Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT-PSS films”, *Synthetic Metals*, **139**, 2003, 569-572.
- [38] KIEBOOMS R., ALESHIN A., HUTCHISON K., WUDL F., HEEGER A., “Doped Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films: thermal, electromagnetical and morphological analysis”, *Synthetic Metals*, **101**, 1999, 436-437.
- [39] CUGOLA R., GIOVANELLA U., DI GIANVINCENZO P., BERTINI F., CATELLANI M., LUZZI S., “Thermal characterization and annealing effects of polythiophene/fullerene photoactive layer for solar cells”, *Thin Solid Films*, **512**, 2006, 489-493.
- [40] ZHOU C., LIU Z., DU X., RINGER S.P., “Electrodeposited PEDOT films on ITO with a flower-like hierarchical structure”, *Synthetic Metals*, **160**, 2010, 1636-1641.
- [41] ŁAPKOWSKI M., PRONÀ A., “Electrochemical oxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) “in situ” conductivity and spectroscopic investigations”, *Synthetic Metals*, **110**, 2000, 79-83.
- [42] TAMBURRIA E., ORLANDUCCI S., TOSCHI F., TERRANOVA M.L., PASSERI D., “Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium”, *Synthetic Metals*, **159**, 2009, 406-414.
- [43] FAN B., WANG P., WANG L., SHI G., “Polythiophene/fullerene bulk heterojunction solar cell fabricated via electrochemical co-deposition”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**, 2006, 3547-3556.
- [44] MARKOWITZ M.M., HAWLEY W.N., BORYTA D.A., HARRIS R.H., “Lithium salts as solutes in nonaqueous media: solubility trends of lithium perchlorate”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1961, **6**(3), 325-327.
- [45] RUOFF R.S., TSE D.S., MALHOTRA R., LORENTS D.C., “Solubility of fullerene (C₆₀) in a variety of solvents”, *The Journal of Physical Chemistry*, **97**(13), 1993, 3379-3383.

- [46] BIN F., PENG W., LIDUO W., GAOQUAN S., “Polythiophene/fullerene bulk heterojunction solar cell fabricated via electrochemical co-deposition”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**, 2006, 3547-3556.
- [47] SUGIMOTO R., TAKEDA S., GU H.B., Yoshimo K., *Chemical Express*, 1965, 635.
- [48] NASYBULIN E., COX M., KYMISSIS I., LEVON K., “Electrochemical codeposition of poly(thieno[3,2-b]thiophene) and fullerene: an approach to a bulk heterojunction organic photovoltaic device”, *Synthetic Metals*, **162**, 2012, 10-17.
- [49] SCHÄFERLING M., BÄUERLE P., “Synthesis and properties of porphyrin-functionalized poly(bithiophenes)”, *Synthetic metals*, **101**, 1999, 38-39.
- [50] LIBERATORI M., *Polialchiltiofeni contenenti derivati porfirinici per applicazioni in celle solari polimeriche*, Tesi di Laurea, Facoltà di Chimica Industriale, Università di Bologna.

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare tutte le persone che hanno condiviso con me le gioie, i timori e gli sforzi di questi anni.

Ringrazio in particolar modo la professoressa Tonelli che stimo moltissimo come persona e alla quale devo molto per tutti gli insegnamenti e per tutto l'appoggio che mi ha dimostrato in questi anni, così come in questo ultimo lavoro. La ringrazio inoltre per avermi accolta come tesista nel suo laboratorio e per l'immensa cordialità e gentilezza da sempre dimostrata.

Un grande ringraziamento va a Lorella, che ha pazientemente risposto a tutte le mie domande e che si è sempre impegnata per aiutarmi, mostrandosi disponibilissima, ma anche per la sua simpatia, i suoi preziosi consigli ed i momenti di svago e leggerezza che ha saputo creare. Sei una persona unica e desidero farti un grandissimo augurio per il tuo futuro.

Grazie a tutto il gruppo di analitica, ad Adriana ad Isacco a Marco ed alla prof.ssa Erika Scavetta perché hanno saputo creare un ambiente molto positivo e piacevole.

Grazie a Francesco Errani, per aver attivamente contribuito al mio lavoro di tesi, per la disponibilità sempre dimostrata e per la preziosa collaborazione, in quanto la sua esperienza ed il suo supporto sono stati fondamentali.

Ringrazio il Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali ed in particolare la Prof.ssa Elisabetta Salatelli, per aver fornito alcuni composti da me utilizzati.

Non posso infine non ringraziare gli amici di sempre, Simone e Jacopo per tutti i momenti trascorsi insieme. Anche se più passa il tempo e più gli impegni ci tengono lontani, i nostri rapporti sono sempre ben solidi e per me questo è davvero importante e lo è stato specialmente in questi mesi. Il tempo scarseggia per tutti ma è sempre un piacere potersi incontrare nei ritagli di tempo.

Grazie Barbara per il sostegno che mi dimostri sempre e per i venerdì sera trascorsi insieme a condividere pensieri, segreti e risate, che in questi mesi hanno costituito un apprezzato momento di relax dopo gli impegni della settimana. Sono felice che nonostante i percorsi diversi, la nostra amicizia duri da quasi 20 anni e posso dire che è splendido aver ripreso in questo ultimo periodo a vedersi spesso come un tempo.

Un grazie a Giacomo che mi sta vicino da più di un anno ed ha sempre saputo capirmi, ed in particolare nell'ultimo periodo è riuscito a sopportarmi nei momenti di tensione e farmi distrarre quando ce n'era bisogno. Grazie per il prezioso aiuto, per i momenti condivisi e per essere stato un punto di riferimento sempre presente.

Infine il più grande ringraziamento è rivolto alla mia famiglia, mamma, papà e Chloy che mi hanno sempre sostenuta sia nello studio che negli altri aspetti della vita, che mi hanno aiutata a superare le ansie e le preoccupazioni e che adesso, possono condividere con me questo momento. Un grazie speciale a mia nonna Luciana che ripone grande fiducia in me e che anche in questa fase mi ha incoraggiata con il grandioso entusiasmo che la caratterizza. Vorrei che anche mio nonno Adriano avesse potuto condividere con me questo momento, avendo instaurato uno stretto legame con lui che ha sempre partecipato ai momenti importanti della mia vita ed al raggiungimento dei miei traguardi, per questo adesso desidero ricordarlo con affetto.

Grazie anche ai colleghi ed alle persone che, con dispiacere, ho perso di vista ma che sanno bene di essere state importanti in questi anni e di aver lasciato un segno nella mia vita.