

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA ELETTRONICA

TESI DI LAUREA

STUDIO DELLA STABILITÀ,
DELL'AFFIDABILITÀ E
DELLA RISPOSTA SPETTRALE DI
CELLE SOLARI DSC

RELATORE: DR. ANDREA CESTER

LAUREANDO: MIRKO DONANZAN

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

INTRODUZIONE

L'energia si può considerare come il motore dello sviluppo tecnologico, economico e sociale di un paese. I combustibili fossili sono stati, e continuano ad essere tutt'oggi, le fonti principali di produzione energetica; ma lo sfruttamento intensivo di petrolio, carbone e gas naturale sta causandone l'inevitabile esaurimento. Il notevole impatto ambientale e la prospettiva realistica di un esaurimento delle fonti energetiche tradizionali, ha prodotto un grande interesse nei confronti delle fonti rinnovabili. Tra queste ultime l'energia solare è una sorgente inesauribile ed un'instinguibile fonte di vita, la quale può essere sfruttata per venire incontro alle nostre crescenti necessità.

Sebbene le tradizionali tecnologie fotovoltaiche abbiano guadagnato una considerevole fetta di mercato, gli alti costi di produzione e d'installazione ne limitano ancora la diffusione ed il loro utilizzo come una seria alternativa ai combustibili fossili e, anche, alle altre energie rinnovabili in competizione.

Le vie che si stanno percorrendo per rilanciare la tecnologia fotovoltaica puntano, da una parte al miglioramento delle prestazioni delle celle (multigiunzione e concentrazione) consentendo, a parità di efficienza di conversione, la riduzione della superficie fotoattiva e quindi un notevole risparmio in termini di materia prima; dall'altra, all'abbattimento dei costi di realizzazione, utilizzando materiali facilmente processabili che consentono una considerevole semplificazione dei processi di deposizione (organico e ibrido).

Le efficienze raggiungibili dalle celle organiche non sono ancora paragonabili a quelle che si possono ottenere con le attuali tecnologie, ma il continuo studio ed il perfezionamento di tali dispositivi ha portato ad un graduale miglioramento delle prestazioni. Le celle fotoelettrochimiche (DSC) sono le più vicine ad una attuale maturazione tecnologica con prestazioni comparabili a quelle dei dispositivi a film sottile.

Il principale punto debole presentato dalla tecnologia organica riguarda l'affidabilità e la durabilità dei dispositivi. I materiali organici sono infatti maggiormente sensibili alle variazioni termiche e reagiscono facilmente se esposti all'aria. Al fine di consentire una durata media superiore a 20 anni è indispensabile valutarne la stabilità, determinando le principali cause di degrado.

SOMMARIO

Il presente lavoro di tesi, svolto presso il laboratorio MOSLAB del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione della "Università degli Studi di Padova", si basa sulla caratterizzazione e lo studio dell'affidabilità di celle solari DSC.

Dopo aver introdotto le nozioni principali sull'energia solare, viene illustrato lo stato dell'arte del settore fotovoltaico, descrivendo e confrontando tra loro le principali tecnologie. Nel secondo capitolo, in seguito alla presentazione dei principi dell'elettronica organica e le proprietà elettriche ed ottiche dei composti basati sul carbonio, vengono analizzate le principali architetture ed il principio di funzionamento delle celle organiche, focalizzando l'attenzione sulle celle DSC. Nel capitolo terzo viene descritto il setup di misura adottato per l'esecuzione delle misure e, successivamente, vengono riportati i risultati relativi alla caratterizzazione elettrica con simulatore solare, alla caratterizzazione elettrica con led a varie lunghezze d'onda e all'analisi dello spettro di assorbimento di celle DSC. Il capitolo conclusivo presenta i risultati relativi agli stress termici a 50°C, 75°C e 80°C, durante i quali sono stati monitorati gli andamenti dei parametri elettrici e dell'impedenza dei dispositivi.

Nelle due appendici riportate al termine di questo lavoro, sono presenti una successione di grafici e tabelle che consentono una comprensione più dettagliata dei risultati di alcune delle misure effettuate.

INTRODUZIONE	i
SOMMARIO	iii
1. IL FOTOVOLTAICO	1
1.1 L'energia solare	1
1.2 Il fotovoltaico oggi.....	4
1.3 Le tecnologie fotovoltaiche	6
1.4 Modello circuitale e figure di merito di una cella solare	13
2. CELLE SOLARI ORGANICHE	17
2.1 Introduzione	17
2.2 L'elettronica organica	18
2.2.1 La chimica del carbonio	19
2.2.2 I semiconduttori organici e i sistemi coniugati.....	23
2.2.3 Meccanismi di conduzione elettrica	28
2.3 Celle solari completamente organiche.....	31
2.4 Celle solari DSC	33
2.4.1 Approfondimento sui componenti della cella.....	36
2.4.2 Modello circuitale di una cella DSC.....	41
3. CARATTERIZZAZIONE DI CELLE SOLARI DSC	45
3.1 Dispositivi utilizzati e setup di misura.....	45
3.2 Analisi dello spettro di assorbimento.....	50
3.3 Misure di caratterizzazione elettrica	65
3.3.1 Determinazione dei parametri del modello circuitale.....	67
3.4 Misure di caratterizzazione con led a varie lunghezze d'onda	72

4. STRESS TERMICO DI CELLE SOLARI DSC	83
4.1 Introduzione.....	83
4.2 Stress termico a 50°C	85
4.3 Stress termico a 75°C	88
4.4 Stress termico a 80°C	93
4.5 Andamento dei parametri del modello circuitale	98
CONCLUSIONI	105
APPENDICE A	107
APPENDICE B	133
BIBLIOGRAFIA	145

1. IL FOTOVOLTAICO

1.1 L'energia solare

La radiazione solare è l'energia elettromagnetica irradiata dal Sole in seguito a reazioni di fusione termonucleare dell'idrogeno in atomi di elio. La quantità di radiazione solare che raggiunge il suolo terrestre è enorme, circa diecimila volte superiore a tutta l'energia usata dall'uomo nel suo complesso; ma poco concentrata, nel senso che è necessario raccogliere energia da aree molto vaste per averne quantità significative. E' inoltre piuttosto difficile da convertire in energia facilmente sfruttabile con efficienze accettabili.

La quantità media di energia solare che incide ortogonalmente, nell'unità di tempo, su una superficie unitaria posta al di fuori dell'atmosfera, prende il nome di *costante solare* ed assume il valore medio di 1353 W/m^2 (è da intendersi come un valore medio di riferimento in quanto la potenza oscilla, soprattutto, a causa della variazione periodica della distanza terra/sole).

Durante l'attraversamento dell'atmosfera terrestre, la radiazione solare subisce effetti diversi. Una parte di essa viene riflessa verso lo spazio, principalmente ad opera delle nubi; un'altra parte viene diffusa in tutte le direzioni dall'incontro con le molecole di azoto, ossigeno, vapore d'acqua, anidride carbonica e ozono; una parte viene assorbita dalle molecole costituenti l'atmosfera le quali, riscaldandosi, emettono radiazione infrarossa; ed infine una parte raggiunge la superficie della Terra.

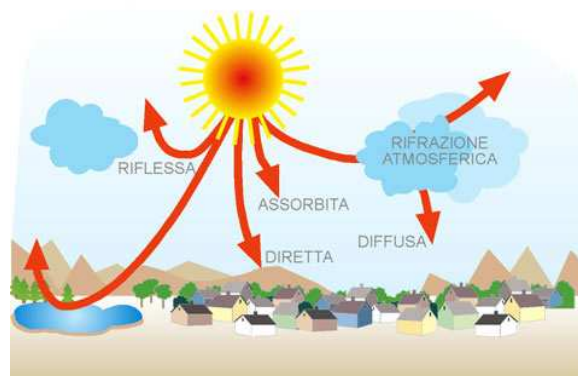


Figura 1.1 – Effetti dell'atmosfera sulla radiazione solare.

La somma della radiazione diffusa dall'atmosfera e della radiazione infrarossa emessa dalle molecole in seguito all'assorbimento costituisce la *radiazione diffusa*, mentre la quota dell'irraggiamento che raggiunge direttamente il suolo terrestre si definisce *radiazione diretta*. Una superficie inclinata può ricevere, inoltre, la radiazione riflessa dal terreno, da specchi d'acqua o da altre superfici orizzontali. Tale contributo è chiamato *albedo*.

Le proporzioni di radiazione diretta, diffusa ed albedo ricevute da una superficie dipendono:

- dalle condizioni meteorologiche. In una giornata nuvolosa la radiazione è pressoché totalmente diffusa; in una giornata serena con clima secco, viceversa, predomina la componente diretta che può arrivare fino al 90% della radiazione totale;
- dall'inclinazione della superficie rispetto al piano orizzontale. Una superficie orizzontale riceve la massima radiazione diretta e la minima riflessa;
- dalla presenza di superfici riflettenti. Il contributo maggiore alla riflessione è dato dalle superfici chiare: così la radiazione riflessa aumenta in inverno per effetto della neve e diminuisce in estate per l'effetto di assorbimento dell'erba o del terreno.

La distribuzione spettrale della radiazione solare che arriva sulla superficie terrestre dipende dalla composizione dell'atmosfera: al suolo l'energia solare è concentrata nell'intervallo di lunghezza d'onda tra 0.2 μm e 2.5 μm e la sua composizione spettrale è:

- 0.2 μm – 0.38 μm : ultravioletto (6,4% dell'energia totale presente nello spettro);
- 0.38 μm – 0.78 μm : visibile (48%);
- 0.78 μm – 2.5 μm : infrarosso (45,6%).

La densità di potenza della radiazione solare si riduce, via via che aumenta lo spessore dello strato d'aria attraversato, a valori che possono variare tra 1000 e 300W/m². Il valore 1kW/m² (o equivalentemente 100mW/cm², definito anche 1Sun) corrisponde al *massimo irraggiamento al suolo* su superficie orizzontale con Sole allo zenith e atmosfera perfettamente trasparente. Per quantificare la densità di potenza in funzione della posizione del Sole si fa riferimento al concetto di Relative Air Mass o semplicemente Air Mass (AM).

Se si definisce θ l'angolo rispetto allo zenith in un determinato punto e h l'altezza del sole rispetto al suolo, la distanza d percorsa dalla luce attraverso l'atmosfera è pari a: $d = \frac{h}{\cos \theta}$.

Fuori dall'atmosfera l'indice AM viene preso come riferimento ed indicato come AM0.

Sulla superficie terrestre è matematicamente espresso come:

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \rightarrow d = h \cdot AM$$

Di seguito sono riportati i valori assunti dall'indice AM per particolari angoli di elevazione del sole:

- $\theta = 0^\circ \rightarrow AM = 1$ (AM1) e $d = h$;
- $\theta = 60^\circ \rightarrow AM = 2$ (AM2) e $d = 2h$;
- $\theta = 48^\circ \rightarrow AM = 1.5$ (AM1.5).

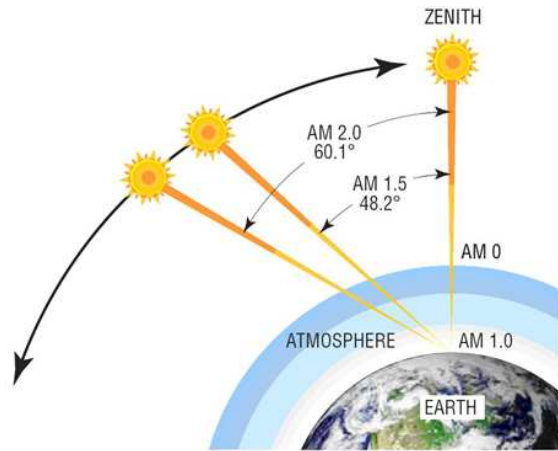


Figura 1.2 – Definizione di Air Mass.

AM1.5 è considerato lo standard nei test di laboratorio per la caratterizzazione delle celle fotovoltaiche.

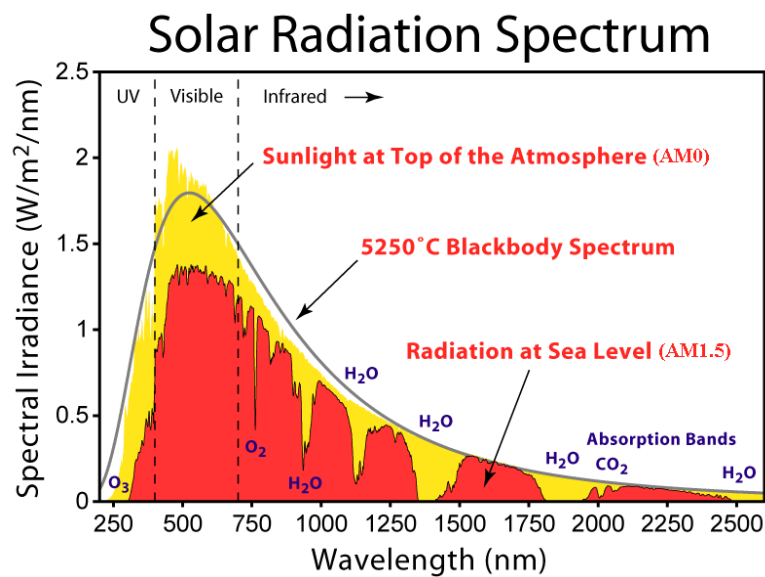


Figura 1.3 – Spettro solare nel caso di AM0 e AM1.5.

In Figura 1.3 si può notare la presenza di numerose buche nello spettro relativo all'indice AM1.5 non presenti in quello AM0 e che sono dovute all'assorbimento delle molecole che compongono l'atmosfera.

1.2 Il fotovoltaico oggi

La sottoscrizione del protocollo di Kyoto nel 1997 ha sancito la scelta dei paesi industrializzati aderenti, tra cui l'Unione Europea, di ridurre drasticamente le emissioni di CO₂. Per il raggiungimento di tale obiettivo è necessario sviluppare sistemi di approvvigionamento energetico basati su fonti rinnovabili tra le quali, la più evidente, è sicuramente il fotovoltaico.

L'opportunità di trasformare la luce del sole in energia elettrica risale al 1839, quando lo scienziato francese Becquerel scoprì il principio fisico alla base del processo: la *conversione fotovoltaica*. Durante alcuni esperimenti con celle elettrolitiche osservò il formarsi di una differenza di potenziale tra due elettrodi di platino identici, uno illuminato e l'altro al buio.

Bisognerà tuttavia attendere la seconda metà del '900 perché inizi il suo effettivo sviluppo tecnologico: i primi dispositivi basati sul silicio si possono osservare nei primi anni '40. Ma è nella primavera del 1953 che, studiando il silicio e le sue possibili applicazioni nell'elettronica, Gerald Pearson, fisico presso i laboratori Bell, costruì involontariamente una cella solare al silicio con efficienze accettabili. Altri due scienziati della Bell, Darryl Chapin e Calvin Fuller, perfezionarono la scoperta di Pearson e realizzarono la prima cella con efficienza di conversione (6% circa) tale da consentire l'alimentazione di dispositivi elettrici di uso quotidiano. Dagli anni '50 ad oggi le celle solari hanno assunto un'importanza sempre maggiore nel campo della produzione di energia elettrica da fonti alternative.

A dicembre 2008 l'Unione Europea ha approvato il pacchetto europeo "clima-energia", conosciuto anche come strategia "20-20-20" in quanto prevede entro il 2020:

- di ridurre i gas ad effetto serra di almeno il 20% rispetto ai livelli del 1990 (del 30% se gli altri paesi sviluppati assumeranno impegni analoghi);
- di incrementare l'uso delle energie rinnovabili (eolica, solare, biomassa) giungendo ad una quota del 20% di energia rinnovabile sul totale dei consumi di energia (attualmente le rinnovabili forniscono circa l'8,5% dell'energia totale);
- di diminuire il consumo di energia del 20% rispetto ai livelli previsti per il 2020 grazie ad una migliore efficienza energetica.

L'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili aiuta indiscutibilmente a contenere le emissioni inquinanti e a ridurre i cambiamenti climatici. Queste fonti forniscono inoltre un contributo

alla sicurezza dell'approvvigionamento energetico e alla crescita e all'aumento dell'occupazione in Europa, in quanto incrementano la produzione e il consumo di energia generata in loco. Eppure le energie rinnovabili sono ancora marginali nel ventaglio energetico europeo, soprattutto a causa dell'elevato costo di produzione e di installazione. Sebbene i costi del fotovoltaico non siano ancora paragonabili a quelli delle altre energie non rinnovabili, questa politica ha dato una vigorosa spinta allo sviluppo di tutti i settori a basso impatto ambientale. In particolare, nel settore del fotovoltaico, questo ha portato all'aumento della produzione e al miglioramento, in termini di prestazioni, dei prodotti. Tali fattori hanno permesso la diminuzione del costo del kWh.

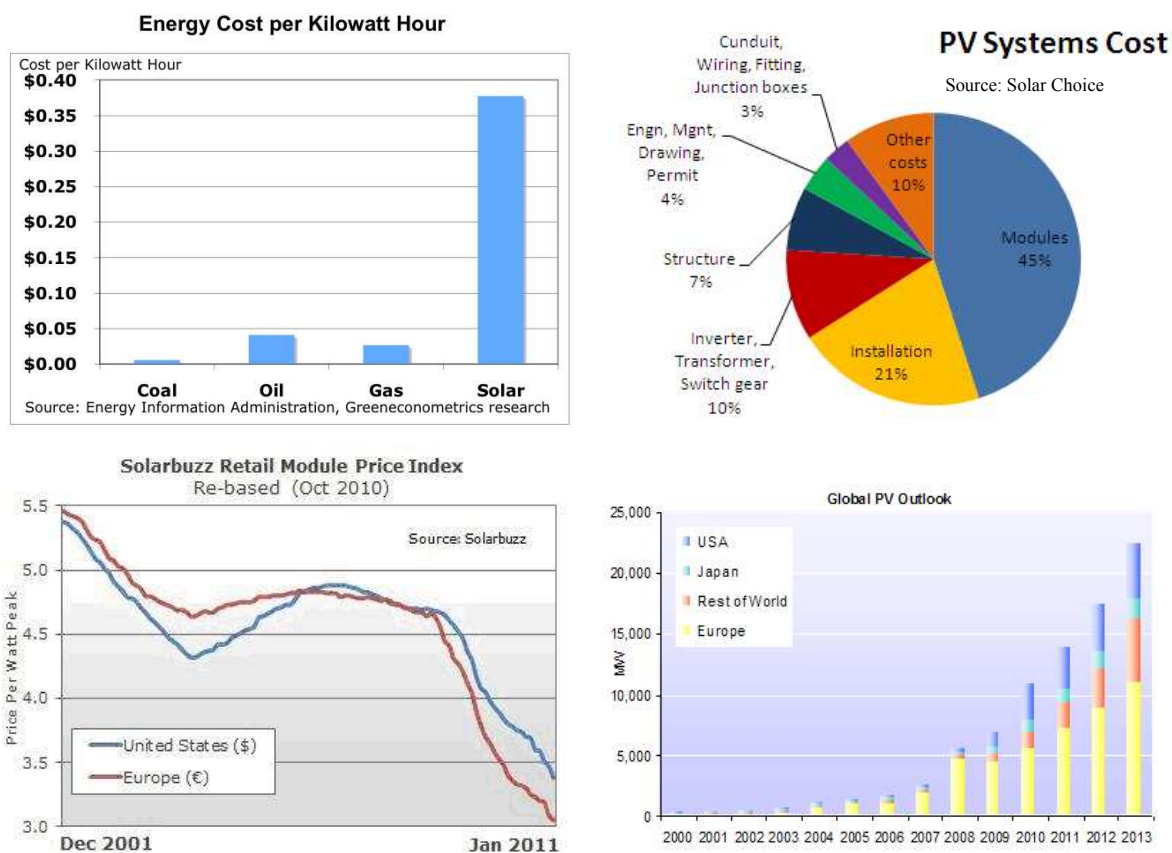


Figura 1.4 – Costo del fotovoltaico a confronto con quello di altre fonti di energia e ripartizione dei costi in un sistema PV. La diminuzione del costo per Watt di picco ha portato, nell'ultimo decennio, ad un notevole incremento della produzione.

Attualmente, solo i sistemi di incentivazione previsti da molti paesi (tra cui l'Italia) permettono di sfruttare convenientemente tale risorsa, ma questi dati, insieme alle nuove tecnologie emergenti, possono far sperare in una futura diffusione massiva del mercato del fotovoltaico.

1.3 Le tecnologie fotovoltaiche

Esistono diversi prodotti in commercio che si differenziano in virtù di caratteristiche, struttura e costi. L'efficienza, definita come il rapporto tra la potenza elettrica generata e la potenza ottica incidente, e il costo dei dispositivi, hanno uno spettro piuttosto ampio ma risulta evidente che sono in contrasto tra loro: celle che raggiungono efficienze elevate sono caratterizzate da costi cospicui. L'efficienza può attualmente oscillare tra il 6% dei dispositivi a base di silicio amorfo e il 40% di alcuni moduli a concentrazione.

Prima generazione fotovoltaica

La maggior parte del mercato del fotovoltaico (circa il 90%) attualmente si basa su pannelli il cui materiale fotoattivo è costituito da silicio. Questi a loro volta si suddividono ulteriormente in diverse varietà con prestazioni e prezzi differenti.

La tipologia sicuramente più efficiente è quella che utilizza il *silicio monocristallino (mono-Si)*, ricavando ogni cella da un singolo cristallo di silicio omogeneo e di elevata purezza. La struttura ordinata e periodica del cristallo e una bassa densità di difetti, garantiscono un efficace processo di generazione ed estrazione delle cariche. Si raggiungono efficienze del 15-18%, ma la cristallizzazione e la purificazione della materia prima fanno innalzare notevolmente i costi di realizzazione di questo tipo di dispositivi. Il prezzo di tali moduli, che coprono circa il 38% del mercato e sono indicati per gli impianti dotati di una limitata superficie, si aggira attorno ai 3.2-3.5 €/W.

Un possibile metodo per la riduzione dei costi consiste nella realizzazione di moduli in *silicio policristallino (poly-Si)*. Essi sono i più diffusi, circa il 48% del mercato, e sono dotati di un'efficienza del 11-15%.



Figura 1.5 – Pannelli solari in silicio monocristallino (a sinistra) e policristallino (a destra).

I wafer di silicio utilizzati per la loro produzione non sono strutturalmente omogenei, ma costituiti da monocristalli localmente ordinati. I bordi tra un grano e l'altro interrompono la periodicità del reticolo e, agendo come stati trappola e centri di ricombinazione, rallentano il processo di trasferimento di carica. È un materiale che permette di contenere i costi di produzione (2.8-3.3 €/W), in quanto non sono previsti gli onerosi processi di purificazione e cristallizzazione della materia prima, ma ciò va inevitabilmente ad incidere sull'efficienza complessiva del dispositivo.

Seconda generazione fotovoltaica

Per ovviare all'elevato costo della prima generazione fotovoltaica sono state prodotte delle celle a film sottile in cui la quantità di materiale attivo utilizzata viene drasticamente ridotta. Questi dispositivi sono composti da materiale semiconduttore depositato, generalmente come miscela di gas, su supporti come vetro, polimeri o alluminio, i quali danno consistenza fisica alla miscela. Una caratteristica peculiare di questa generazione è la possibilità di realizzare dispositivi aventi spessori molto ridotti: lo strato assorbente è tipicamente di 2-3 μm , contro i 200-300 μm del wafer di silicio. Questo consente notevoli risparmi sul costo della materia prima. Nonostante abbiano efficienze minori, il costo più basso (1.5-2.2 €/W) e i maggiori volumi di produzione, fanno competere questi dispositivi con quelli di prima generazione. La possibilità di avere un supporto flessibile, inoltre, amplia il campo di applicazione delle celle a film sottile.

I materiali maggiormente utilizzati sono:

- Silicio amorfo
- CdTe (telluro di cadmio)
- CdS (solfuro di cadmio)
- GaAs (arseniuro di gallio)
- CIS (diseleniuro di indio e rame)
- CIGS (diseleniuro di indio, rame e gallio)

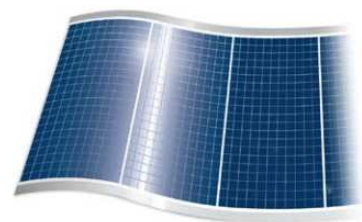


Figura 1.6 – Esempio di modulo fotovoltaico a film sottile.

Con la seconda generazione fotovoltaica si è cercato di ridurre i costi di produzione dei moduli a discapito dell'efficienza ma, nonostante un incremento delle vendite di pannelli a film sottile, i dispositivi basati sul silicio cristallino restano ancora i più diffusi.

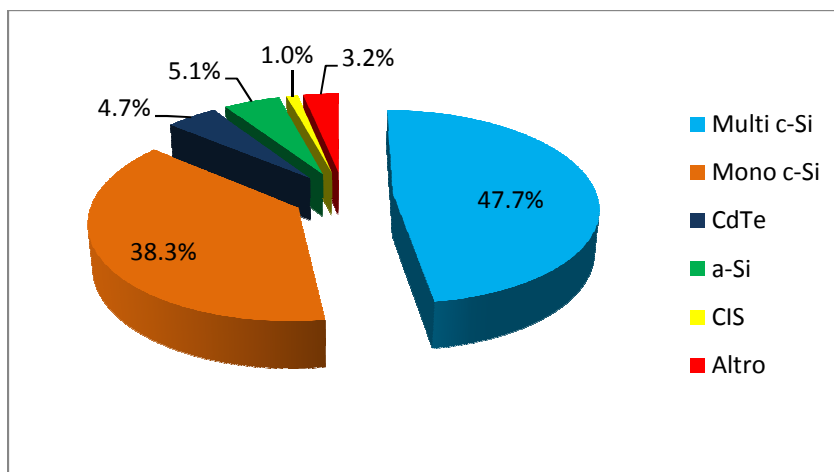


Figura 1.7 – Ripartizione, per tecnologia, della produzione mondiale fotovoltaica (FONTE: Photon international, Aprile 2009).

Le celle delle prime due generazioni, indipendentemente dal tipo di materiale utilizzato, hanno in linea di principio la medesima struttura interna. Esse sono cioè costituite da una giunzione di due materiali semiconduttori: uno accettore (p) e l'altro donatore (n) di elettroni. La parte fotosensibile è poi racchiusa tra due elettrodi, uno dei quali deve consentire il passaggio della radiazione luminosa. Illuminando la giunzione p-n si formano delle coppie elettrone-lacuna in entrambe le zone. Il campo elettrico interno, formato in corrispondenza della giunzione, separa gli elettroni generati dalle rispettive lacune spingendoli in direzioni opposte (gli elettroni verso la zona n e le lacune verso la zona p). Se si connette la giunzione p-n ad un carico, nel circuito esterno si otterrà un flusso continuo di elettroni.

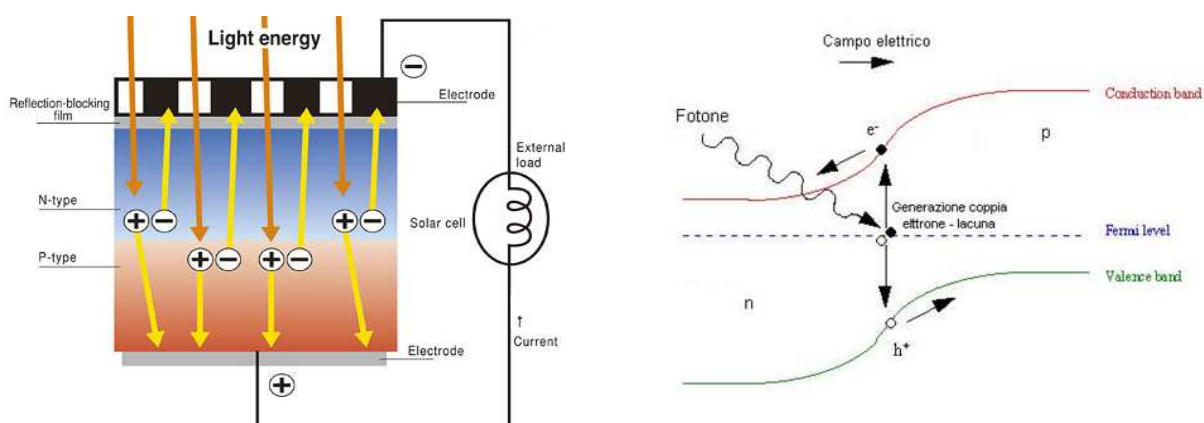


Figura 1.8 – Struttura di una cella solare a giunzione pn e relativo diagramma a bande.

Terza generazione fotovoltaica

Con l'obiettivo di sviluppare celle fotovoltaiche più efficienti e competitive, la ricerca è progredita in direzioni diverse.

Le *celle multigiunzione* (dette anche celle tandem) sono costituite dalla sovrapposizione di più sotto-celle caratterizzate da uno spettro di assorbimento differente. Combinando più strati sottili di semiconduttori aventi diversi gap energetici, è possibile assorbire una banda maggiore dello spettro solare, raggiungendo efficienze superiori al 35%.

Dato che la luce reagisce solamente con strutture aventi dimensioni paragonabili alla propria lunghezza d'onda, tanto più sottili sono gli strati costituenti, maggiore sarà la trasparenza alle basse frequenze (elevate lunghezze d'onda). Questo consente di impilare i vari strati in modo da assorbire le frequenze elevate sulla superficie della cella, mentre quelle più basse alla base (i materiali sono perciò ordinati, a partire dalla sommità, secondo bandgap decrescenti).

Per ottenere buone prestazioni è necessario che la scelta dei materiali da utilizzare nelle singole sotto-celle sia tale da consentire l'accordo reticolare. Eventuali mismatch portano inevitabilmente alla degradazione delle proprietà elettriche.

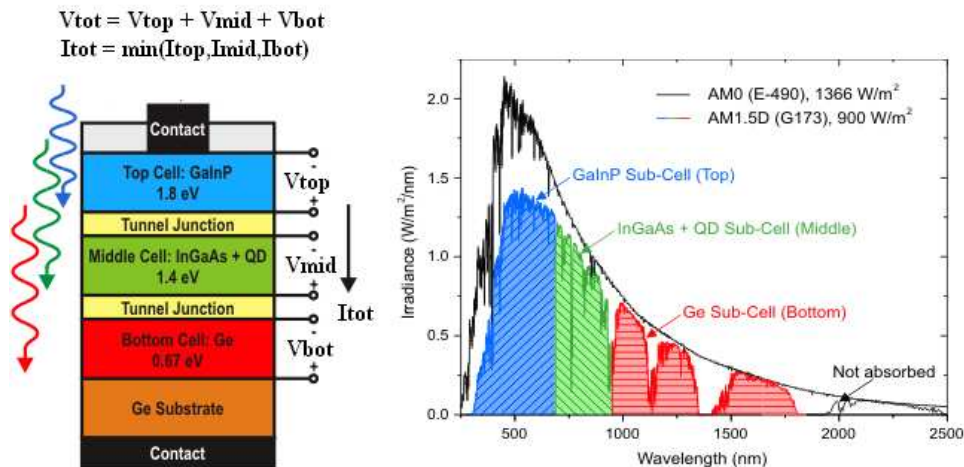


Figura 1.9 – Struttura di una cella ad eterogiunzione. Si può notare come, sfruttando questa configurazione, sia possibile assorbire una porzione molto ampia dello spettro solare.

I materiali maggiormente utilizzati sono composti binari o ternari III-V come InGaP, InGaAs, GaAs, ma anche appartenenti al IV gruppo come Si e Ge.

Sebbene questa soluzione consenta di raggiungere efficienze di conversione notevolmente maggiori ai precedenti dispositivi, il costo elevato e la scarsità del materiale, ne limitano l'uso

ad applicazioni particolari. La tecnologia GaAs, ad esempio, viene utilizzata principalmente per applicazioni spaziali dove sono importanti pesi e dimensioni ridotte.

Una possibile soluzione agli elevati costi dei moduli ad eterogiunzione è data dalle *celle a concentrazione*. Un concentratore è un sistema ottico, composto da lenti o specchi o una combinazione dei due, che permette di concentrare la luce del sole sulla cella fotovoltaica. Il fattore di concentrazione C viene solitamente espresso in Sun e può arrivare fino a 1000Sun.

La concentrazione della luce sulla cella permette di ridurre le dimensioni di quest'ultima di un fattore pari a quello di concentrazione. Questo consente di impiegare materiali e strutture più costosi ed efficienti (quali i dispositivi ad eterogiunzione) andando a ridurre l'incidenza di questi ultimi sul costo finale del prodotto. Bisogna considerare tuttavia che un risparmio in termini di semiconduttore potrebbe essere reso vano da un aggravio dei costi per ottiche sofisticate.

Un modulo fotovoltaico tradizionale è colpito sia da luce diretta che da quella diffusa, mentre un concentratore raccoglie esclusivamente la componente diretta (la quale rappresenta mediamente l'80% circa del totale). Per un corretto funzionamento, e per non neutralizzare i vantaggi introdotti da questa tecnologia, il sole deve trovarsi sempre sull'asse ottico del concentratore. Per questo motivo, a differenza dell'approccio fotovoltaico tradizionale, non si può rinunciare ad un sistema di puntamento molto preciso.

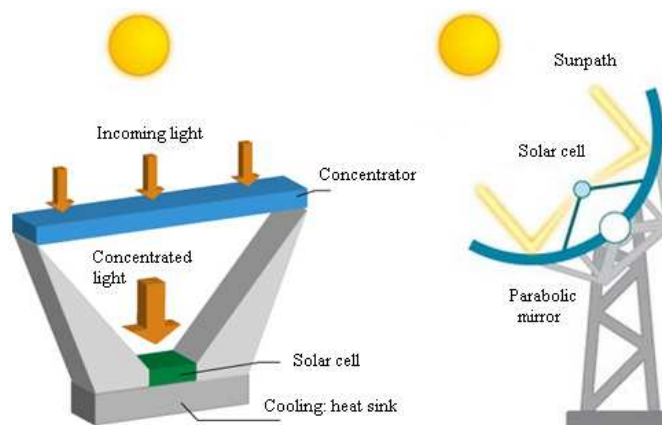


Figura 1.10 – Celle solari a concentrazione. Due possibili modi per concentrare la radiazione solare.

Il concentrare luce sul dispositivo pone inoltre il problema della dissipazione del calore sia per non danneggiare la cella, che per evitare la perdita di efficienza della stessa.

Le efficienze raggiungibili con queste strutture possono raggiungere il 40%.

Una parte degli studi si sta concentrando sull'utilizzo di materiali alternativi che consentano la produzione di celle fotovoltaiche a costi contenuti e che ne permetta la diffusione su larga scala. Negli ultimi anni sono stati compiuti notevoli progressi nella realizzazione di celle solari formate da composti a base di carbonio. Grazie alle loro caratteristiche chimiche l'uso di materiali organici permette un abbattimento dei costi, sia per l'economicità di sintesi della materia prima, che per la semplicità dei processi produttivi. I composti organici possono essere depositati, su larghe aree e a costi molto ridotti, in soluzione liquida come veri e propri inchiostri o paste. È possibile quindi usare metodi tipici dell'industria della stampa e applicarli nel campo del solare organico, eliminando così gli alti costi di materiale e di processo tipici dell'industria a semiconduttore, in cui la purezza e le alte temperature richieste per la liquefazione, cristallizzazione e drogaggio del silicio provocano dispendio energetico ed economico. I materiali organici, una volta depositati, assumono la forma di vere e proprie pellicole, che sono da qualche decina di volte fino ad oltre mille volte più sottili dei wafer in silicio. Questi composti sono anche compatibili con film o rotoli di plastica e depositabili su substrati trasparenti e flessibili con sensibili vantaggi nei costi, trasporto, risparmio di materiale e facilità d'installazione. A seconda della loro composizione queste celle possono essere così suddivise:

- *celle completamente organiche*. Sono dispositivi fotovoltaici il cui materiale attivo è composto interamente da molecole o polimeri coniugati; esse possono essere a singolo o a doppio strato;
- *celle ibride*. Sono dispositivi costituiti da materiale organico (tipicamente la parte fotosensibile), ma che contengono anche una componente inorganica (solitamente per il trasporto delle cariche). Ne sono un esempio le celle solari a colorante organico o DSC.

Ad oggi la limitata stabilità a lungo termine di questi dispositivi ne impedisce la diffusione, ma è probabile che, una volta superato questo ostacolo, i vantaggi in termini di costo, produzione e flessibilità di utilizzo, determineranno l'affermazione di questa nuova tecnologia.

Una spiegazione più dettagliata delle celle solari organiche è riportata nei prossimi capitoli, concentrandosi principalmente sulla descrizione del funzionamento delle celle DSC.

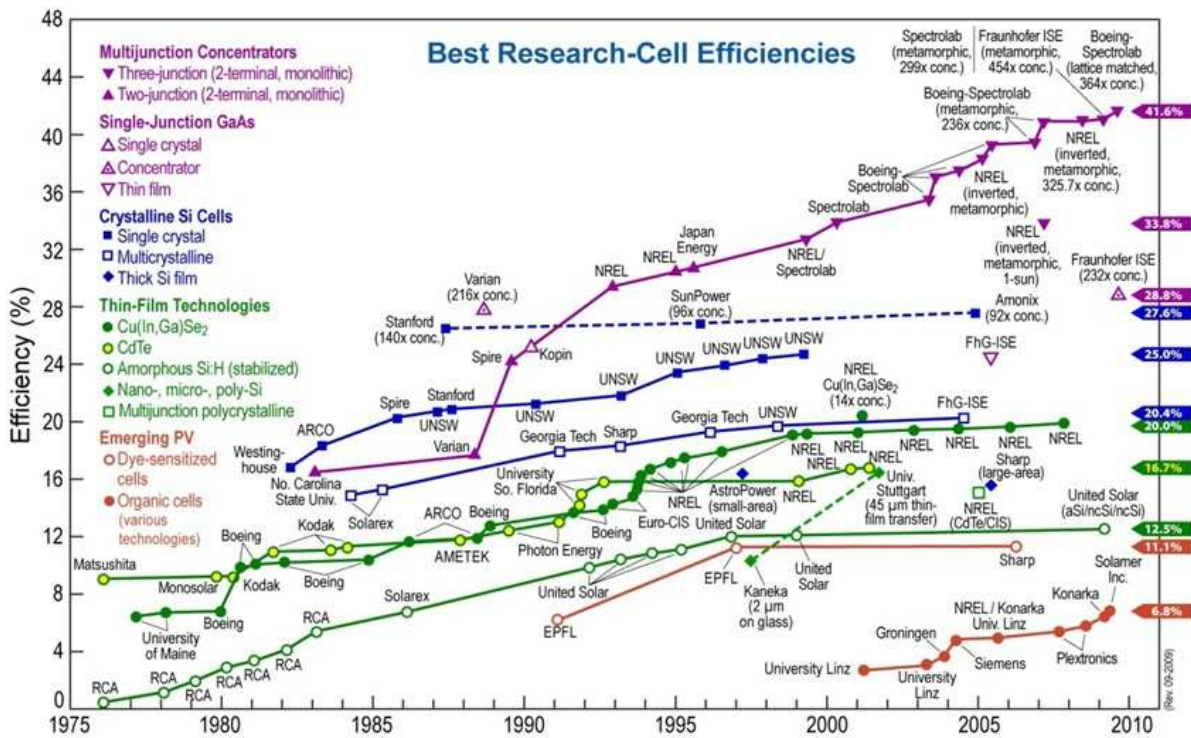


Figura 1.11- Efficienza delle principali tecnologie fotovoltaiche. Fonte: NREL.

In Figura 1.11 si riporta l'evoluzione dell'efficienza delle principali tecnologie fotovoltaiche dal '75 ad oggi. Si può notare come le tecnologie che si basano sull'utilizzo di materiali organici siano relativamente giovani se confrontate con i più diffusi moduli al silicio.

I dati esposti si riferiscono a risultati di laboratorio effettuati su singole celle: l'efficienza del modulo fotovoltaico, ottenuto dalla connessione di più celle, risulta necessariamente inferiore.

1.4 Modello circuitale e figure di merito di una cella solare

Indipendentemente dalla particolare struttura con cui è costituita una cella solare e dai materiali in essa utilizzati, il fenomeno alla base del suo funzionamento è il medesimo e si fonda sull'effetto fotovoltaico. In generale una cella fotovoltaica ideale può essere schematizzata come un generatore di corrente in parallelo al quale è posto un diodo. La tensione ai capi quando i terminali sono isolati è detta *open circuit voltage* V_{oc} , mentre la corrente erogata dalla cella quando i terminali sono cortocircuitati, è detta *short circuit current* I_{sc} . Al variare del carico R_L connesso, la corrente I assume valori compresi tra 0 e I_{sc} , generando una caduta di tensione V legata alla relazione $V = R_L \cdot I$. In generale, la caduta di tensione su R_L tende a polarizzare direttamente il diodo, producendo una corrente che scorre in senso opposto a quella fotogenerata: questa corrente inversa è detta *dark current* o $I_{dark}(V)$. La corrente che circola sul carico è quindi data da:

$$I(V) = I_{ph} - I_{dark}(V)$$

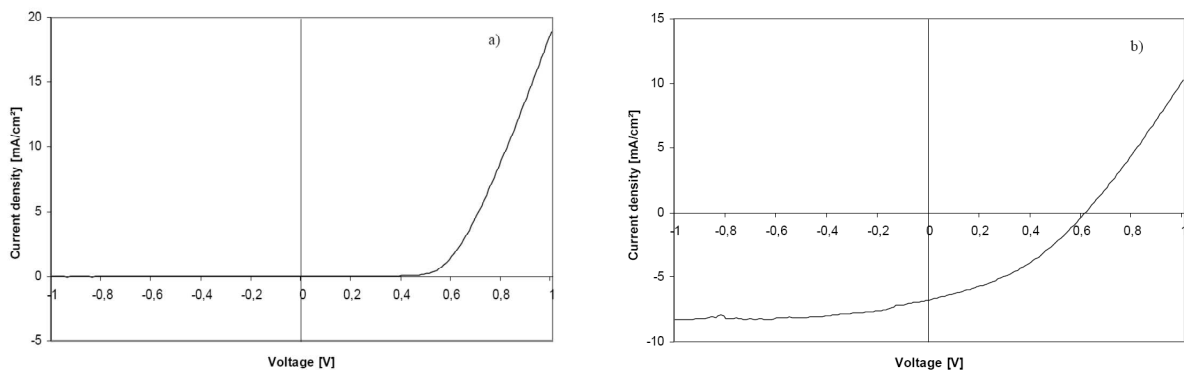


Figura 1.12 – Caratteristica I-V di una cella fotovoltaica al buio (a) ed illuminata (b).

Un modello più realistico di una cella solare prevede l'inserimento di una resistenza in serie ed una in parallelo al circuito appena introdotto.

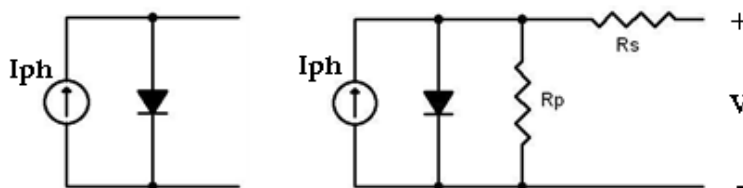


Figura 1.13 – Modelli circuitali equivalenti di una cella solare.

La resistenza serie è legata alla resistenza del substrato e alle resistenze di contatto che nascono tra le superfici dei vari materiali che compongono la cella. R_s dipende perciò dalla mobilità dei portatori di carica e cresce se μ diminuisce. La resistenza parallelo è connessa alle correnti di perdita interne al dispositivo e considera la ricombinazione indesiderata delle cariche generate, diminuisce se sono presenti difetti nella struttura del semiconduttore, quali impurità o irregolarità. La corrente estratta considerando le non idealità della cella risulta:

$$I(V) = I_{ph} - I_{dark}(V) - \frac{V + I(V)R_s}{R_p}$$

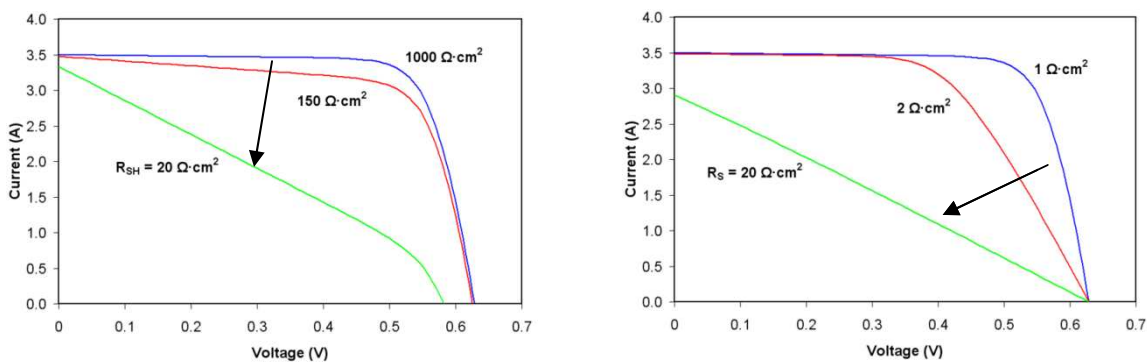


Figura 1.14 – Effetto delle resistenze parallelo (R_p o R_{sh}) e serie (R_s) sulla caratteristica I-V. La corrente è da intendersi con verso opposto rispetto ai grafici riportati precedentemente.

Il range operativo di una cella solare, ossia l'intervallo di tensione nel quale essa fornisce potenza al carico, va da 0 a V_{oc} . Se la tensione $V < 0$ oppure $V > V_{oc}$, la cella illuminata assorbe potenza anziché generarla. La densità di potenza erogabile è data da:

$$P = J \cdot V \quad [\text{mW}/\text{cm}^2] \quad \text{con} \quad J = I/\text{Area attiva}$$

Il punto di lavoro ideale per il funzionamento di una cella fotovoltaica è individuato dai valori di tensione e corrente a cui corrisponde un massimo della potenza generata. Questi valori vengono indicati come V_{max} e J_{max} e risulta $P_{max} = V_{max} \cdot J_{max}$.

Una figura di merito di notevole interesse è data dal *fattore di forma* o fill factor (FF) espresso come:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc}J_{sc}} = \frac{V_{max}J_{max}}{V_{oc}J_{sc}} = \frac{V_{max}I_{max}}{V_{oc}I_{sc}}$$

Il FF fornisce informazioni sulla “quadratura” della caratteristica J-V (o analogamente I-V). Se la cella fosse ideale la corrente di uscita sarebbe costante, indipendentemente dal carico utilizzato, fintanto che $V < V_{oc}$. In queste condizioni risulta $V_{max} = V_{oc}$, $I_{max} = I_{sc}$ e $FF = 1$. Essendo un indice di idealità, il FF è fortemente dipendente da elementi parassiti quali resistenze serie e/o parallelo. In Figura 1.15 vengono riportate le grandezze appena presentate.

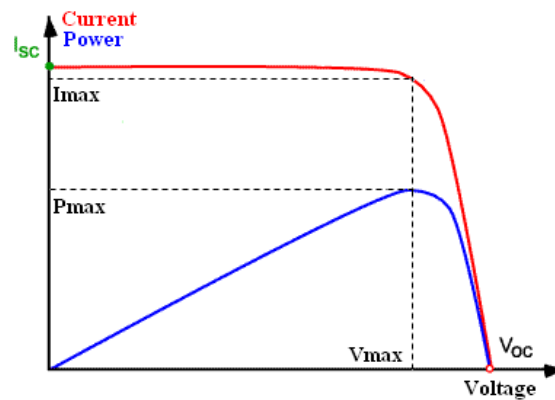


Figura 1.15 – Caratteristiche Pout-V e I-V e determinazione di V_{max} e I_{max}

Un'altra grandezza fondamentale per la caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici è l'efficienza η o rendimento, definita come il rapporto tra la massima densità di potenza erogabile dalla cella e la densità di potenza ottica incidente. L'efficienza elettrica è una misura della capacità della cella di convertire la radiazione incidente in corrente elettrica.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{opt}} = \frac{V_{max}I_{max}}{P_{opt}} = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{P_{opt}}$$

Oltre ad un rendimento elettrico è possibile definire un'efficienza quantica esterna EQE (External Quantum Efficiency) o IPCE (Incident Photons to Current Efficiency) e un'efficienza quantica interna IQE (Internal Quantum Efficiency). Queste due grandezze si determinano come segue:

$$EQE = \frac{\text{numero coppie elettrone/lacuna estratte}}{\text{numero di fotoni incidenti}}$$

$$IQE = \frac{\text{numero coppie elettrone/lacuna estratte}}{\text{numero di fotoni assorbiti nello strato attivo}}$$

2. CELLE SOLARI ORGANICHE

2.1 Introduzione

In linea di principio è possibile costruire dispositivi in grado di funzionare come celle solari utilizzando diversi tipi di materiale e diverse architetture strutturali. Gli elementi costitutivi indispensabili sono rappresentati da almeno un materiale semiconduttore, caratterizzato da un gap che garantisca l'assorbimento di fotoni nel visibile, e da una coppia di elettrodi, dei quali uno semitrasparente, ai quali convogliare i portatori di carica. Come si vedrà a breve, molecole organiche contenenti doppi legami coniugati sono in grado di assorbire fotoni e, quanto più è estesa la delocalizzazione elettronica, tanto più il gap energetico diminuisce fino ad essere compatibile con l'assorbimento di fotoni nel visibile. Tipicamente materiali costituiti da idrocarburi policiclici condensati come il pentacene, coloranti organici come le ftalocianine, o polimeri coniugati come il poliacetilene, il polifenilenevinilene, il politiofene, contengono sistemi coniugati piuttosto estesi in grado di soddisfare le condizioni di assorbimento di fotoni desiderate.

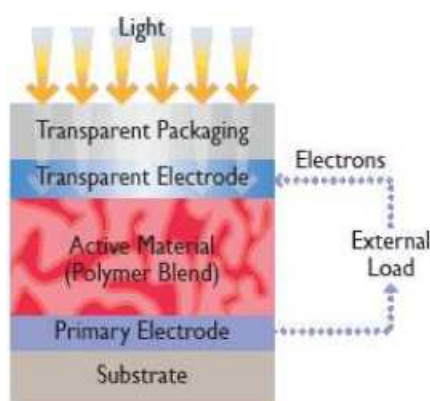


Figura 2.1 – Struttura generale di una cella solare organica (OSC).

La gamma di celle solari organiche si trova in diversi stadi di ricerca e di maturazione tecnologica e comprende, in sintesi, le celle “dye sensitized” (la cui parte fotoelettricamente attiva è costituita da un pigmento, da ossido di titanio e da un elettrolita), completamente organiche (la cui parte attiva è totalmente organica o polimerica) e ibride organico/inorganico.

Le celle dye sensitized, sebbene si possano annoverare tra i dispositivi ibridi, vengono solitamente considerate a sé stanti data la loro particolare struttura. Efficienze massime del 10%-12% e tempi di vita di vari anni, valori comunque in costante aumento, sono stati misurati in laboratorio per questo tipo di cella. Le celle fotovoltaiche completamente organiche sono recentemente arrivate al 7%-8% di efficienza massima. Per aumentarne ancora l'efficienza e specialmente il tempo di vita, rendendole quindi appetibili per applicazioni in cui la durata è importante, sono in atto grossi sforzi di ricerca e sviluppo.

Prima di procedere con una descrizione più dettagliata delle varie tipologie di OSC ed introdurre il principio di funzionamento, si riporta una breve panoramica sull'elettronica organica. Vengono descritte inoltre quali sono le caratteristiche principali dei composti basati sul carbonio e di come sia possibile sfruttare tali proprietà in campo elettronico.

2.2 L'elettronica organica

L'elettronica organica è un ramo dell'elettronica che sfrutta le proprietà conduttive di alcuni materiali organici quali polimeri coniugati, plastiche e piccole molecole. L'aggettivo "organica" è attribuito in quanto i dispositivi di questa nuova generazione sono realizzati con composti basati sul carbonio. La conduzione elettrica in un materiale organico fu osservata per la prima volta nella seconda metà dell'ottocento, ma solo un secolo più tardi si cominciò ad indagare sulle proprietà semiconduttive di queste molecole. A partire dalla fine degli anni ottanta, la realizzazione di nuovi dispositivi basati sul carbonio ha portato a definire nuove ed interessanti soluzioni per l'elettronica. L'attuale forte interesse che la comunità scientifica dedica allo studio delle proprietà di questi materiali è ampiamente giustificato dai vantaggi in termini di semplificazione dei processi produttivi, e quindi economici, che essi possono offrire nella realizzazione di nuovi dispositivi elettronici. I materiali organici infatti possono essere facilmente depositati, tramite processi di evaporazione o tecniche simili alla stampa, su supporti molto sottili e anche flessibili. Al contrario dei materiali inorganici, che presentano legami ionici o covalenti sull'intera struttura cristallina del solido, i materiali organici sono costituiti essenzialmente da molecole o da catene più o meno lunghe di unità elementari legate tra loro mediante interazioni intramolecolari deboli. Questo consente di "progettare" il materiale chimicamente su scala molecolare, definendone proprietà meccaniche, chimiche, elettriche ed ottiche.

I materiali organici per l'elettronica possono presentarsi in svariate strutture, con pesi molecolari da poche centinaia di unità atomiche a molte migliaia: al limite inferiore si trovano gli oligomeri (small molecules) costituiti da brevi ripetizioni di unità molecolari semplici detti monomeri. Quando la sequenza dei monomeri ha dimensioni non ben definite (idealmente infinite), le molecole vengono fatte rientrare nella classe dei polimeri.

Tra i dispositivi elettronici di cui esiste una versione organica si possono annoverare:

- OLED - LED organici;
- OTFT – transistor organici;
- OSC – celle solari organiche;
- Memorie organiche;

Le prestazioni che si riescono a raggiungere con questi dispositivi non sono paragonabili a quelle ottenibili con i corrispondenti realizzati con materiali tradizionali. Ciò è da imputare, in parte al diverso grado di maturazione raggiunto dalle diverse tecnologie, ma soprattutto alle proprietà chimico-fisiche dei composti utilizzati. L'elettronica organica, a causa delle diverse caratteristiche, non sarà in grado di sostituire i semiconduttori inorganici, ma potrà rappresentare una valida alternativa per molte applicazioni non particolarmente esigenti in termini prestazionali, dove l'elevato costo di processo della materia prima può limitare la diffusione dei dispositivi.

2.2.1 La chimica del carbonio

I materiali organici costituiscono una classe vastissima di composti del carbonio (C). Strutturalmente essi assumono la forma di catene aperte, chiuse o ramificate, in cui gli atomi sono legati in modo covalente tra loro con legami che possono essere singoli, doppi o tripli. In questi materiali, oltre agli atomi di carbonio, si possono comunemente trovare atomi di idrogeno (H), ossigeno (O) e azoto (N). Molti composti organici si trovano in natura, altri sono sintetizzati in laboratorio; complessivamente il numero di composti noti è enorme, se ne contano diversi milioni.

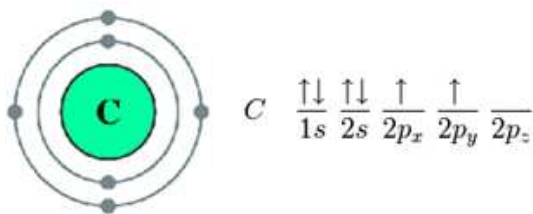


Figura 2.2 – Configurazione elettronica del carbonio e distribuzione degli elettroni negli orbitali.

In tutti i composti chimici i legami covalenti tra gli atomi possono essere di due tipi:

- *Legami σ* : si formano in seguito alla sovrapposizione di due orbitali di tipo s oppure di due orbitali di tipo p nella direzione congiungente i due nuclei. Il legame σ è quello più forte e conferisce consistenza alla struttura della molecola. La nascita del legame porta alla formazione di un orbitale σ di legame, ad energia minore, ed un orbitale σ^* di antilegame, ad energia maggiore. Nell'orbitale di legame si ha un addensamento di elettroni nella zona internucleare, mentre nell'orbitale di antilegame gli elettroni tendono ad allontanarsi dal nucleo, destabilizzando la molecola.
- *Legami π* : nascono dalla sovrapposizione laterale di due orbitali p. Presentano energia minore del legame σ a causa della minore sovrapposizione tra gli orbitali. Anche in questo caso, la sovrapposizione dà origine ad un orbitale π di legame e ad un orbitale π^* di antilegame.

L'atomo di carbonio presenta sei elettroni, quattro dei quali sono di valenza (come il Si). Avendo due soli elettroni spaiati negli orbitali 2p, ciascun atomo di carbonio dovrebbe formare due legami. In realtà, salvo rare eccezioni (come le molecole CO e C₂), forma nella maggior parte dei casi quattro legami. Il motivo di questo comportamento risiede nel fatto che gli orbitali 2s e 2p hanno energie paragonabili e, con un esiguo contributo di energia, un elettrone dell'orbitale 2s può essere promosso nell'orbitale 2p non ancora occupato.

↓↑	↓↑	↑	↑	
1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z

↓↑	↑	↑	↑	↑
1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z

Questo processo, ovviamente, richiede una spesa di energia e non può avvenire spontaneamente nel caso in cui l'atomo di carbonio sia isolato. Diversamente si ha se quest'ultimo interagisce con altri atomi: l'energia spesa per promuovere l'elettrone infatti, viene ampiamente ricompensata dalla realizzazione di quattro legami anziché due, portando quindi alla formazione di un sistema ad energia complessiva minore. La riorganizzazione degli orbitali dell'atomo di carbonio, per permettere la formazione di un maggior numero di legami, prende il nome di *ibridazione* degli orbitali atomici. L'ibridazione è un procedimento di combinazione matematica di un certo numero di orbitali con contenuto energetico poco diverso, che permette di ottenere nuovi orbitali isoenergetici equivalenti (chiamati orbitali ibridi). Il numero di orbitali ibridi ottenuti è uguale al numero di quelli che vengono combinati e la loro energia ha un valore intermedio rispetto a quelle di partenza.

Nel caso dell'atomo di carbonio esistono tre tipi di ibridazione degli orbitali che differiscono per il numero degli orbitali p che partecipano a questo processo: ibridazione sp^3 , ibridazione sp^2 ed ibridazione sp .

Ibridazione sp

Quando si combina l'orbitale atomico 2s con un orbitale atomico 2p si ottengono due orbitali ibridi, i quali non hanno più la forma né l'energia degli orbitali di partenza. I due orbitali p non ibridati giacciono a 90° rispetto all'asse su cui si trovano quelli ibridi.

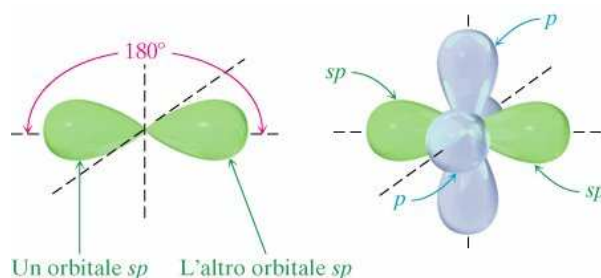


Figura 2.3 – Ibridazione sp e disposizione degli orbitali ibridi.

Due atomi di carbonio con ibridazione sp possono legarsi formando un triplo legame ($C\equiv C$). Il legame σ si forma dalla sovrapposizione di due orbitali sp diretti lungo l'asse di legame, mentre i due legami π si formano dalla sovrapposizione laterale di coppie di orbitali p. Questo tipo di ibridazione è presente, per esempio, nella molecola dell'acetilene (C_2H_2).

Ibridazione sp^2

Questo tipo di ibridazione si forma quando si combinano un orbitale 2s e due orbitali 2p, portando alla formazione di tre orbitali sp^2 . I tre orbitali ibridati si collocano sullo stesso piano (x,y), orientandosi a 120° l'uno rispetto all'altro. L'orbitale p non ibridato si dispone ortogonalmente rispetto al piano (x,y)

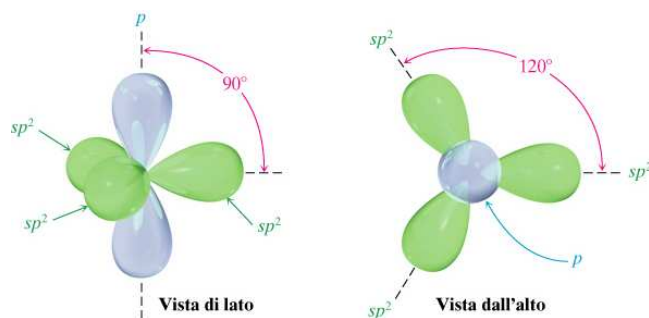


Figura 2.4 – Ibridazione sp^2 e disposizione degli orbitali ibridi.

L'ibridazione sp^2 è tipica dei composti contenente un doppio legame C=C, C=N, C=O e si può trovare nelle molecole di benzene (C_6H_6), poliacetilene ($[C_2H_2]_n$) e grafene.

Ibridazione sp^3

Per combinazione di un orbitale atomico 2s e i tre orbitali 2p si ottengono quattro orbitali ibridi sp^3 , ciascuno dei quali contiene $\frac{1}{4}$ delle caratteristiche dell'orbitale s e $\frac{3}{4}$ di quelle degli orbitali p. I quattro nuovi orbitali sono diretti verso i vertici di un tetraedro al cui centro è situato il nucleo e formano tra loro un angolo di 109.5° .

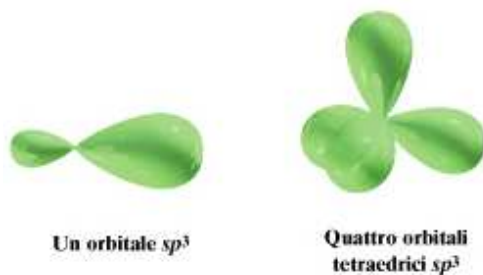


Figura 2.5 – Ibridazione sp^3 e disposizione degli orbitali ibridi.

Esempi di ibridazione sp^3 si possono trovare nella molecola del metano (CH_4) e in molti composti organici costituiti da lunghe catene di atomi di carbonio (come gli alcani).

2.2.2 I semiconduttori organici e i sistemi coniugati

Un semiconduttore organico è un composto a base di carbonio avente caratteristiche semiconduttive. Al di là dell'effettiva composizione chimica di questi materiali, il requisito necessario per la conduzione elettrica è l'alternanza, nella propria struttura molecolare, di legami singoli e doppi. Quando una molecola organica presenta catene o anelli di carbonio, in cui i legami singoli e doppi si alternano senza alterare la struttura della molecola, si parla di *sistemi coniugati*. L'alternanza di legami singoli e doppi impone uno stato di ibridazione di tipo sp^2 per tutti gli atomi di carbonio.

Come riportato in Figura 2.6 per 5 atomi di carbonio consecutivi sp^2 è possibile avere legami p tra gli atomi 1 e 2 e tra 3 e 4 o, alternativamente, tra gli atomi 2 e 3 e tra 4 e 5.

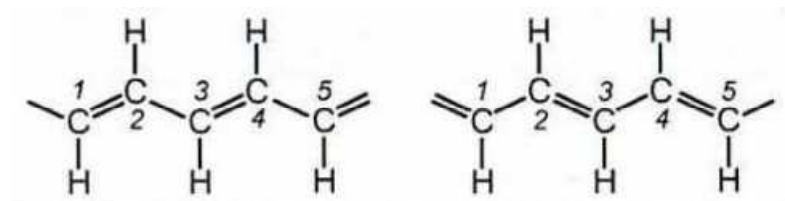


Figura 2.6 – Distribuzione dei legami singoli e doppi nel poliacetilene.

Data la simmetria della molecola, le due configurazioni (chiamate *configurazioni limite*) sono equiprobabili ed intercambiabili. Dunque non è possibile determinare a priori quale sia la distribuzione dei doppi legami. Si ha quindi che coppie contigue di atomi di carbonio si possono scambiare il doppio legame e gli elettroni che appartengono agli orbitali π formano una nuvola delocalizzata sull'intera catena.

Questo processo di delocalizzazione elettronica viene chiamato *risonanza* e la struttura molecolare, che si pone a metà tra le due configurazioni limite, viene definita ibrido di risonanza. Nella figura che segue viene riportato un altro esempio di molecola coniugata, il benzene, dove è stato evidenziato il fenomeno della risonanza.

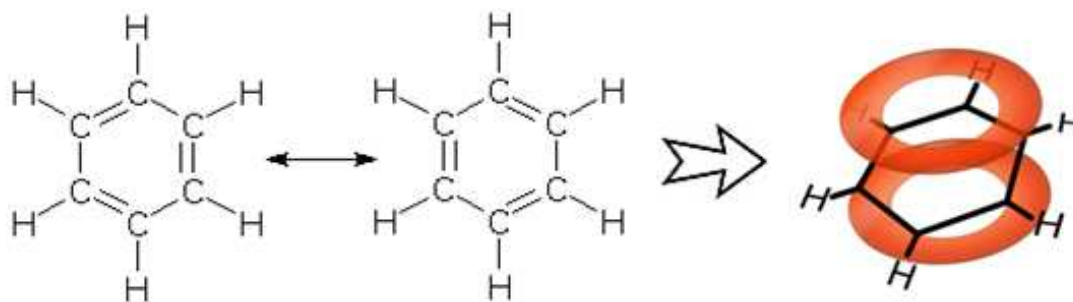


Figura 2.7 – Risonanza nella molecola del benzene e rappresentazione dell'orbitale comune a tutta la molecola.

Modello a bande energetiche

Come è stato precedentemente anticipato, ogni volta che si forma un legame, sia esso σ o π , si ha la generazione di un orbitale di legame ed uno di anti legame. La molecola del benzene, ad esempio, è costituita da 6 legami σ e da 3 legami π . Si formano perciò 6 orbitali σ e 6 σ^* , 3 π e 3 π^* . La distribuzione energetica degli orbitali e la ripartizione degli elettroni di legame in essi viene rappresentata in Figura 2.8.

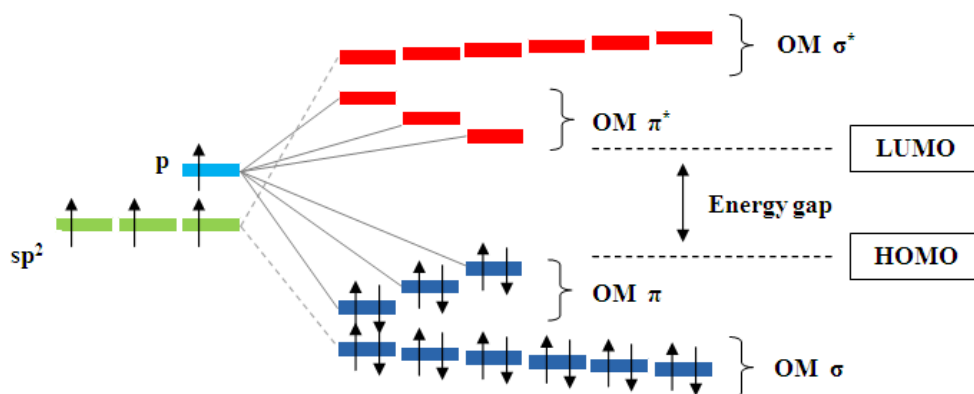


Figura 2.8 – Distribuzione energetica degli stati nella molecola del benzene.

Gli orbitali molecolari π di legame definiscono un livello energetico denominato **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital), analogo al limite superiore della banda di valenza dei semiconduttori inorganici. Gli orbitali molecolari π^* di antilegame, invece, individuano un livello energetico denominato **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), analogo al

limite inferiore della banda di conduzione dei semiconduttori inorganici. Tali livelli energetici sono separati da un band-gap E_g di energia proibita per il singolo elettrone:

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

Il valore di E_g dipende dall'estensione dei legami π , ossia dal grado di sovrapposizione degli orbitali pz non ibridati: maggiore è tale sovrapposizione, minore sarà E_g e, quindi, maggiore sarà la capacità di conduzione della molecola organica. Teoricamente, se il numero di atomi che partecipano alla formazione della catena fosse infinito, il gap di energia dovrebbe annullarsi, rendendo la molecola un conduttore. In realtà, anche se N tende all'infinito, si osserva comunque un piccolo gap di energia proibita.

Analogamente a quanto accade tra due atomi, l'interazione di più molecole può avvenire mediante la parziale sovrapposizione dei relativi orbitali molecolari. Anche in questo caso ne nasce una struttura più complessa, detta *orbitale intermolecolare*. In un reticolo formato da molte molecole tutti gli orbitali molecolari formano una successione di livelli energetici distinti ma molto vicini tra loro, che si infittiscono all'aumentare del numero di molecole coinvolte. La banda delimitata dall'HOMO è detta banda di trasporto delle lacune o banda occupata, mentre la banda originata dal LUMO è chiamata banda di trasporto degli elettroni o banda non occupata.

La definizione di un modello a bande anche per i materiali organici consente, con le dovute accortezze, di spiegare alcuni meccanismi (quali l'assorbimento di un fotone e il trasferimento di carica) in maniera del tutto analoga a quanto avviene per i materiali tradizionali.

Interazione radiazione/materia

Quando un fotone colpisce una molecola con sufficiente energia, un elettrone può essere rimosso dall'orbitale molecolare HOMO e trasferito all'orbitale molecolare LUMO. Si viene così a definire uno stato eccitato, elettricamente neutro, chiamato *eccitone*. Un eccitone è una quasiparticella costituita da una coppia elettrone-lacuna legata mediante un'interazione coulombiana. L'energia di legame degli eccitoni dipende molto dalle proprietà dielettriche del materiale ed è influenzata dalla presenza di eventuali portatori liberi che, risentendo del campo elettrico prodotto dal dipolo formato, schermano l'interazione attrattiva riducendo l'energia elettrostatica.

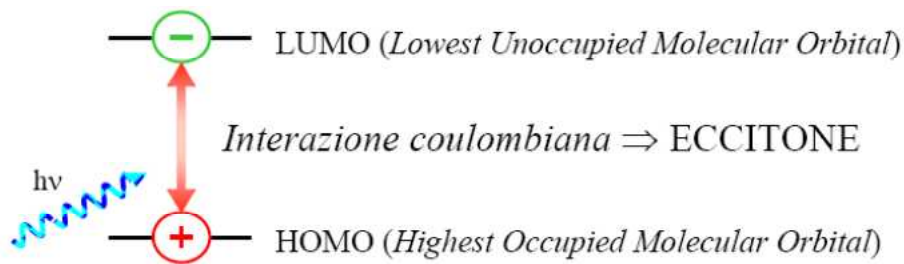
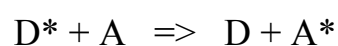


Figura 2.9 – Generazione dell'eccitone in seguito all'assorbimento di un fotone. L'elettrone eccitato resta legato alla lacuna mediante un'interazione coulombiana.

Si distinguono due casi:

- *Eccitoni di Wannier-Mott*: sono eccitoni spazialmente diffusi, le cui dimensioni sono dell'ordine delle decine di nanometri; si formano prevalentemente nei materiali inorganici dove la costante dielettrica è elevata e la concentrazione di portatori liberi è cospicua. L'energia di legame è molto bassa (dell'ordine dei meV) e l'agitazione termica è sufficiente a rompere questo legame.
- *Eccitoni di Frenkel*: elettrone eccitato e lacuna rimangono confinati nell'atomo o nel gruppo di atomi cui appartengono. La coppia elettrone-lacuna è fortemente legata e sono tipicamente presenti nei materiali, come i composti organici, caratterizzati da una bassa costante dielettrica e una bassa concentrazione di portatori. L'energia di legame è grande (dell'ordine degli eV) ed elettrone e lacuna formano un'unica entità difficile da separare. A temperatura ambiente l'energia termica non è in grado di rompere questo legame e l'elettrone tenderà quindi a riportarsi allo stato fondamentale.

Un eccitone, generato ad esempio in seguito all'assorbimento di un fotone, può spostarsi all'interno di un reticolo passando da una molecola a quella adiacente. In generale è possibile individuare una molecola donatrice (D) e una molecola accettrice (A). Questo si può esprimere attraverso la relazione:



Il trasferimento dell'energia di un eccitone da una molecola all'altra può avvenire in vari modi:

- Nel *trasferimento radiativo* la molecola A passa dallo stato fondamentale a quello eccitato (formazione dell'eccitone) mediante l'assorbimento di un fotone emesso in seguito al decadimento di un eccitone presente in D. Affinché il fotone possa essere assorbito, è necessario che lo spettro di emissione di D e quello di assorbimento di A coincidano.
- Il *trasferimento Foster* prevede il passaggio di energia da una molecola all'altra attraverso l'interazione elettrostatica tra le molecole. In questo processo il tasso di trasferimento di energia è dipendente dalla distanza tra la molecola donatrice e quella accettatrice.
- Nel *trasferimento Dexter* si osserva il passaggio diretto di un elettrone eccitato di D ad uno stato eccitato di A, mentre un elettrone dello stato fondamentale di A va a riportare D allo stato neutro. Si può pensare al trasporto Dexter anche come ad un trasferimento simultaneo di una coppia elettrone lacuna tra donatore eccitato e accettatore allo stato base. Questo processo può avvenire solamente se le molecole sono molto vicine, in modo tale che i loro orbitali siano parzialmente sovrapposti.

Si sottolinea che i processi appena illustrati non implicano, data la neutralità dell'eccitone, un effettivo movimento di carica, ma solo un trasferimento di energia sotto forma di energia potenziale elettrostatica. Un eccitone può tuttavia essere dissociato e generare in questo modo delle cariche libere. Acquistando o perdendo un elettrone la molecola perde la sua neutralità e la carica netta produce una perturbazione dell'energia potenziale del sistema. Al fine di mantenere minima l'energia dell'intera struttura la molecola risponde in due modi diversi, che si distinguono per il diverso tempo di permanenza della carica nel reticolo:

- le nuvole elettroniche degli atomi e delle molecole rispondono alla carica ridistribuendosi;
- la struttura della molecola carica e/o delle molecole adiacenti si deforma portando alla variazione delle lunghezze di legame.

Questi processi non sono istantanei, ma si manifestano in caso di permanenza prolungata della carica nel reticolo. La coppia carica localizzata e deformazione reticolare viene definita *polarone*.

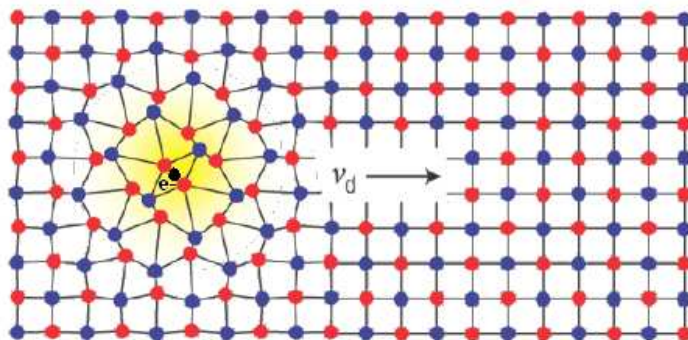


Figura 2.10 – Distorsione reticolare prodotta da una carica elettrica localizzata. Il binomio carica-distorsione viene definito polarone.

In un semiconduttore organico la velocità con cui un portatore attraversa il reticolo è tale da polarizzare le molecole e provocare distorsioni reticolari. Un polarone, in quanto legato ad una carica elettrica, può spostarsi all'interno del reticolo. La distorsione reticolare accompagna quindi il movimento di un portatore nel passaggio da una molecola a quella adiacente.

2.2.3 Meccanismi di conduzione elettrica

Le forze intermolecolari che tengono unite due o più molecole sono riconducibili a forze di Van der Waals o all'interazione dipolo-dipolo, caratterizzate da energie molto più deboli rispetto a quelle di un legame covalente. Ne deriva una distanza tra le molecole maggiore e quindi una minor sovrapposizione degli orbitali molecolari. Gli elettroni di valenza sono maggiormente vincolati alla molecola di appartenenza, risultando in una inferiore delocalizzazione elettronica. Un'altra caratteristica peculiare dei composti organici, che influenza direttamente la conduzione elettrica, è l'anisotropia del legame intermolecolare. Mentre nei normali reticoli inorganici gli atomi interagiscono mediante legami la cui energia non dipende dalla direzione spaziale, l'energia dei legami intermolecolari dipende dall'orientazione delle molecole. La sovrapposizione degli orbitali e quindi la

delocalizzazione degli elettroni, dipendono in questo modo dalla direzione reciproca delle molecole e dal modo con cui queste si legano. Da queste considerazioni si evince che la conduzione elettrica è strettamente legata alle proprietà chimiche e alla morfologia dei materiali utilizzati. Tuttavia, non sono ancora del tutto chiari i processi fisici alla base della conduzione elettrica nei materiali organici: sono state elaborate più teorie, ciascuna delle quali spiega accuratamente solo alcuni aspetti, ed è probabile che più meccanismi contribuiscano alla conduzione di carica.

Modello a bande

Il modello a bande presuppone che il trasporto di carica sia primariamente limitato dalla frequenza degli urti con gli altri portatori e con i fononi, vibrazioni molecolari che compaiono con l'aumentare della temperatura.

Nei semiconduttori tradizionali il modello a bande risulta valido poiché il libero cammino medio degli elettroni nel reticolo cristallino è di 4-6nm a fronte di una costante reticolare inferiore a 1nm. Ciò significa che il portatore di carica permane all'interno di una cella elementare per un tempo sensibilmente inferiore rispetto al tempo di rilassamento del reticolo. La molecola e i suoi orbitali non risentono allora di alcuna perturbazione che deriva dal transito del portatore: la struttura non ha quindi la necessità di rilassarsi, ma permane nello stato di quiete.

Nei semiconduttori organici, come accennato precedentemente, è possibile associare a HOMO e LUMO rispettivamente il limite superiore della banda di valenza ed il limite inferiore della banda di conduzione. Per quanto la struttura dei film organici possa essere regolare, periodica e con un buon grado di sovrapposizione degli orbitali intermolecolari, la costante reticolare risulta essere confrontabile con il libero cammino medio degli elettroni. Il tempo trascorso da un portatore all'interno del reticolo, inoltre, è paragonabile al tempo di rilassamento della molecola e ciò può portare alla formazione del polarone.

In generale si può affermare che il modello a bande non risulta applicabile in buona parte delle condizioni operative. Un fattore che contribuisce alla sua validità è la temperatura: a temperature più basse i moti vibrazionali del reticolo rallentano e ciò porta ad una significativa riduzione del tempo di riassetto della molecola.

Modello hopping

Secondo il modello hopping il portatore di carica si muove lungo il reticolo “saltando” tra stati energeticamente e spazialmente ben definiti (trappole), distribuiti in modo uniforme su tutto il reticolo. I livelli energetici associati a questi stati possiedono un'energia molto simile, tale da formare una banda quasi continua. La quantità di energia richiesta per passare da uno stato all'altro risulta perciò esigua e la barriera di potenziale può essere facilmente superata sfruttando:

- l'energia fornita dai fononi (ad alta temperatura);
- l'effetto tunnel (a bassa temperatura).

Modello MTR

Nel modello MTR (Multiple Trapping and Release) il trasporto di carica avviene in tre fasi successive: *trasporto*, *intrappolamento* ed *emissione*. I portatori, per deriva o diffusione, si spostano attraverso la banda di trasporto (limitata inferiormente dal LUMO nel caso degli elettroni, limitata superiormente dall'HOMO se si fa riferimento alle lacune). Le cariche possono essere catturate da stati localizzati (trappole) con energia vicina alla banda di trasporto e associati ad impurità, difetti o bordi dei cristalli. Dopo un certo tempo, che dipende dalla profondità della trappola e dalla temperatura, i portatori vengono rilasciati e ritornano a muoversi nella banda di trasporto. E' stato osservato che la mobilità:

- *diminuisce con il numero di difetti*. Si riducono gli stati localizzati e quindi l'intrappolamento di carica;
- *aumenta con la temperatura*. L'aumento di temperatura riduce il tempo di permanenza delle cariche nelle trappole in quanto le vibrazioni reticolari ne favoriscono l'emissione;
- *dipende dal numero di portatori liberi*. Maggiore è il numero di portatori e maggiore sarà l'occupazione delle trappole. Ad alte concentrazioni gli stati localizzati saranno quasi tutti occupati, consentendo alle cariche residue di muoversi liberamente nella banda di trasporto.

2.3 Celle solari completamente organiche

Le celle solari organiche propriamente dette sono quei dispositivi fotovoltaici in cui la generazione dell'eccitone, la dissociazione e il trasporto delle cariche libere, avviene per mezzo di materiali puramente organici, polimeri o piccole molecole.

La struttura più semplice di cella solare organica è una *cella monostrato*; uno strato di materiale organico racchiuso tra due differenti contatti conduttori, tipicamente ossido di indio e stagno (ITO indium-tin oxide) ed un metallo avente bassi valori di work function, come ad esempio Al, Ca o Mg. La differenza nelle work function tra i due elettrodi produce un campo elettrico che, in linea di principio, potrebbe essere sufficiente a rompere l'eccitone fotogenerato, separare i portatori di carica e trasportarli verso i rispettivi contatti. Tuttavia, il campo elettrico prodotto internamente, dell'ordine dei 10^6 - 10^7 V/m, difficilmente riesce a dissociare l'eccitone. Data la difficoltà a formare cariche libere, la maggior parte degli eccitoni generati si ricombinano, limitando in questo modo l'efficienza.

Un primo modo per incrementare l'efficienza consiste nel creare un dispositivo per certi aspetti simile a quello di una cella al silicio a giunzione p-n: una *cella bistrato* formata da un materiale donatore di elettroni (D) e da un materiale accettore di elettroni (A) posti tra un anodo semitrasparente e un catodo metallico. All'interfaccia tra i due strati organici esistono forze elettrostatiche che derivano dalle differenze di affinità elettronica e di potenziale di ionizzazione. Il materiale che le manifesta più alte sarà l'accettore, l'altro il donatore e all'interfaccia tra i due avviene la separazione dell'eccitone in elettroni e lacune.

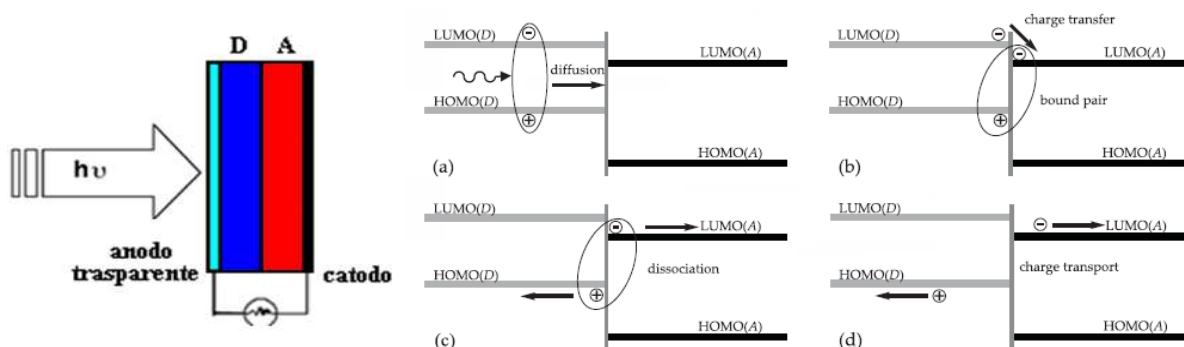


Figura 2.11 – Struttura di una cella organica bistrato e relativo diagramma a bande.

Uno dei fattori limitanti di questo tipo di cella è rappresentato dalla modesta estensione della superficie di giunzione D/A alla quale avviene la dissociazione. La lunghezza di diffusione dell'eccitone infatti, è limitata a valori compresi tra 10nm e 20nm. Eccitoni fotogenerati che distano più di 20nm dall'interfaccia D/A difficilmente vengono separati in cariche libere e sono perciò destinati alla ricombinazione. Per aumentare l'efficienza di dissociazione sarebbe necessario ridurre drasticamente lo spessore dei materiali attivi entro valori paragonabili alla lunghezza di diffusione dell'eccitone. Così facendo però, si limita l'assorbimento di fotoni con una conseguente riduzione dell'efficienza della cella.

Per ovviare a questo inconveniente sono state introdotte *celle fotovoltaiche ad eterogiunzione dispersa* nelle quali è possibile incrementare la superficie di contatto tra le due tipologie di materiale, rendendola una superficie frattale ad elevata estensione. Lo strato attivo consiste in una miscela dei due materiali (Donatore e Accettore) organici avente dimensione dei domini confrontabili con la lunghezza di diffusione dell'eccitone; in tal modo, ovunque sia fotogenerato, questo trova un'interfaccia capace di dissociarlo. Inoltre, se esiste un cammino continuo tale da consentire il trasporto della carica al rispettivo contatto, sarà possibile la circolazione di corrente. Massimizzando l'estensione della superficie D/A è possibile incrementare la formazione di coppie elettrone/lacuna aumentando in modo significativo l'efficienza.

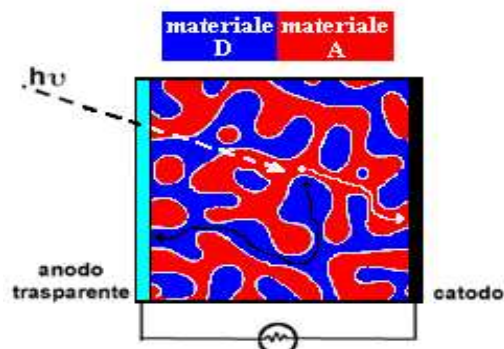


Figura 2.12 - Struttura di una cella organica ad eterogiunzione dispersa.

2.4 Celle solari DSC

Le celle solari dye sensitized (DSSC o DSC), inventate da Michael Grätzel nel 1991, sono celle fotoelettrochimiche ibride che imitano il processo di fotosintesi clorofilliana. In questo tipo di dispositivi il materiale fotosensibile è costituito da un colorante (dye) naturale o artificiale. L'efficienza, partendo da valori estremamente bassi, attualmente si attesta attorno al 10-12%, consentendo a questo tipo di celle di competere con le tecnologie a film sottile. Sebbene le efficienze che si stanno raggiungendo siano compatibili con una possibile introduzione sul mercato, i problemi relativi all'affidabilità e alla stabilità ne limitano fortemente la diffusione.

Una cella solare DSC è caratterizzata da una struttura stratificata. Gli elettrodi presenti alle estremità, di cui uno necessariamente trasparente, oltre a permettere l'estrazione delle cariche generate, fungono da supporto fisico. L'elettrodo trasparente (catodo) è solitamente realizzato in vetro o plastica e presenta sulla superficie interna un sottile strato di materiale conduttivo, anch'esso trasparente (tipicamente ITO, Indium Tin Oxide) e generalmente indicato con il termine TCO (Transparent Conducting Oxide). Poiché la presenza del TCO va a diminuire la trasparenza del vetro, è necessario cercare un compromesso tra trasparenza e resistenza di contatto: un ossido conduttore molto spesso limiterebbe la resistenza, ma andrebbe a ridurre la quota di radiazione che effettivamente riesce a raggiungere la regione attiva.

Sul TCO viene depositato un semiconduttore nanostrutturato a banda larga (il più utilizzato è il biossido di titanio, TiO_2) che ha il compito di raccogliere le cariche generate dal colorante e trasferirle in modo efficiente all'elettrodo. Le molecole di colorante, ancorate al semiconduttore, rappresentano la parte fotosensibile della cella e realizzano la conversione della radiazione luminosa in corrente elettrica. Il colorante viene immerso in una soluzione elettrolitica contenente una coppia redox (tipicamente ioduro/triioduro, I^-/I_3^-), che permette di restituire al colorante gli elettroni fotogenerati e ceduti all'ossido semiconduttore. All'altra estremità della cella, infine, viene posizionato il secondo elettrodo (anodo) sulla cui superficie interna può essere depositato un materiale catalizzatore. Il catalizzatore ha lo scopo di accelerare la reazione di ossidoriduzione e quindi rendere il processo di trasferimento di carica più veloce ed efficiente.

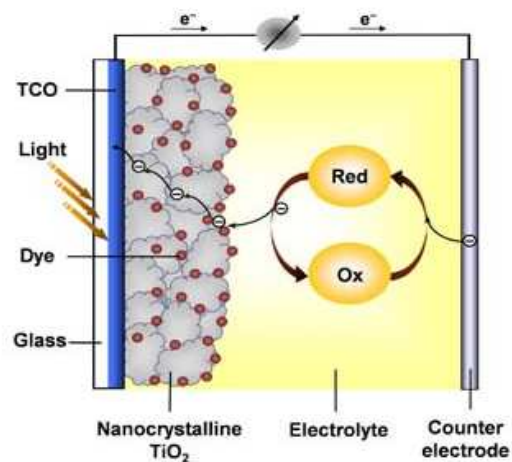


Figura 2.13 – Struttura di una cella DSC.

Contrariamente a ciò che generalmente avviene nelle celle tradizionali, in cui tutti i semiconduttori che formano la giunzione (due in caso di singola giunzione, tre o più in caso di multigiunzione) hanno il compito di assorbire la radiazione luminosa e di provvedere al trasporto della carica generata ai rispettivi elettrodi, in questo tipo di celle le due funzioni sono separate. L'assorbimento della radiazione luminosa è infatti affidato al dye, mentre il semiconduttore si occupa del trasporto della carica.

Principio di funzionamento

Dopo aver introdotto brevemente gli strati che costituiscono la cella, si vedrà ora in maggior dettaglio quali sono i processi che consentono la conversione energetica.

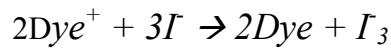
I fotoni che compongono la radiazione luminosa, penetrando attraverso l'elettrodo trasparente, possono essere assorbiti dal colorante e provocare l'eccitazione di un elettrone in un livello ad energia superiore (LUMO). L'elettrone generato nel dye (Donatore) viene quindi iniettato nella banda di conduzione dell'ossido semiconduttore (Accettore), attraverso il quale raggiungerà dapprima l'elettrodo ed infine potrà fluire al circuito esterno.

Il colorante, una volta ceduto l'elettrone, rimane carico positivamente ed è necessario provvedere alla sua immediata neutralizzazione per due motivi principali:

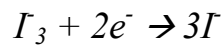
- evitare che la carica iniettata nel semiconduttore si possa ricombinare nuovamente nel colorante, vanificando in questo modo il processo di conversione;

- evitare che la carica positiva introdotta vada a degradare il pigmento, modificando la sua struttura chimica in modo permanente.

Tale compito è assolto dall'elettrolita che, in seguito ad una reazione di ossidoriduzione, lo riporta velocemente allo stato fondamentale. In particolare, considerando la coppia maggiormente utilizzata I^-/I_3^- , tre ioni ioduro reagiscono con due molecole di colorante neutralizzandole.



Lo ione triioduro generato migra per diffusione verso il controelettrodo e, una volta raggiunto, si riduce acquistando elettroni forniti dal circuito esterno. In seguito alla riduzione vengono formati nuovamente ioni ioduro che diffondono a loro volta verso il colorante.



Affinché la cella sia in grado di operare con continuità è di fondamentale importanza che tutti i processi siano reversibili e quindi non vadano ad alterare in modo permanente i vari strati.

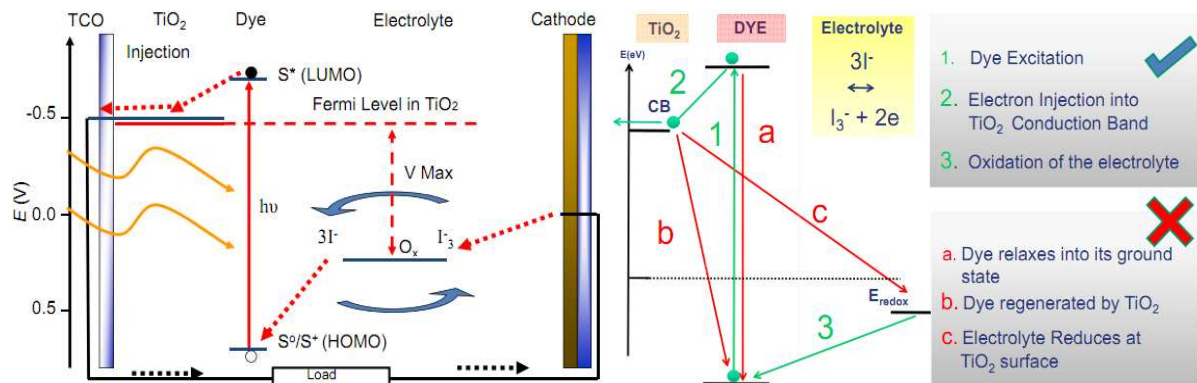


Figura 2.14 – Illustrazione del principio di funzionamento di una cella DSC e rappresentazione dei processi coinvolti nella conversione energetica. Vengono indicati con ✗ i processi di ricombinazione che limitano le prestazioni della cella.

2.4.1 Approfondimento sui componenti della cella

Il semiconduttore

Come anticipato precedentemente, questo componente ha il duplice compito di costituire un supporto al materiale fotoattivo e trasportare le cariche generate verso il circuito esterno.

La deposizione del semiconduttore deve avvenire in modo che quest'ultimo abbia porosità crescente via via che ci si allontana dall'elettrodo. La struttura nanoporosa fa sì che la sua superficie equivalente sia sensibilmente maggiore rispetto ad uno strato liscio. In questo modo è possibile aumentare la densità di molecole di colorante aggrappate al semiconduttore, con un notevole incremento del numero di fotoni assorbiti ed un conseguente miglioramento del rendimento della cella.

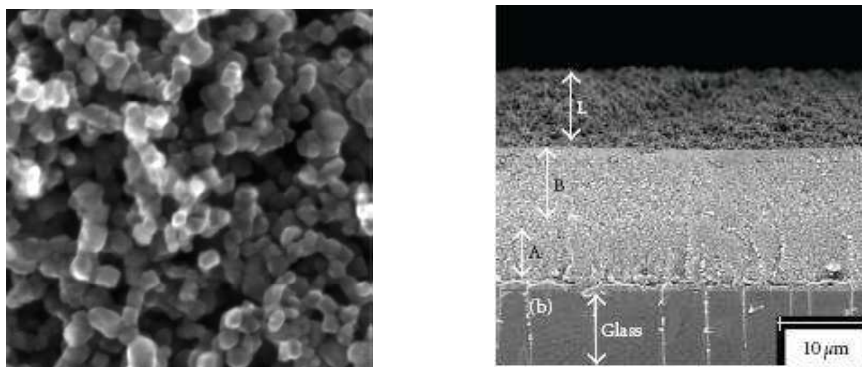


Figura 2.15 – Struttura nanoporosa del TiO_2 . Si può notare come la deposizione avvenga in modo che la rugosità cresca all'aumentare della distanza dal contatto. Lo strato direttamente a contatto con il colorante, denominato “scattering layer”, è caratterizzato dalla porosità più elevata.

Tuttavia, la deposizione nanostrutturata del semiconduttore porta anche ad uno svantaggio. Avere una grande superficie equivalente non omogenea riduce la mobilità delle cariche di parecchi ordini di grandezza rispetto a quella ottenibile in un singolo cristallo. Inoltre, aumenta il tasso di ricombinazione tra gli elettroni iniettati nell'ossido e l'accettore di elettroni nell'elettrolita o nel colorante ossidato. Un'altra caratteristica che deve avere l'ossido semiconduttore è la trasparenza alla quasi totalità dello spettro solare. Questo componente è posizionato tra l'elettrodo trasparente ed il pigmento. E' indispensabile quindi che non vada a ridurre, con un eccessivo assorbimento, la frazione di luce che raggiunge il colorante, limitando in questo modo l'efficienza di conversione

Tra i materiali impiegati si annoverano il TiO_2 , ZnO , SnO_2 e Nb_2O_5 . Il composto di gran lunga preferito ed utilizzato è sicuramente il TiO_2 . Il biossido di titanio, infatti, è abbondante e ha un basso costo, è biocompatibile e atossico, è stabile e molto poco soggetto alla corrosione. Esistono tre forme di TiO_2 che si differenziano per la struttura interna: anatase, rutilo e brookite. Solamente la prima (o una miscela anatase/rutilo) consente di ottenere buone prestazioni con costi contenuti.

Il colorante

Il colorante è il componente fotosensibile delle celle DSC ed ha il compito di assorbire l'energia solare. Le sue caratteristiche influenzano notevolmente il comportamento ed il rendimento della cella in quanto da esse dipenderà la frazione dello spettro luminoso che viene assorbito. Naturalmente il colorante ideale dovrebbe assorbire tutto l'intervallo delle lunghezze d'onda presenti nello spettro solare, spaziando dall'ultravioletto all'infrarosso. Oltre a questa proprietà puramente ottica, il dye dovrebbe essere fermamente ancorato alla superficie dell'ossido semiconduttore ed iniettare l'elettrone nella sua banda di conduzione con un'efficienza quantica unitaria. Per fare ciò il livello energetico del suo stato eccitato deve essere allineato al limite inferiore della banda di conduzione dell'ossido, in modo tale da minimizzare le perdite energetiche durante il trasferimento dell'elettrone. Infine il colorante dovrebbe essere sufficientemente stabile da poter sostenere almeno 10^8 cicli redox che corrispondono approssimativamente a 20 anni di esposizione alla luce solare.

Esistono vari tipi di colorante, sia naturali che artificiali, con prestazioni e spettri di assorbimento diversi. Tra i pigmenti di origine naturale si possono annoverare ad esempio le antocianine, presenti in molti frutti e vegetali e responsabili del loro colore rosso, blu e viola.

La struttura generale di un'antocianina è riportata in Figura 2.16, dove "R" indica la presenza di gruppi secondari che si legano alla molecola, dando la possibilità di modificarne le proprietà. Questi coloranti sono molto diffusi, grandi concentrazioni si possono trovare ad esempio in melanzane, more, mirtilli e uva nera, ma le efficienze che si riescono a raggiungere sono molto basse, sia a causa della scarsa efficienza di iniezione delle cariche generate nella banda di conduzione del semiconduttore, che per l'incapacità di assorbire la parte bassa dello spettro (il

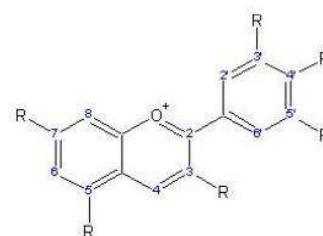


Figura 2.16 – Struttura generale di un'antocianina.

tipico colore blu/viola indica infatti che tali componenti non vengono assorbite, ma riflesse). Risultati migliori sono stati ottenuti con coloranti sintetizzati in laboratorio, che possono essere a loro volta divisi in organici ed inorganici (più precisamente metallorganici). I pigmenti inorganici, che comprendono metalli complessi, hanno una maggior stabilità termica ed elettrica. Tra questi, i coloranti al rutenio, sono stati largamente studiati ed utilizzati per la loro elevata stabilità e per la notevole estensione dello spettro assorbito. I coloranti a base di rutenio possono essere a loro volta suddivisi in tre gruppi: coloranti al polipiridile di rutenio carbossilato, coloranti al rutenio fosfonato, e coloranti polinucleari al bipiridile di rutenio. Tra i coloranti del primo gruppo, i quali consentono un'ottimizzazione dell'iniezione degli elettroni grazie al gruppo carbossilato, troviamo l'N3, l'N719 ed il “black dye”. Questi pigmenti sono quelli che assicurano prestazioni migliori. I coloranti che si basano sul rutenio fosfonato presentano un'efficienza inferiore, dovuta alla struttura non planare dei gruppi fosfonati che compromette una buona coniugazione con il resto della molecola, ma permettono un miglior ancoraggio all'ossido semiconduttore.

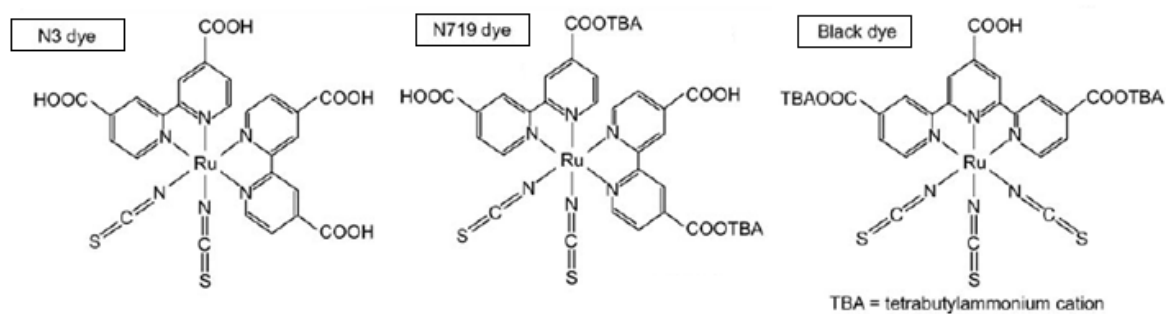


Figura 2.17 - Strutture molecolari di alcuni coloranti metallorganici.

Dye	IPCE ^(a)	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc}/mV	FF	$\eta/\%$
N3	83%	18.2	720	0.73	10
N719	85%	17.73	846	0.75	11.18
Black Dye	80%	20.53	720	0.704	10.4

Tabella 1 – Prestazioni raggiunte con i coloranti riportati in Figura 2.17.

Con i coloranti polinucleari al bipiridile di rutenio si è cercato di incrementare il coefficiente di assorbimento della cella, tentando di assorbire più efficientemente lo spettro solare.

Tuttavia, risultando piuttosto ingombranti, queste molecole difficilmente riescono a penetrare nelle cavità del TiO₂, rendendo necessaria una superficie di contatto con il semiconduttore maggiore.

I coloranti organici (ad esempio le porfirine) hanno generalmente una struttura del tipo "donatore (D) - ponte di coniugazione π - accettore (A)", sono di più facile progettazione e hanno costi minori. Tuttavia, per lo meno all'inizio del loro sviluppo, non potevano competere con i pigmenti inorganici quali l' N_3 e il "black dye", a causa di una loro carenza nell'assorbimento nella zona del rosso e vicino infrarosso. Recentemente però, celle basate su questo tipo di colorante stanno conoscendo uno sviluppo molto rapido, e la loro efficienza inizia ad essere comparabile con le celle basate sul rutenio.

L'elettrolita

Questo componente (detto anche mediatore) ha la funzione di fornire elettroni al colorante ossidato. Può essere visto come un intermediario tra il fotoelettrodo (dalla parte del TiO₂ e del dye) ed il contro elettrodo. L'elettrolita è uno degli elementi più critici della cella a causa della sua instabilità intrinseca e dei complessi meccanismi con cui esso opera. E' evidente che un'eccessiva degradazione o una perdita, anche parziale, delle sue funzionalità va ad influire negativamente sulle prestazioni, in quanto viene meno la via di richiusura delle cariche all'interno della cella. Gli elettroliti usati nelle celle DSC si possono dividere in tre tipi in base alla loro consistenza: liquidi, allo stato quasi solido, e solidi. Gli elettroliti liquidi, costituiti da un solvente, una coppia redox e da un additivo (che ha lo scopo di ridurre la dark current e aumentare quindi l'efficienza), sono quelli più utilizzati e con i quali si riescono a raggiungere prestazioni migliori. La coppia redox sicuramente più diffusa ed efficiente è costituita da I_3/I^- , ma la sua aggressività verso la grande maggioranza dei metalli rende molto difficile l'introduzione di griglie metalliche di raccolta della carica che permetterebbero di ridurre l'alta resistenza serie del TCO e quindi aumentare il fill factor delle celle. Altre coppie redox proposte e studiate sono: $\text{SCN}^-/(\text{SCN})_2$, $\text{SeCN}^-/(\text{SeCN})_2$, Br^-/Br_2 , $\text{Co(III)}/\text{Co(II)}$.

Negli elettroliti liquidi lo spostamento di carica avviene per diffusione all'interno di una soluzione, quindi molto più lentamente di come avviene in un semiconduttore cristallino o nell'ossido di titanio. Per questo motivo è bene minimizzare lo spessore dell'elettrolita, in modo da ridurre la distanza che un portatore deve compiere in questo strato.

Un altro parametro che influenza direttamente il trasporto delle cariche è la viscosità del solvente. Maggiore è la resistenza incontrata dalle specie ioniche durante la diffusione, più lento è il processo di neutralizzazione del colorante. Ne risulta un aumento della ricombinazione tra le cariche iniettate nell'ossido e il colorante ossidato, con conseguente riduzione delle prestazioni.

Data la loro consistenza e la possibile evaporazione del liquido, sorgono alcuni problemi pratici relativi alla sigillatura delle celle, limitando la loro stabilità operativa a lungo termine. Recentemente sono stati fatti tentativi per migliorare la stabilità usando elettroliti solidi, semiconduttori di tipo p o materiali organici trasportatori di lacune. Nel giugno 2008 Michael Grätzel e colleghi dell'accademia cinese delle scienze hanno raggiunto efficienze dell'8.2% utilizzando un nuovo elettrolita completamente solido costituito dalla fusione di tre sali. Sebbene l'efficienza sia più bassa rispetto a quelle ottenute con le soluzioni basate sullo iodio, il team crede che sia possibile un ulteriore miglioramento delle prestazioni. Si noti che un'efficienza dell'8.2% consente a questi dispositivi di competere con la maggior parte delle celle a film sottile.

Il catalizzatore

Il catalizzatore depositato sul controlettrodo ha la funzione di accelerare il processo di riduzione degli ioni triioduro. E' necessario precisare che la presenza del catalizzatore non è indispensabile per il corretto funzionamento della cella, ma i rendimenti ottenibili con il solo elettrodo con TCO sono nettamente inferiori rispetto a quelli che si ottengono in dispositivi che lo implementano. Analogamente a quanto avviene per l'ossido semiconduttore, si tende a depositare il catalizzatore in forma rugosa, in modo da incrementare la superficie di contatto con l'elettrolita e facilitare quindi lo scambio di carica. I materiali più utilizzati sono la grafite ed il platino, ma si possono impiegare anche dei particolari polimeri coniugati. La grafite è il catalizzatore più semplice e maggiormente utilizzato, ma la deposizione non è agevole in quanto sorgono problematiche relative all'omogeneità e all'aderenza sul TCO. Il platino è il materiale migliore dal punto di vista prestazionale, ma è caratterizzato da costi elevati. Un'alternativa a questi composti è rappresentata dal PEDOT/PSS, un polimero conduttivo la cui solubilità consente la sua deposizione uniforme. Esistono altre soluzioni che combinano più materiali in modo da sfruttare i vantaggi dei singoli costituenti: è il caso del PEDOT/PSS con grafite o il PEDOT/PSS con nano tubi.

2.4.2 Modello circuitale di una cella DSC

Nel primo capitolo è stato riportato il circuito equivalente che descrive il funzionamento di una generica cella fotovoltaica.

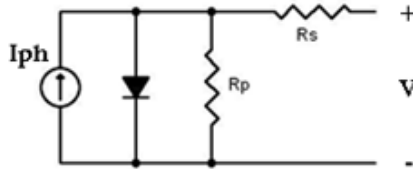


Figura 2.18 – Circuito equivalente di una cella solare.

A tale modello corrisponde la seguente equazione:

$$I(V) = I_{ph} - I_{dark}(V) - \frac{V + I(V)R_s}{R_p} = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{qV + I(V)R_s}{mkT}} \right) - \frac{V + I(V)R_s}{R_p}$$

dove I_{ph} è la fotocorrente modellata come un generatore di corrente, I_0 è la corrente di saturazione inversa del diodo, k è la costante di Boltzmann, q la carica dell'elettrone, T la temperatura assoluta, m è il fattore di idealità del diodo e R_s e R_p sono le resistenze parassite serie e parallelo. Sebbene sia comunque possibile descrivere il comportamento di una cella DSC con il circuito sopra riportato, esso fornisce informazioni limitate sui processi fisici che stanno alla base del suo funzionamento. E' quindi necessario disporre di un modello equivalente che consenta di scindere i contributi resistivi dei singoli strati costituenti. In condizioni di circuito aperto, l'impedenza presentata dalla cella può essere scomposta in quattro parti essenziali.

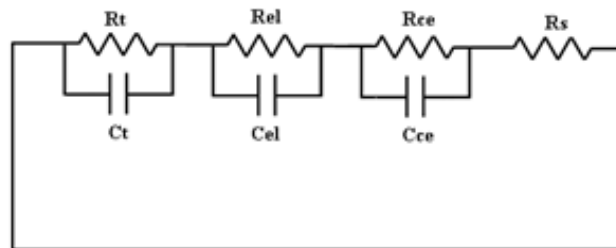


Figura 2.19 – Impedenza di una cella DSC in condizioni di circuito aperto. Le tre impedenze parallelo rappresentano l'interfaccia semiconduttore/dye/elettrolita, l'elettrolita e l'interfaccia controlettrodo/elettrolita.

Le impedenze parallelo sono associate alle tre sezioni principali della cella: interfaccia ossido semiconduttore/colorante/elettrolita, elettrolita ed interfaccia controlettrodo/elettrolita. La resistenza descrive l'ostacolo presentato dal materiale al trasporto di carica, mentre la capacità è legata all'accumulo di carica alle rispettive interfacce. La resistenza di contatto ed altri contributi presenti in serie alla cella vengono inglobati nella resistenza R_s .

L'impedenza complessiva vista ai capi della cella vale quindi:

$$Z_{tot} = \frac{R_t}{1 + \frac{j\omega}{\omega_t}} + \frac{R_{el}}{1 + \frac{j\omega}{\omega_{el}}} + \frac{R_{ce}}{1 + \frac{j\omega}{\omega_{ce}}} + R_s \quad \text{dove } \omega_i = \frac{1}{R_i C_i}$$

Per capire come sia possibile valutare l'apporto resistivo e capacitivo delle singole regioni, si riporta il diagramma di Nyquist ottenuto dal modello circuitale precedente.

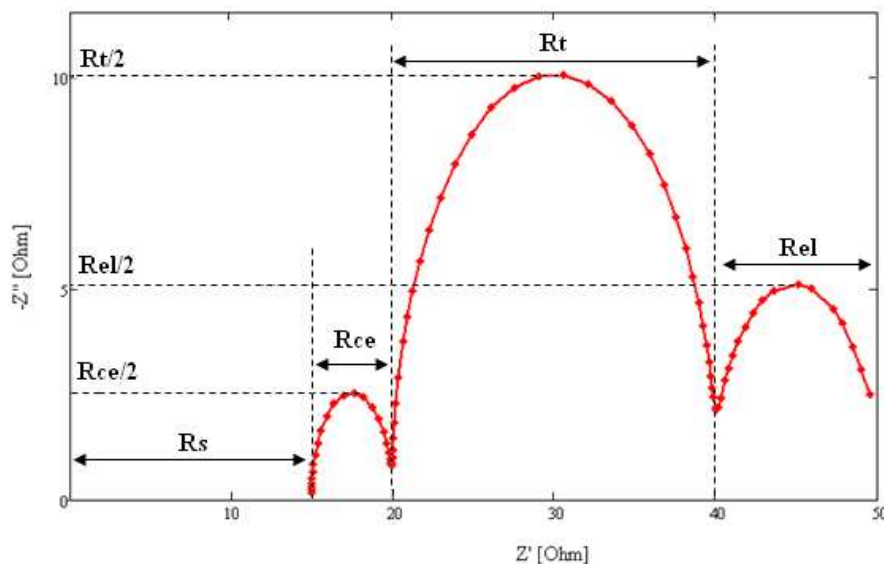


Figura 2.20 – Diagramma di Nyquist (dove $Z' = \text{Re}[Z_{tot}]$ e $Z'' = \text{Im}[Z_{tot}]$) nel caso $R_s=15$, $R_t=20$, $\omega_t=120$, $R_{el}=10$, $\omega_{el}=0.7$, $R_{ce}=5$, $\omega_{ce}=7 \cdot 10^4$.

Come si può vedere, ciascun parallelo RC viene tradotto nel diagramma come un semicerchio di diametro pari al valore assunto dalla parte resistiva. Se le costanti di tempo sono molto diverse, in modo tale che le tre curve siano ben separate senza influenza reciproca, è possibile risalire alla resistenza di ciascuno strato. La resistenza serie si determina infine dall'entità dello spostamento (verso destra) dell'intero diagramma.

I valori delle capacità possono essere valutati a partire dal grafico che riporta l'andamento della parte immaginaria di Z_{tot} in funzione della pulsazione.

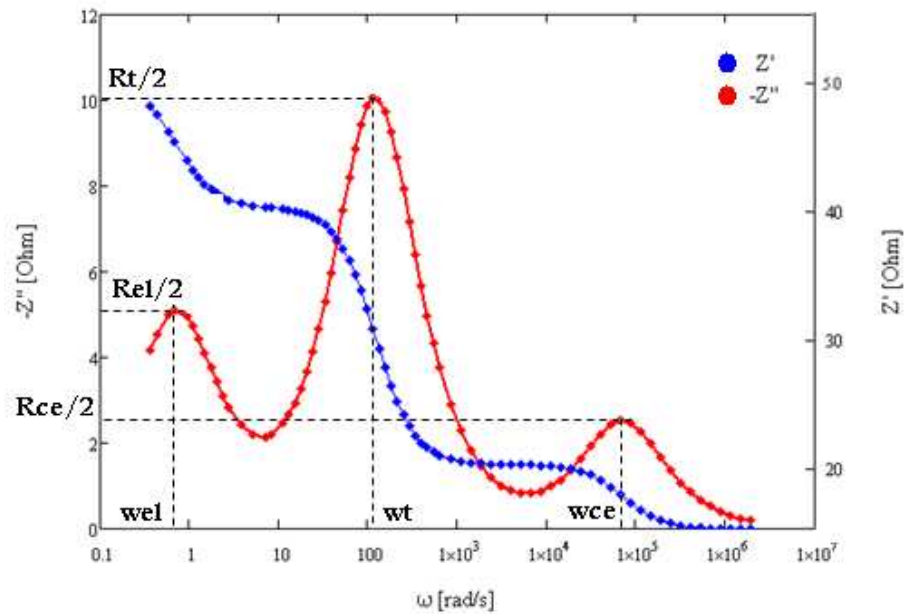


Figura 2.21 – Parte reale (curva blu) ed immaginaria (curva rossa) di Z_{tot} in funzione della pulsazione.

Anche in questo caso si individuano facilmente tre picchi, ciascuno localizzato in corrispondenza della pulsazione caratteristica dei blocchi RC. Una volta determinata ω , ricordando che $\omega=1/RC$, si può risalire ai valori di capacità.

Con il modello appena presentato e con la valutazione del diagramma di Nyquist è possibile determinare, ad esempio, qual è lo strato responsabile della degradazione delle prestazioni della cella, informazioni che non si riuscivano ad ottenere dal circuito elettrico generale introdotto all'inizio.

3. CARATTERIZZAZIONE DI CELLE SOLARI DSC

3.1 Dispositivi utilizzati e setup di misura

Le celle DSC in esame sono state processate dal gruppo di ricerca OLAB del Dipartimento di Ingegneria Elettronica della “Università Tor Vergata” di Roma.

Ogni campione, realizzato su supporto in vetro ITO, contiene tre celle, ciascuna con un'area attiva di superficie pari a 0.25cm^2 . Alle estremità dei vetrini che delimitano la cella, vi sono i contatti realizzati con una deposizione di pasta argentata sul vetro ITO. Le tre celle sono separate e confinate tra i due vetrini tramite uno strato di resina termosaldante e vengono ulteriormente sigillate esternamente con del silicone. Per quanto riguarda lo strato attivo, i parametri di processo sono:

- ossido semiconduttore – deposizione di due strati di TiO_2 con spessore complessivo pari a $15\mu\text{m}$ (non è previsto lo scattering layer);
- colorante – N719 (a base di rutenio);
- elettrolita – coppia redox I^-/I_3^- ;
- catalizzatore – platino.

I dispositivi, in base al diverso periodo di realizzazione, sono stati suddivisi in quattro set distinti. I vari set differiscono essenzialmente per i processi di sinterizzazione e per la dimensione dei contatti metallici realizzati sopra l'ITO, al fine di poter contattare in modo più agevole gli elettrodi di anodo e catodo.

Le celle studiate sono dei dispositivi sperimentali, realizzati con procedimenti manuali che ne limitano la riproducibilità. Il comportamento e le prestazioni di ciascuna cella possono, pertanto, variare fortemente anche all'interno del medesimo set di produzione. I vetrini appartenenti allo stesso set vengono denotati con un numero e le tre celle ivi presenti con le lettere “A”, “B”, “C”.

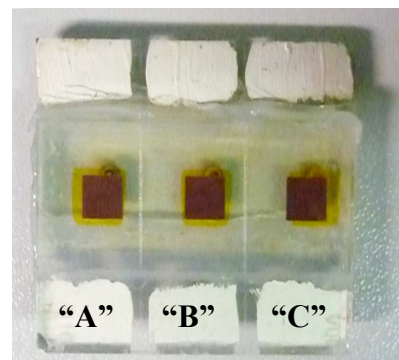


Figura 3.1 – Campione appartenente al IV Set.

Il dispositivo 6B III Set, ad esempio, rappresenta la cella centrale del vetrino 6 appartenente al terzo set di produzione.

La caratterizzazione dei dispositivi appena introdotti può avvenire previa esposizione ad una fonte luminosa. Le sorgenti utilizzate e i relativi strumenti per la calibrazione della potenza ottica sono quelli che seguono:

- simulatore solare Newport 96000
- led di potenza a varie lunghezze d'onda
- matrice di led bianchi (BigBee led)
- optical power meter Newport 1918 con termopila Newport 818P

Per la determinazione di tutte le grandezze elettriche, quali V_{oc} , I_{sc} , caratteristiche I-V e misure di impedenza, ci si è avvalsi dei seguenti strumenti:

- dual-channel system source meter Keithley 2612
- impedance/gain-phase analyzer Solartron 1260A

Per l'analisi dello spettro di assorbimento della cella sono stati utilizzati:

- spettrometro Ocean Optics USB 4000
- fibra ottica
- sfera integratrice

Simulatore solare

Il simulatore è, tra quelle utilizzate, la sorgente luminosa di riferimento, con la quale si è proceduto alla caratterizzazione iniziale di tutti i dispositivi e al monitoraggio della degradazione delle prestazioni delle celle in seguito ai vari stress.

La fonte luminosa è una lampada ad arco allo xeno da 300Watt il cui fascio può essere convogliato in una fibra ottica, oppure, servendosi di uno specifico adattatore, può essere utilizzato direttamente. La potenza ottica erogabile dalla lampada può arrivare a 20Sun, ma se viene utilizzata la fibra, la potenza in uscita non supera gli 1.5Sun. La regolazione dell'intensità luminosa avviene agendo manualmente su uno shutter presente sull'alloggiamento della lampada.

Per riprodurre il più fedelmente possibile le condizioni operative reali (e condizioni standard di test per dispositivi fotovoltaici), è stato utilizzato un filtro AM 1.5 presente all'uscita dello shutter.

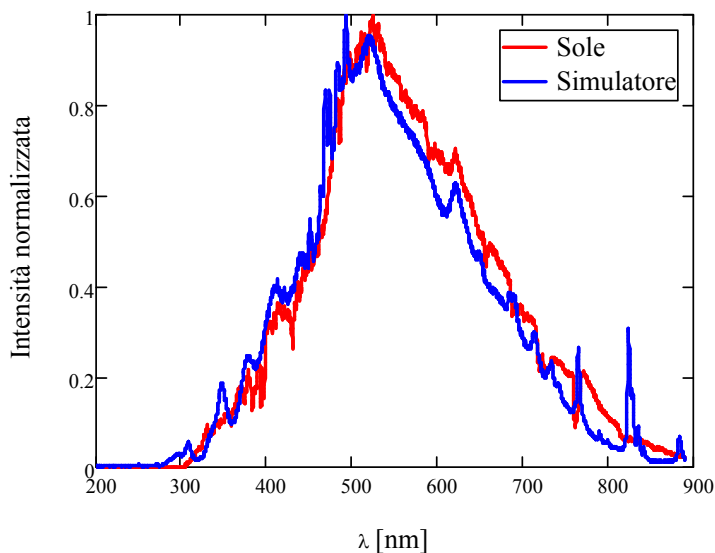


Figura 3.2 – Confronto tra lo spettro del sole e del simulatore solare con filtro AM 1.5.

Per motivi di sicurezza, legati alla presenza di radiazione ultravioletta nello spettro, il simulatore è installato in un box metallico. In un box adiacente, con l'ausilio della fibra ottica, vengono invece effettuate le misure per la caratterizzazione elettrica delle celle (solitamente ad 1Sun). L'utilizzo di una probe station per l'esecuzione delle misure consente, inoltre, l'eliminazione di eventuali interferenze provenienti da fonti luminose indesiderate, quali ad esempio quelle derivanti dall'illuminazione della stanza.

Led a varie lunghezze d'onda

Per la caratterizzazione delle celle, oltre al simulatore solare, sono stati utilizzati dei led di potenza a varie lunghezze d'onda. In particolare sono stati impiegati:

- un led RGBA da 10W;
- un led viola/Near UV da 1W;
- una matrice di 10x10 led a luce bianca da 100W (BigBee).

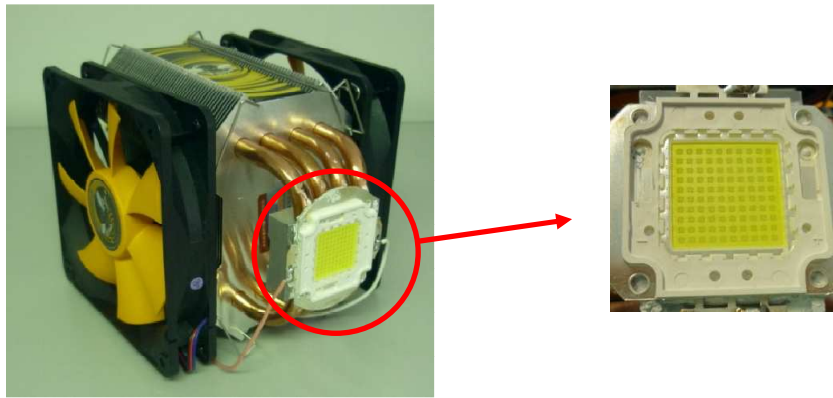


Figura 3.3 – Led BigBee con relativo dissipatore termico e dettaglio della matrice di led.

La scelta delle lunghezze d'onda dei led monocromatici è stata fatta in modo da coprire abbastanza uniformemente lo spettro solare nella regione di massimo assorbimento della cella (per maggiori dettagli vedere il prossimo paragrafo). Le lunghezze d'onda prese in considerazione sono:

- Rosso → $\lambda = 630 \text{ nm}$
- Blu → $\lambda = 458 \text{ nm}$
- Ambra → $\lambda = 590 \text{ nm}$
- Viola/NUV → $\lambda = 400 \text{ nm}$
- Verde → $\lambda = 540 \text{ nm}$

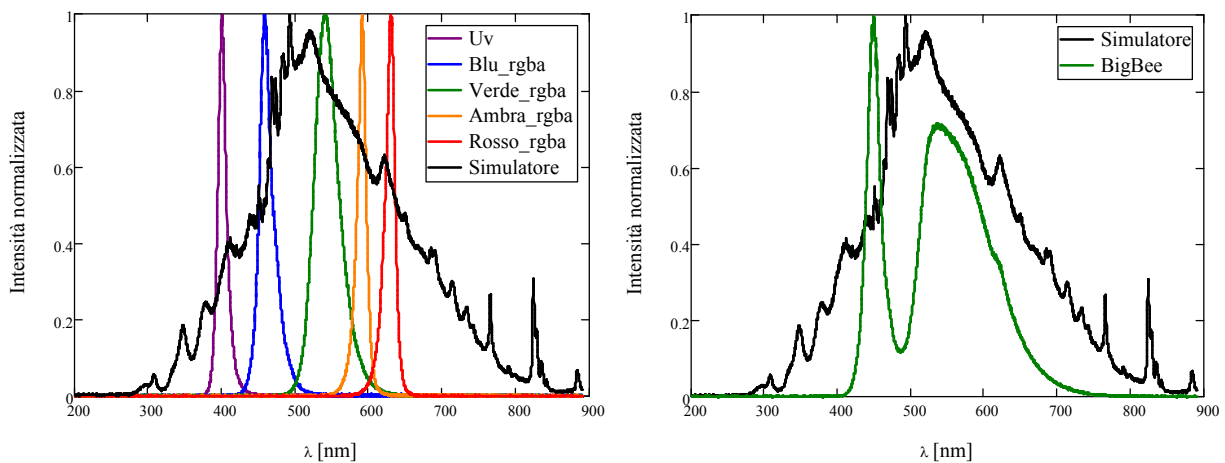


Figura 3.4 – Confronto tra gli spettri del simulatore e dei led.

Lo spettro del led BigBee è caratterizzato da due picchi principali, localizzati a $\lambda_1 = 450 \text{ nm}$ (blu) e $\lambda_2 = 540 \text{ nm}$ (giallo/verde), la cui combinazione restituisce una luce bianca.

Inoltre, le potenze ottiche raggiungibili superano quelle dello stesso simulatore, arrivando fino a 40Sun.

Power meter e termopila

Per la calibrazione della potenza ottica generata dalle varie sorgenti viene utilizzata una termopila connessa ad un power meter. Data la diversa natura delle sorgenti, sono state impiegate procedure e supporti differenti.

Per quanto riguarda la regolazione della potenza del simulatore solare, la termopila viene assicurata ad un opportuno supporto fissato attraverso delle viti al banco di misura.

La taratura della potenza ottica dei led avviene posizionando direttamente sopra la termopila il led stesso, distanziando di circa 1 cm l'area emittente da quella sensibile alla radiazione.

Nel caso del led BigBee, non esistendo un supporto in grado di sostenere la sorgente luminosa, la termopila è stata posizionata ad una determinata distanza da essa, cercando di allinearla nel modo più accurato possibile alla matrice di led.

In ogni caso si è cercato di realizzare le tarature in modo tale da riuscire a posizionare la cella nell'esatto punto in cui è stata calibrata la potenza desiderata.

Keithley 2612 e Solartron 1260A

Il 2612 è un source meter a due canali in grado di imporre una grandezza elettrica e di misurare l'altra. È stato impiegato principalmente per le misure di V_{oc} , I_{sc} e I-V.

Lo strumento dedicato alle analisi dell'impedenza dei dispositivi (EIS - Electrochemical Impedance Spectroscopy) è il Solartron 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer. Il 1260A permette di effettuare misure in frequenza con un range che va da 10 μ Hz a 32MHz, con una risoluzione pari a 0.015ppm e una precisione dello 0.1%. Lo strumento permette di effettuare misure a 2, 3 e 4 cavi: quest'ultima è la configurazione usata per le misure EIS eseguite sulle celle DSC.

Entrambi gli strumenti sono connessi ad un computer tramite interfaccia GPIB e l'intera procedura di misura viene controllata mediante un apposito programma Labview.

3.2 Analisi dello spettro di assorbimento

L'obiettivo che ci si propone di raggiungere con il lavoro svolto in questo paragrafo è quello di calcolare il coefficiente di assorbimento della regione attiva della cella, determinandone la frazione di spettro realmente assorbito. Successivamente si procede con il confronto dei risultati ottenuti servendosi, come sorgente, del simulatore solare oppure del led BigBee. Tutti gli spettri che verranno riportati sono normalizzati rispetto al valore massimo assunto dallo spettro della sorgente utilizzata per eseguire le prove stesse.

Una visione semplificata di una cella DSC è riportata in seguito. Essa è costituita da una regione attiva racchiusa tra due vetri trasparenti che fungono da supporto e da contatti. Nella figura viene inoltre riportata la notazione che verrà utilizzata nel seguito del paragrafo.

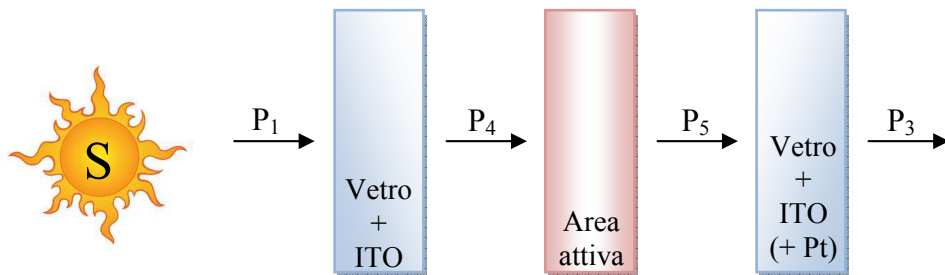


Figura 3.5 – Struttura semplificata di una cella DSC.

Per determinare sperimentalmente il coefficiente di assorbimento della sola regione attiva si deve considerare l'assorbimento ad opera dei vetri. Per raggiungere tale scopo si eseguono delle misure anche in porzioni di cella nelle quali non è presente il materiale attivo.

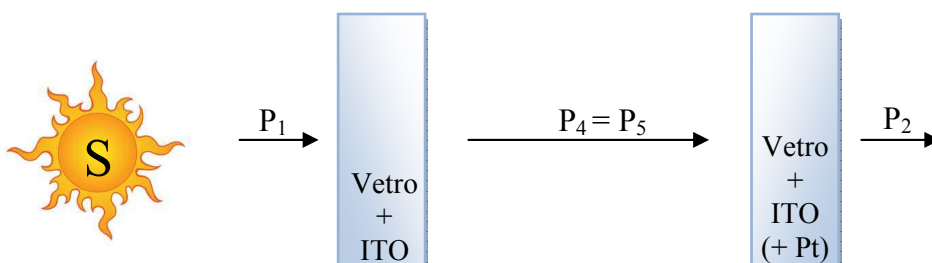


Figura 3.6 – Schema semplificato per la valutazione dell'assorbimento dei vetri. Il sottile strato di platino è caratterizzato da un assorbimento che può essere considerato trascurabile.

E' possibile definire i coefficienti di trasmissione del vetro (+ ITO), della cella completa e della regione attiva, nel seguente modo:

$$\alpha_{tv} = \frac{P_4}{P_1} = \frac{P_3}{P_5}, \quad \alpha_{tc} = \frac{P_3}{P_1}, \quad \alpha_{ta} = \frac{P_5}{P_4}$$

Il legame fra i tre parametri di trasmissione è:

$$\alpha_{ta} = \frac{\alpha_{tc}}{\alpha_{tv}^2} \quad \text{con} \quad \alpha_{tv}^2 = \frac{P_2}{P_1}$$

α_{tv}^2 è il coefficiente di trasmissione della cella escludendo la regione attiva (ossia dei soli due vetri supponendo che essi siano uguali).

Dai coefficienti di trasmissione è possibile ricavare i relativi coefficienti di assorbimento come $\alpha_{ai} = 1 - \alpha_{ti}$. Infine, la frazione di spettro effettivamente assorbito della regione attiva è data da $A_{cella} = P_4 \cdot \alpha_{aa} = P_1 \cdot \alpha_{tv} \cdot \alpha_{aa}$.

Setup di misura

Prima di procedere con il calcolo del coefficiente di assorbimento si è cercato di determinare un setup di misura ottimale e il più possibile ripetibile. Per semplicità le varie prove sono state effettuate all'interno del box e si è utilizzato il simulatore solare come sorgente luminosa. L'apparato di misura consiste in uno spettrometro connesso ad una sfera integratrice tramite una fibra ottica. Sopra la sfera viene posizionata la cella e il tutto posto sotto il simulatore. La distanza sfera/simulatore viene minimizzata in modo da ridurre il più possibile l'interferenza con componenti che possono essere eventualmente riflesse all'interno della probe station. Una volta scelta la disposizione della sorgente e del sistema di misura, si è proceduto in due modi diversi:

- ponendo una maschera sopra la cella, consentendo quindi l'illuminazione di un'area pari a quella attiva;
- utilizzando due maschere, una sopra e l'altra esattamente sotto la cella (tratteggiata in Figura 3.7).

Si riporta qui sotto uno schema semplificato della disposizione utilizzata.

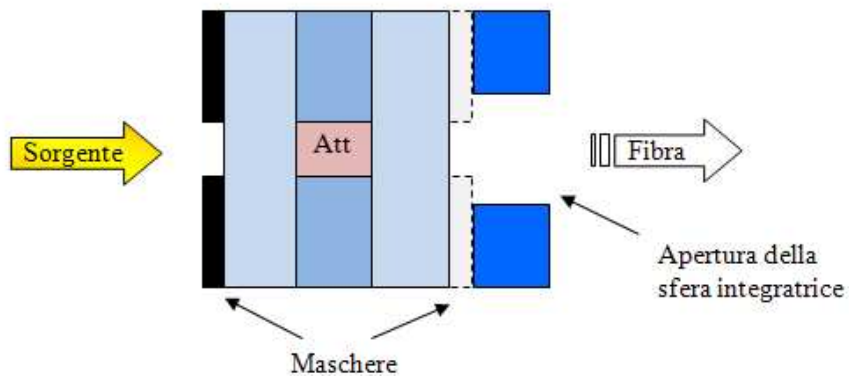


Figura 3.7 – Schematizzazione del setup di misura utilizzato.

La principale differenza tra l'utilizzo di una o due maschere risiede nella possibilità, nel primo caso, di raccogliere attraverso la sfera anche quella frazione di luce che viene riflessa e trasmessa all'interno dei vetriani, come se questi fossero delle guide d'onda.

I risultati ottenuti nei due casi vengono proposti nelle Figure 3.8 – 3.9.

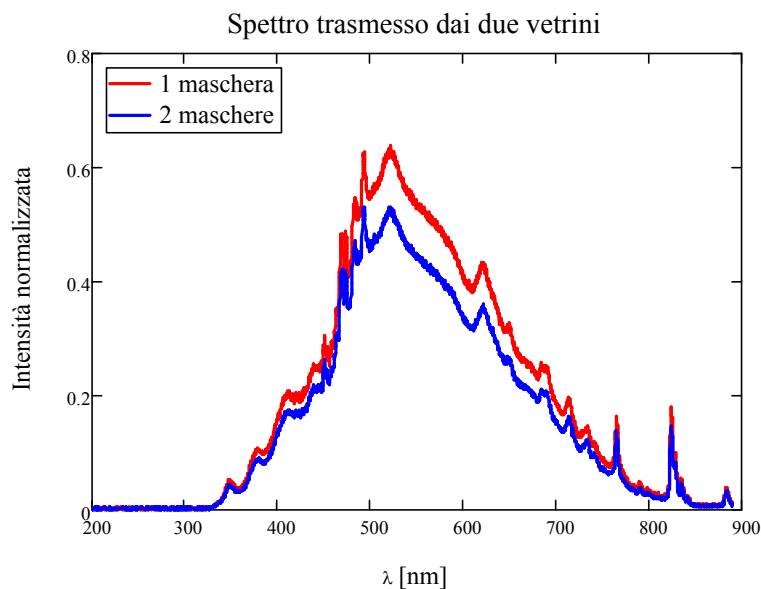


Figura 3.8 – Spettro trasmesso dai due vetriani (P2 secondo la notazione) nel caso si utilizzi una o due maschere.

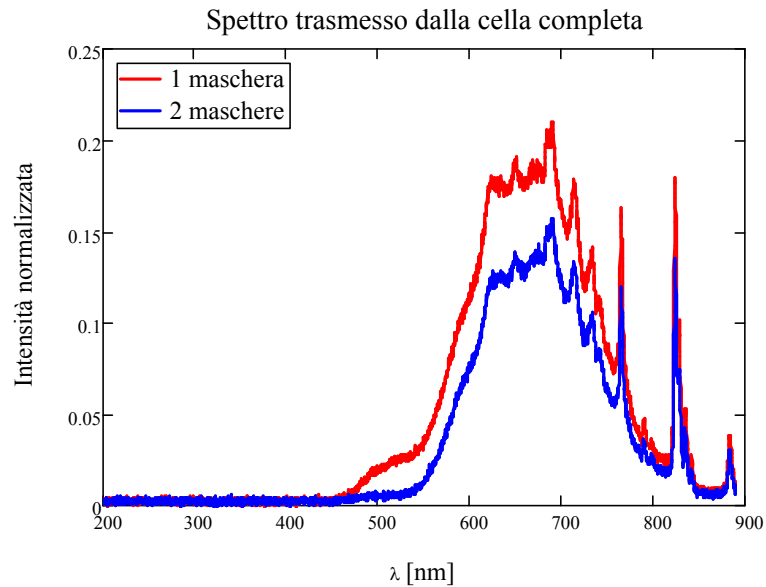


Figura 3.9 – Spettro trasmesso dalla cella completa (P_3 secondo la notazione) nel caso si utilizzi una o due maschere.

Dalla misura dello spettro trasmesso dai due vetri (P_2) non risulta una sostanziale differenza nella forma, a meno di una naturale diminuzione dell'intensità, dovuta alla riduzione dell'area "trasparente" alla luce alla base della cella. Diversamente accade nel caso della cella completa (P_3). Oltre alla diminuzione dell'intensità si riscontra una diversa forma dello spettro. E' evidente, nello spettro ottenuto con una sola maschera, la presenza di una gobba localizzata a circa 500nm.

La causa del diverso risultato si può spiegare aiutandosi con il modello proposto in Figura 3.10.

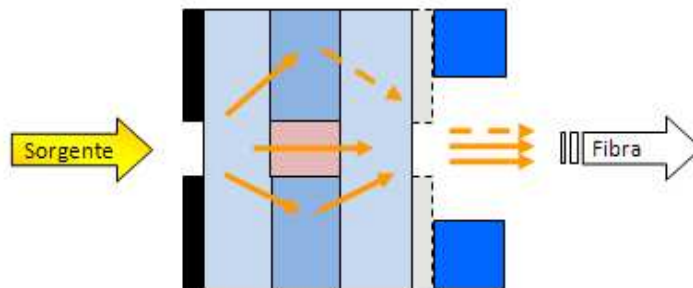


Figura 3.10 – L'utilizzo della seconda maschera può limitare la raccolta della luce che segue percorsi alternativi (linea tratteggiata).

A causa delle discontinuità presenti tra uno strato e l'altro, il percorso della luce non è perfettamente rettilineo (fenomeno della rifrazione): è possibile che una frazione della luce incidente non attraversi la regione attiva della cella, ma riesca a raggiungere la sfera integratrice seguendo vie alternative: in Figura 3.10 vengono riportati tre cammini possibili. In assenza della seconda maschera, tutti e tre i percorsi riescono a raggiungere la sfera. La riduzione dell'area trasparente alla base della cella permette di limitare, ma non eliminare completamente, la raccolta e la misura di questi ultimi. Osservando con attenzione lo spettro trasmesso dalla cella completa, si può notare che la gobba presente a 500nm è notevolmente ridotta, ma ancora presente, se si utilizza anche la seconda maschera.

In Figura 3.12 si riportano i coefficienti di trasmissione e assorbimento della regione attiva calcolati a partire dai risultati ottenuti dalle misure effettuate (sia nel caso si utilizzi una o due maschere). Dall'analisi di quanto segue si osserva che non vi è una sostanziale differenza tra i coefficienti di assorbimento della regione attiva nei due casi. Le curve hanno il medesimo andamento, a meno di una leggera differenza nell'intervallo in cui gli spettri trasmessi dalla cella completa differiscono maggiormente.

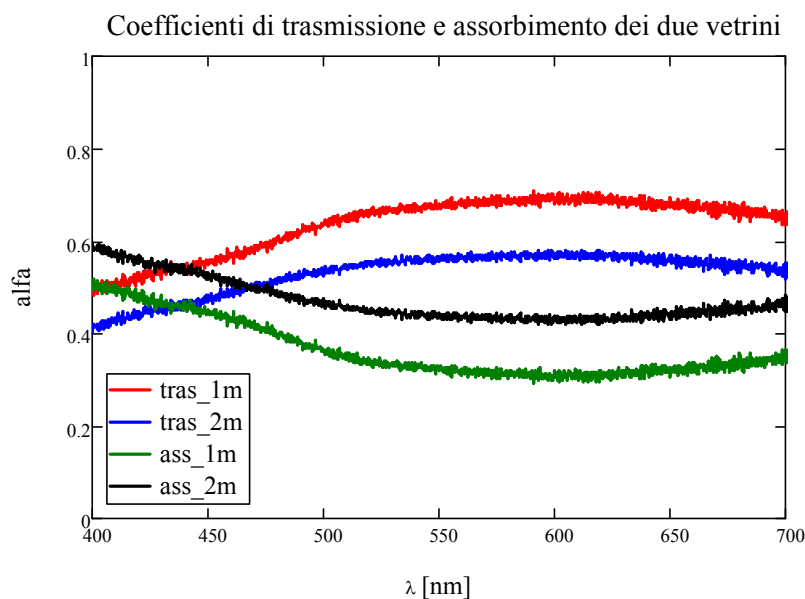


Figura 3.11 – Coefficienti di trasmissione (tras) e di assorbimento (ass) della coppia di vetri nel caso di una maschera (1m) o due maschere (2m).

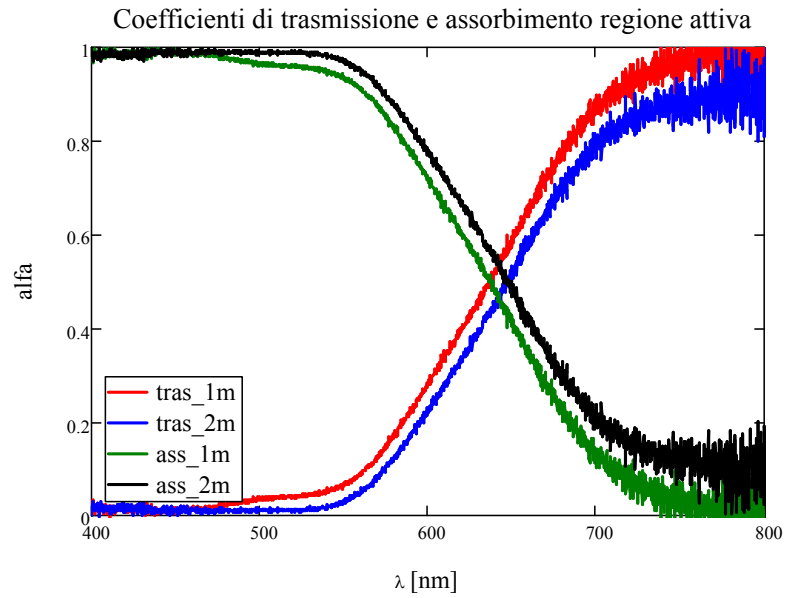


Figura 3.12 – Coefficienti di trasmissione (tras) e assorbimento (ass) della regione attiva nel caso di una maschera (1m) o due maschere (2m).

Alla luce dei risultati ottenuti si è comunque deciso di procedere con l'utilizzo di entrambe le maschere.

Analisi con simulatore solare

Una volta scelto il setup da utilizzare, si procede con la determinazione dettagliata degli spettri nelle varie parti della cella e dello spettro effettivamente assorbito dalla regione attiva. Nei grafici che seguono si riportano i risultati ottenuti dalle misure e quelli conseguiti elaborando questi ultimi.

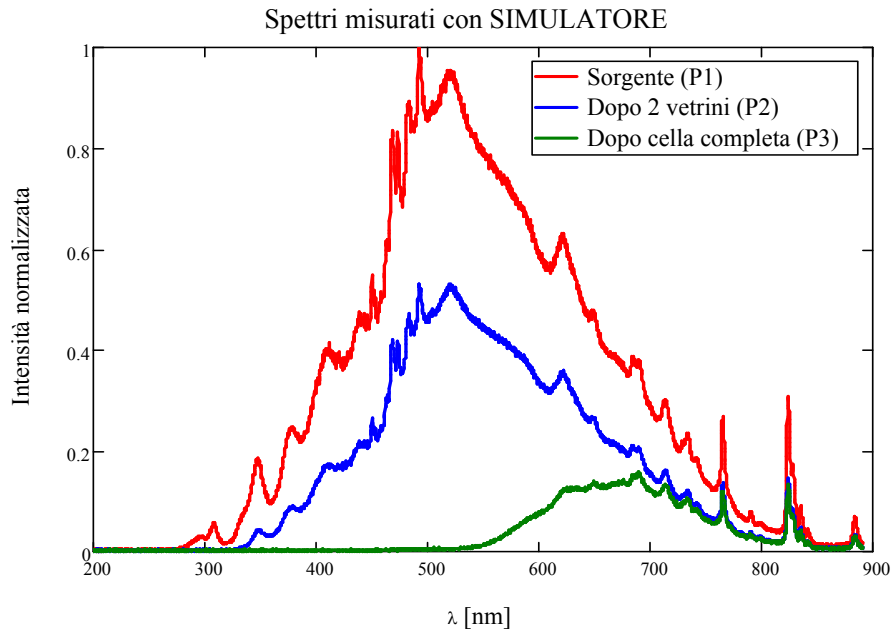


Figura 3.13 – Spettri ottenuti dalla misura con lo spettrometro.

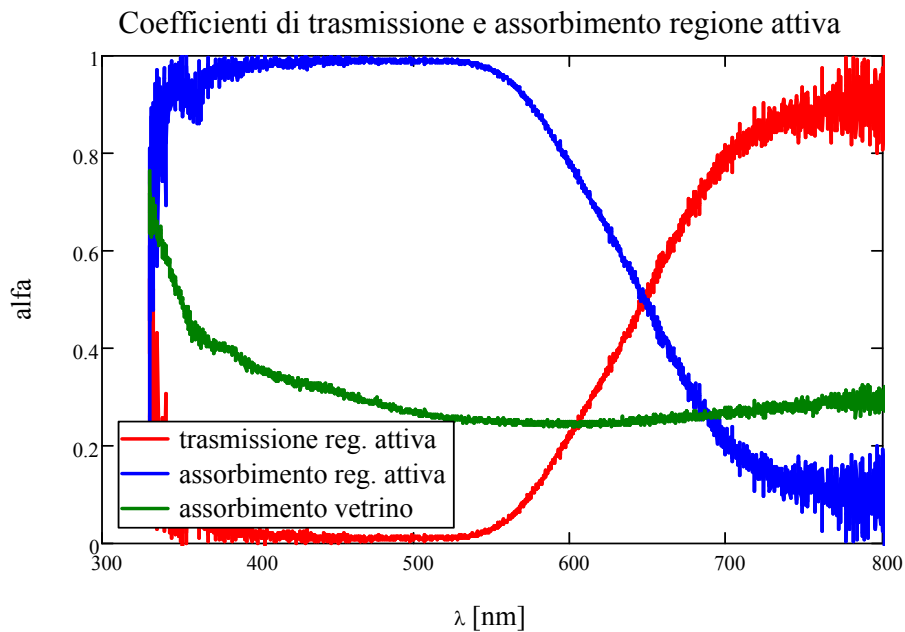


Figura 3.14 – Coefficienti di assorbimento e trasmissione della regione attiva e del singolo vetrino.

Dal coefficiente di assorbimento (curva blu) si può vedere come la cella assorba efficacemente nell'intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 350nm e 650nm circa. E' interessante notare che in questo intervallo si ha anche un aumento dell'assorbimento del vetrino (si ricorda che il coefficiente di trasmissione del singolo vetrino, α_{tv} , si può determinare da quello della coppia di vetri, α_{tv}^2 , semplicemente estraendo la radice quadrata).

Una volta calcolati i coefficienti di trasmissione è possibile determinare lo spettro trasmesso dai vari strati che compongono la cella. Quello che si ottiene è mostrato in Figura 3.15.

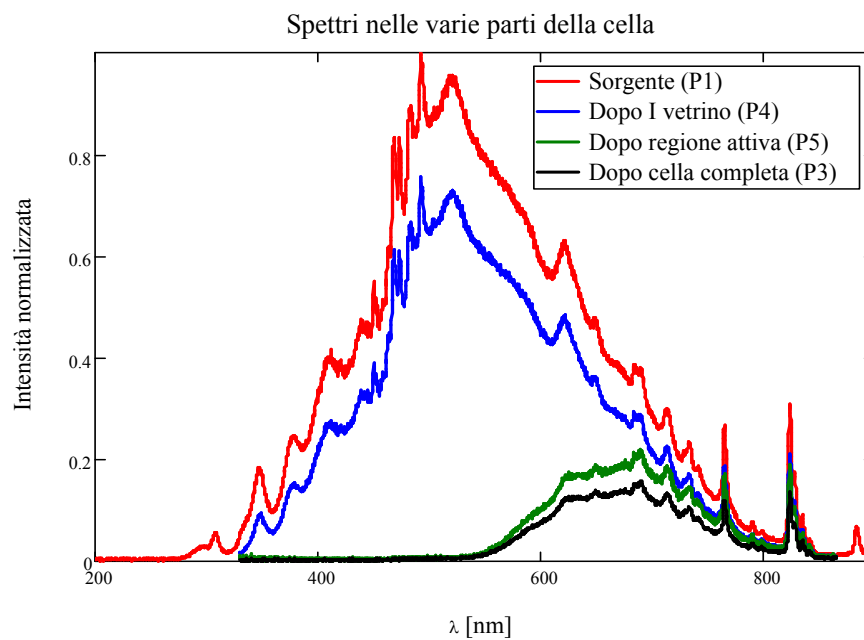


Figura 3.15 – Spettri (calcolati) trasmessi dai singoli strati della cella.

Si può facilmente notare come il vetrino anteposto all'area attiva non permetta la trasmissione dell'intero spettro incidente. Il suo impatto sull'assorbimento della cella è ben visibile da quanto proposto in Figura 3.16. Si osserva infatti che fino a lunghezze d'onda prossime a 550nm lo spettro trasmesso dal vetro viene completamente assorbito. Il vetro riduce quindi l'assorbimento effettivo della cella nella regione in cui quest'ultima è più efficace. Un possibile miglioramento potrebbe essere quello di ridurre lo spessore del vetro in modo da aumentarne il coefficiente di trasmissione.

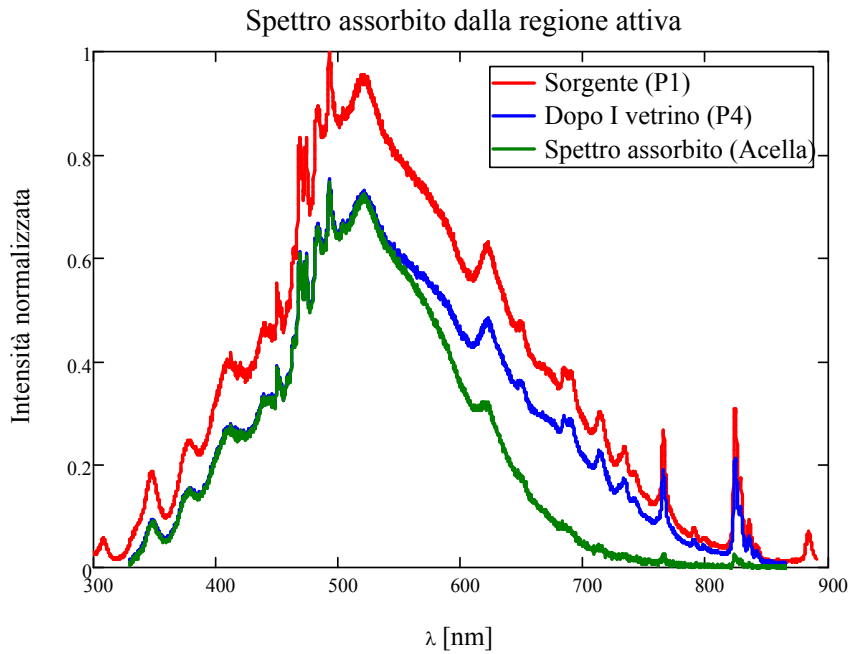


Figura 3.16 – Spettro assorbito dalla regione attiva.

Per valutare se i risultati ottenuti dipendono dalle caratteristiche della cella presa in considerazione, sono state eseguite le medesime prove con un dispositivo appartenente ad un altro set. I nuovi risultati, confrontati con quelli relativi alla prima misura, vengono riportati di seguito.

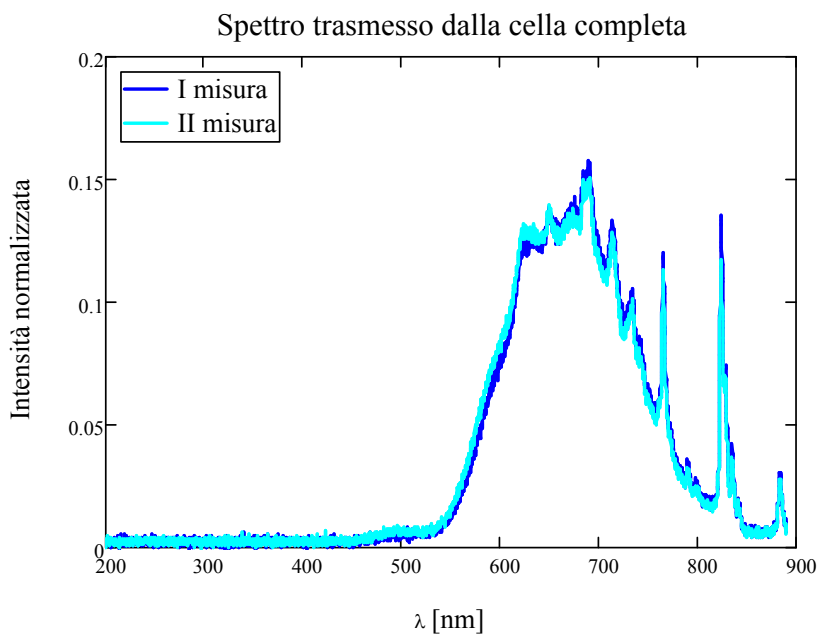


Figura 3.17 – Spettro trasmesso dalla cella completa (P3) per due dispositivi appartenenti a set diversi.

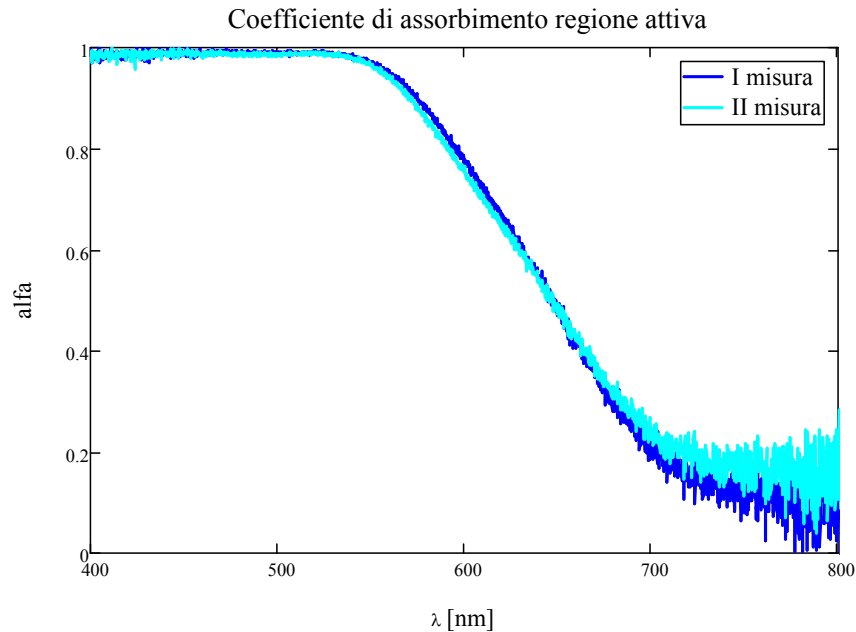


Figura 3.18 – Coefficiente di assorbimento della regione attiva per due dispositivi appartenenti a set diversi.

Nelle precedenti figure si rileva il medesimo andamento del coefficiente di assorbimento. Ciò consente di affermare, oltre la ripetibilità del setup di misura, l'uniformità del comportamento dei due dispositivi appartenenti a set differenti.

Analisi con led BigBee

Per quanto riguarda le prove effettuate con la matrice di led si è deciso di procedere subito con l'utilizzo di entrambe le maschere. In questo caso, per motivi pratici, non è stata utilizzata la sfera integratrice, ma direttamente la fibra ottica allineata al led. La cella infine è stata opportunamente posizionata tra fibra e sorgente. Non potendo eseguire le misurazioni all'interno della probe station, si sono effettuate prove al buio e sotto la normale illuminazione della stanza. Le prove sono state effettuate allo scopo di valutare eventuali interferenze derivanti da fonti luminose parassite. Il confronto dei risultati ottenuti consentono di affermare che non vi sono variazioni di rilievo sulla forma degli spettri nei vari casi.

Gli spettri misurati vengono mostrati in Figura 3.19.

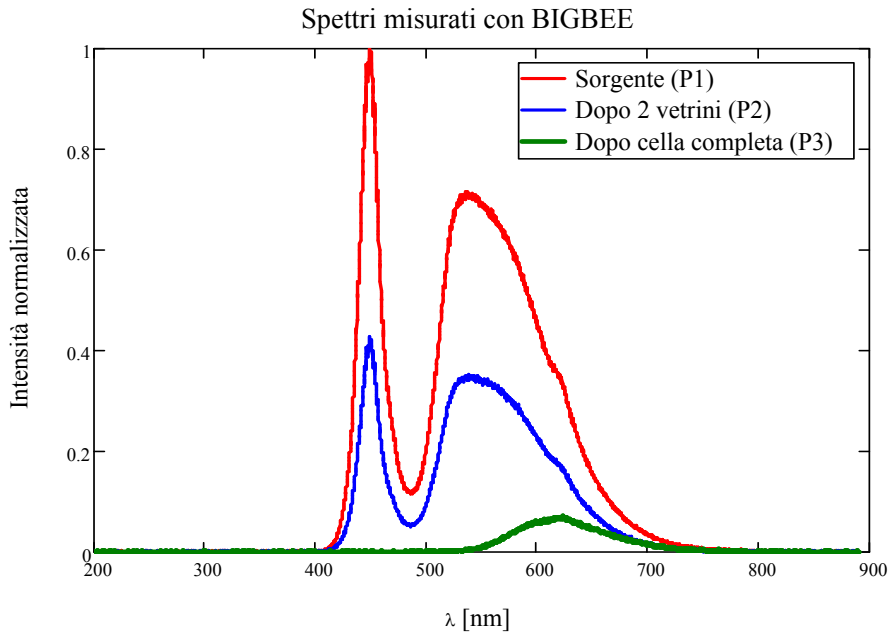


Figura 3.19 - Spettri misurati con lo spettrometro.

Anche in questo caso si va a stabilire se il cambio di sorgente e un diverso arrangiamento del sistema di misura vadano ad influire sui risultati ottenuti; si confronta il coefficiente di assorbimento calcolato utilizzando il led con i precedenti riportati.

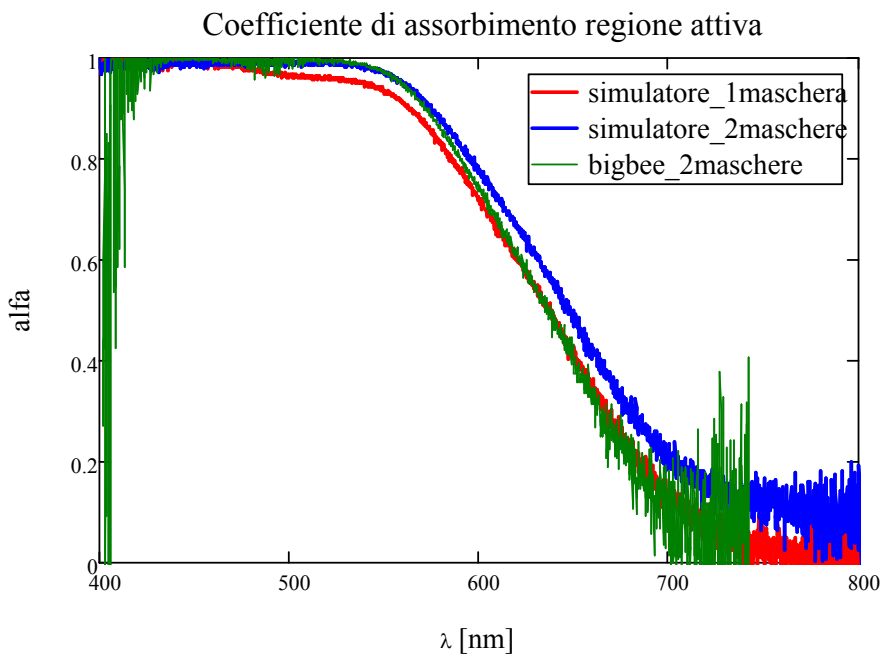


Figura 3.20 – Confronto tra i coefficienti di assorbimento ottenuti con simulatore solare (una e due maschere) e con led BigBee.

Si può notare come non vi siano sostanziali differenze tra i coefficienti nei tre casi.

Analogamente a quanto fatto per il simulatore solare, si riportano gli spettri determinati utilizzando i coefficienti appena calcolati.

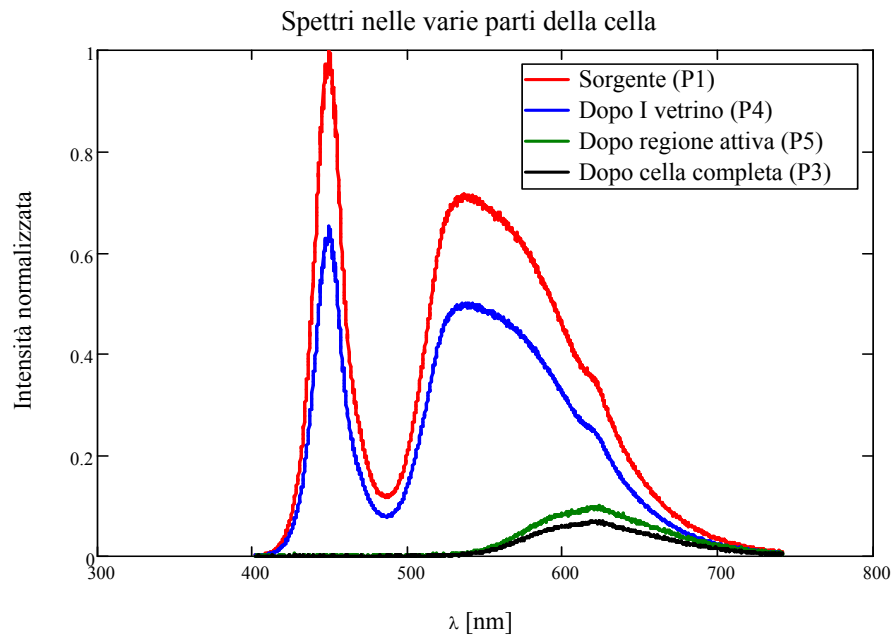


Figura 3.21 - Spettri (calcolati) trasmessi dai singoli strati della cella.

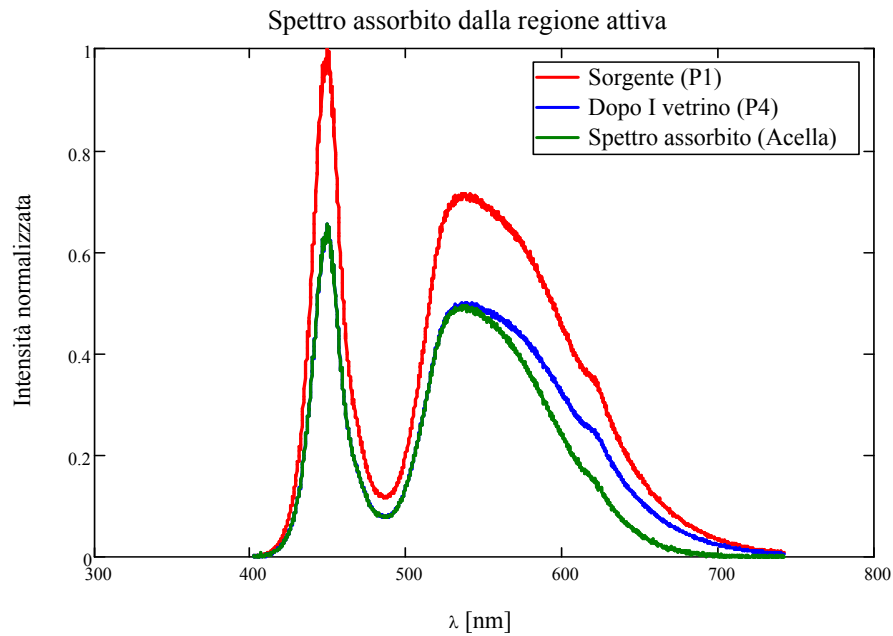


Figura 3.22 – Spettro assorbito dalla regione attiva.

Le conclusioni che si possono trarre osservando gli spettri ottenuti con il led sono, naturalmente, le medesime desunte nel caso del simulatore solare.

Confronto simulatore/BigBee

E' stato dimostrato che l'utilizzo di sorgenti differenti e il diverso setup di misura, non vanno ad incidere sul calcolo dei coefficienti di trasmissione e assorbimento.

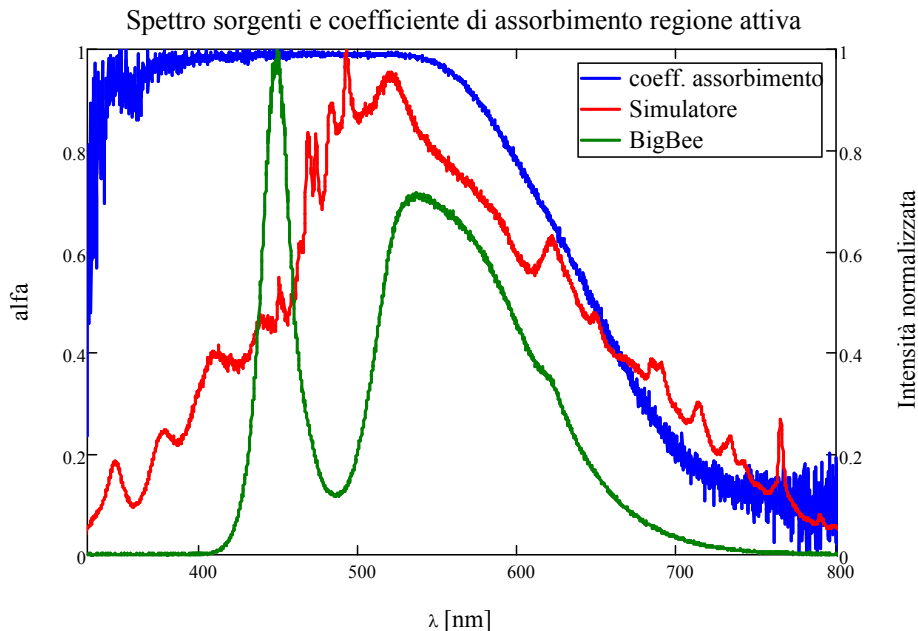


Figura 3.23 – Confronto tra gli spettri delle sorgenti e il coefficiente di assorbimento dell'area attiva.

La diversa natura dello spettro della sorgente però, va ad influire sulla potenza realmente assorbita dalla cella. Si può vedere, dall'osservazione diretta degli spettri, che la quasi totalità della potenza del led è localizzata nella regione in cui il coefficiente di assorbimento dell'area attiva è pressoché unitario.

La potenza incidente fornita dalla sorgente e quella assorbita dalla regione attiva sono legate all'area sottesa dal rispettivo spettro. Il rapporto tra queste due grandezze fornisce un'indicazione sulla percentuale della potenza incidente che viene assorbita dalla cella. Il calcolo della potenza assorbita viene dapprima ristretto nell'intervallo di frequenze dove il coefficiente di assorbimento della zona attiva è compreso tra $1 > \alpha_{aa} > 0.5$.

$$\left(\frac{P_{ass}}{P_{inc}}\right)_{sim} = \frac{\int_{400}^{650} A_{cella} d\lambda}{\int_{180}^{890} P_1 d\lambda} \cong 51\% \qquad \left(\frac{P_{ass}}{P_{inc}}\right)_{led} = \frac{\int_{400}^{650} A_{cella} d\lambda}{\int_{180}^{890} P_1 d\lambda} \cong 59\%$$

$$\left(\frac{Pass}{Pinc}\right)_{led} / \left(\frac{Pass}{Pinc}\right)_{sim} \cong 1.16$$

A causa della diversa forma dello spettro del led BigBee l'assorbimento effettivo nella regione attiva è il 16% superiore rispetto al simulatore.

Considerando ora l'intero intervallo in cui $\alpha_{aa} > 0$, compreso approssimativamente tra 330nm e 800nm, la frazione di potenza assorbita risulta essere:

$$\left(\frac{Pass}{Pinc}\right)_{sim} = \frac{\int_{330}^{800} A_{cella} d\lambda}{\int_{180}^{890} P_1 d\lambda} \cong 57\% \quad \left(\frac{Pass}{Pinc}\right)_{led} = \frac{\int_{330}^{800} A_{cella} d\lambda}{\int_{180}^{890} P_1 d\lambda} \cong 60\%$$

$$\left(\frac{Pass}{Pinc}\right)_{led} / \left(\frac{Pass}{Pinc}\right)_{sim} \cong 1.04$$

Si osserva un incremento della potenza assorbita con l'utilizzo del simulatore solare, mentre la quota di potenza assorbita nel caso della matrice di led rimane pressoché invariata. Ciò è da attribuire alla maggiore estensione, nella regione dell'infrarosso, dello spettro del simulatore. E' evidente come quasi metà della potenza ottica che incide sulla superficie esterna della cella non venga assorbita dalla regione attiva, andando ad impattare negativamente sull'efficienza. I calcoli appena svolti considerano anche l'effetto del primo vetrino che, come è stato evidenziato in precedenza, riduce l'assorbimento reale della regione attiva.

Supponendo che il primo vetrino abbia coefficiente di trasmissione unitario ($\alpha_{tv} = 1 \rightarrow P_1 = P_4$), le grandezze precedentemente calcolate divengono come segue.

$$\left(\frac{Pass}{Pinc}\right)_{sim} = \frac{\int_{400}^{650} A_{cella} d\lambda}{\int_{180}^{890} P_1 (= P_4) d\lambda} \cong 68\% \quad \left(\frac{Pass}{Pinc}\right)_{led} = \frac{\int_{400}^{650} A_{cella} d\lambda}{\int_{180}^{890} P_1 (= P_4) d\lambda} \cong 86\%$$

$$\left(\frac{Pass}{Pinc}\right)_{led} / \left(\frac{Pass}{Pinc}\right)_{sim} \cong 1.26$$

Si nota innanzitutto un naturale aumento della percentuale di assorbimento in entrambe le sorgenti, in quanto non viene considerata la potenza persa nel vetro. Si osserva inoltre che il rapporto tra potenza assorbita con led e simulatore aumenta. Riportando lo spettro delle sorgenti e il coefficiente di assorbimento del vetrino, ci si può accorgere che il picco presente nello spettro del led a lunghezze d'onda inferiori, viene in parte tagliato dall'assorbimento del vetro.

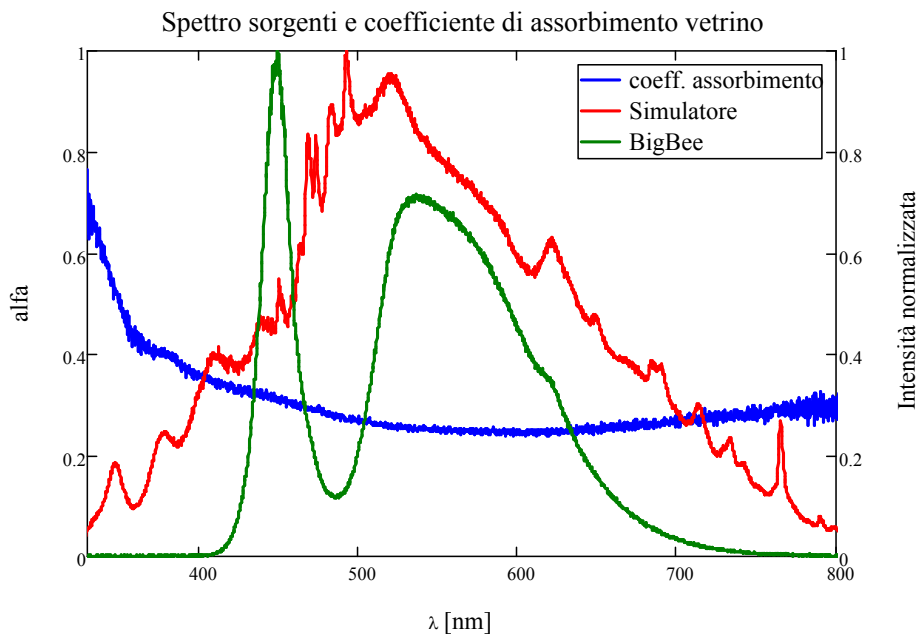


Figura 3.24 – Confronto tra gli spettri delle sorgenti e il coefficiente di assorbimento del vetrino.

Analogamente a quanto riportato in precedenza, è possibile fare le medesime considerazioni ampliando l'intervallo di lunghezze d'onda considerato.

$$\left(\frac{Pass}{Pinc}\right)_{sim} = \frac{\int_{330}^{800} A_{cella} d\lambda}{\int_{180}^{890} P_1(=P_4) d\lambda} \cong 78\% \quad \left(\frac{Pass}{Pinc}\right)_{led} = \frac{\int_{330}^{800} A_{cella} d\lambda}{\int_{180}^{890} P_1(=P_4) d\lambda} \cong 87\%$$

$$\frac{\left(\frac{Pass}{Pinc}\right)_{led}}{\left(\frac{Pass}{Pinc}\right)_{sim}} \cong 1.12$$

Si vuole evidenziare, facendo riferimento ai risultati ottenuti con il simulatore solare, che la frazione di potenza assorbita dalla regione attiva considerando $\alpha_{tv} = 1$ aumenta di oltre il 20% rispetto al caso reale.

3.3 Misure di caratterizzazione elettrica

La caratterizzazione elettrica di una cella solare viene effettuata mentre la stessa si trova esposta ad un fascio luminoso (tipicamente a 1Sun) e comprende, nell'ordine, le seguenti misure:

- tensione di circuito aperto V_{oc} ,
- corrente di cortocircuito I_{sc} ,
- caratteristica I-V,
- impedenza (EIS).

Le suddette misure vengono effettuate in seguito ad una preliminare esposizione di 5min per consentire alla cella di portarsi a regime. Le grandezze elettriche vengono inoltre determinate cercando di rispettare l'ordine presentato, allo scopo di rendere quanto più coerenti possibile tra loro le diverse caratterizzazioni, impedendo che l'ordine di esecuzione vada ad influire sui risultati. I vetrini da sottoporre a caratterizzazione vengono collocati su un supporto costituito da una scheda pcb ancorata ad una base in pvc. Il supporto è stato pensato in modo tale da:

- realizzare la connessione elettrica attraverso dei contatti a pressione. I contatti devono garantire stabilità ed una limitata resistenza serie;
- consentire il collegamento (a 4 cavi, 2 per anodo e 2 per catodo) delle celle agli strumenti di misura. A questo scopo è presente una coppia di switch (con 6 interruttori ciascuno) che permette di scegliere la cella da misurare;
- collocare, nel caso di utilizzo del simulatore, l'area attiva della cella da misurare nell'esatto punto in cui era stata posizionata precedentemente la termopila per calibrare il fascio.

La base in pvc presenta 6 fori attraverso i quali è possibile avvitarla al banco di misura. Due viti, a seconda della coppia di fori in cui vengono avvitate, fissano il supporto in tre diverse posizioni, permettendo la corretta esposizione di ciascuna delle tre celle del vetrino. Risulta infatti più semplice mantenere nella medesima posizione la fibra ottica e provvedere, aiutandosi con i fori presenti sul banco, all'allineamento delle tre celle sotto il fascio luminoso.

Le misure di V_{oc} e I_{sc} avvengono semplicemente imponendo (per 10 secondi) ai capi della cella rispettivamente una corrente e una tensione nulla. La caratteristica I-V viene ricavata applicando tensioni comprese tra V_{oc} e zero e misurando la corrente erogata dalla cella. Vengono sempre eseguite in successione due misure della caratteristica I-V, una denominata *forward* (da V_{oc} a zero), l'altra definita *back* (da zero a V_{oc}), allo scopo di valutare l'eventuale presenza di carica intrappolata. La cella viene in seguito connessa, tramite collegamento a 4 cavi, all'impedenziometro per la misura EIS. Lo strumento fornisce, al variare della frequenza, la parte reale e immaginaria dell'impedenza equivalente vista ai capi della cella (modellata come impedenza serie $Z'+jZ''$). Dai risultati ottenuti è possibile tracciare un diagramma di Nyquist, ricavato riportando l'opposto della parte immaginaria (la reattanza che si misura è di tipo capacitivo) in funzione della parte reale. L'intervallo di frequenze su cui vengono svolte le misure EIS va da 50mHz a 300kHz. Per ottenere una migliore precisione della caratteristica, sia ad alte che a basse frequenze, la misura EIS viene eseguita sia con accoppiamento DC (nell'intervallo 50mHz e 100Hz), che con accoppiamento AC (nell'intervallo 1Hz e 300kHz). Sfruttando l'intervallo di frequenze comune (tra 1Hz a 100Hz), le misure vengono raccordate via software nel punto in cui la distanza tra le due curve è minore.

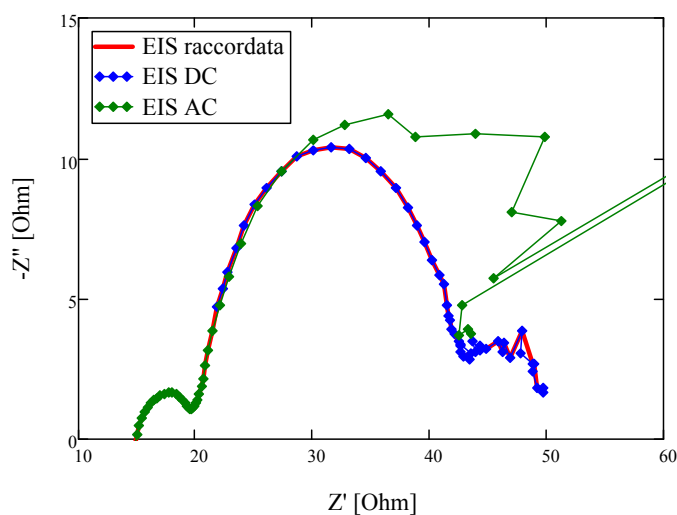


Figura 3.25 – Esempio di misura EIS. Curva ottenuta con accoppiamento DC (in blu), con accoppiamento AC (in verde) e curva raccordata (in rosso).

Come già evidenziato in precedenza, il diagramma di Nyquist dell'impedenza equivalente della cella è caratterizzato da tre lobi, i quali si riferiscono rispettivamente (da sinistra verso

destra): al trasferimento di carica dal controelettrodo all'elettrolita (alte frequenze), al trasferimento di carica all'interfaccia ossido semiconduttore/colorante (medie frequenze), alla diffusione delle specie ioniche nell'elettrolita (basse frequenze).

Tutti i risultati delle caratterizzazioni delle celle appartenenti al IV Set, e i relativi confronti con le misure di Roma, vengono riportati in Appendice A.

3.3.1 Determinazione dei parametri del modello circuitale

Il diagramma di Nyquist dell'impedenza della cella, ottenuto sperimentalmente in seguito ad una misura EIS, sembra concordare con quello relativo al modello riportato nel primo capitolo. In questa sezione si provvede all'estrapolazione dei parametri relativi all'impedenza, con lo scopo di determinare il contributo resistivo di ciascuno strato valutandone, durante i vari passi di stress, l'evoluzione della degradazione. Per facilitare l'elaborazione si provvede al fitting della curva che descrive l'andamento della parte immaginaria in funzione della pulsazione. Da tale caratteristica è possibile, infatti, determinare sia la componente resistiva delle impedenze (dall'ampiezza dei picchi), che la pulsazione caratteristica del bipolo RC (dalla pulsazione centrale dei picchi).

Si consideri ad esempio la misura EIS della cella 3B appartenente al III Set. Il risultato del fitting viene proposto nei grafici che seguono.

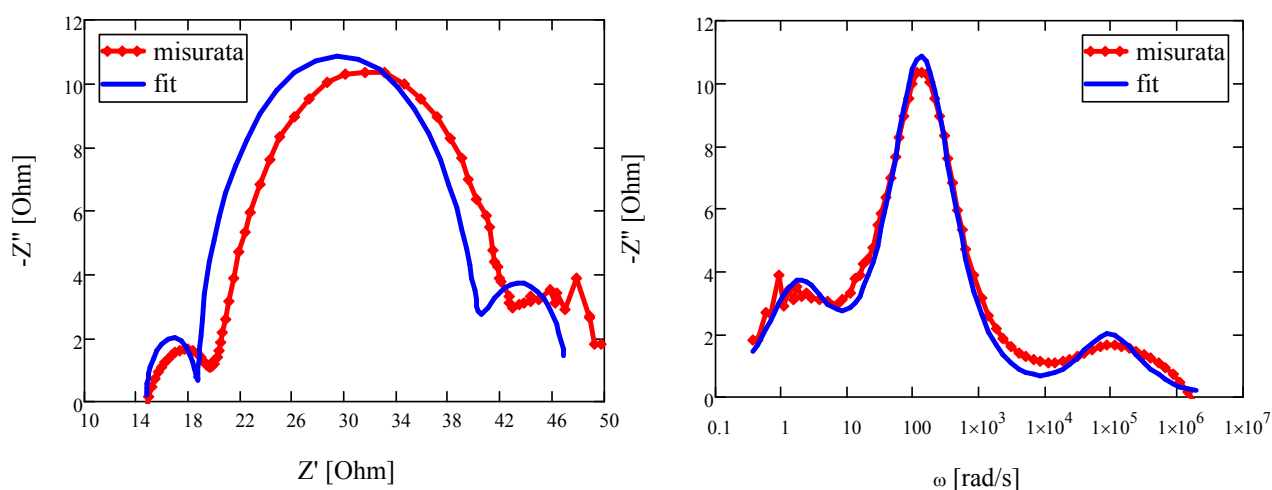


Figura 3.26 – Andamento misurato e calcolato di $-Z''$ in funzione di Z' e di $-Z''$ in funzione di ω per la cella 3B III Set.

Da quanto riportato in figura si può osservare che il modello considerato non permette di riprodurre con precisione la forma della curva sperimentale, ma di descriverne sommariamente l'andamento. In particolare, si nota che nel diagramma di Nyquist le tre impedenze RC non delinano dei semicerchi perfetti, ma l'ampiezza di questi è inferiore rispetto al caso ideale. Si vede inoltre che la pendenza all'estremità di ciascun lobo non è verticale come dovrebbe essere dal modello teorico. Si procede, quindi, ad una modifica del circuito presentato al fine di ricostruire in modo più accurato la curva sperimentale.

Si consideri dapprima la gobba relativa al controlettrodo (nel diagramma di Nyquist è quella situata più a sinistra) e si attribuisca ad esso un bipolo equivalente del tipo:

$$Z = \frac{R}{\left(1 + j \frac{\omega}{\omega_0}\right)^\alpha}$$

Al diminuire di α (per $\alpha = 1$ ci si riporta al caso precedente) il diagramma di Nyquist associato al bipolo si schiaccia, riducendo la sua pendenza nell'estremo sinistro. L'andamento di $-Z''$ in funzione di Z' per alcuni valori di α è riportato in Figura 3.27.

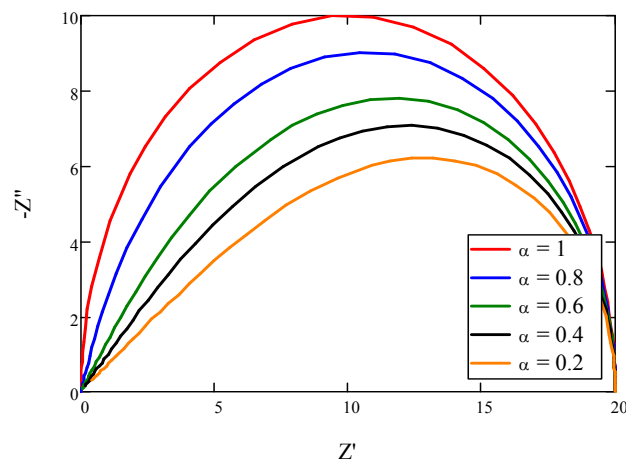


Figura 3.27 – Andamento del diagramma di Nyquist di Z (per $R = 20$) al variare del parametro α .

Sostituendo il bipolo relativo al controlettrodo con quello appena presentato, il nuovo fit risulta essere come segue.

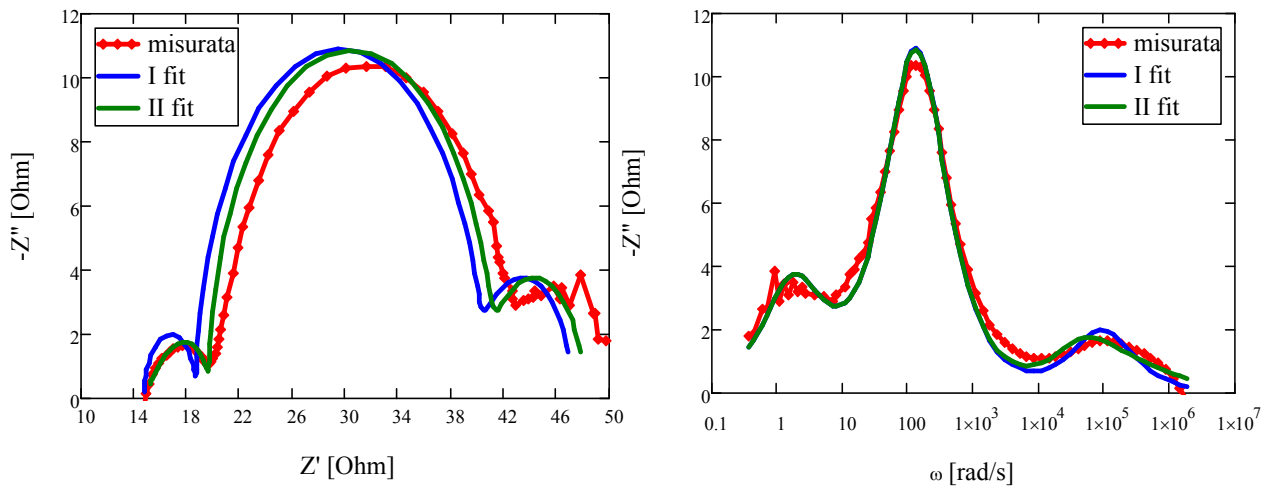


Figura 3.28 – Diagramma di Nyquist e $-Z''$ vs ω dei due modelli considerati.

Si osserva un deciso miglioramento della parte sinistra del diagramma, mentre i restanti due lobi non subiscono variazioni di rilievo. Il valore di α che permette l'ottenimento di questo risultato vale circa 0.5.

La stessa modifica viene apportata al bipolo relativo all'ossido semiconduttore. I risultati ottenuti con l'ulteriore cambiamento sono mostrati in Figura 3.29.

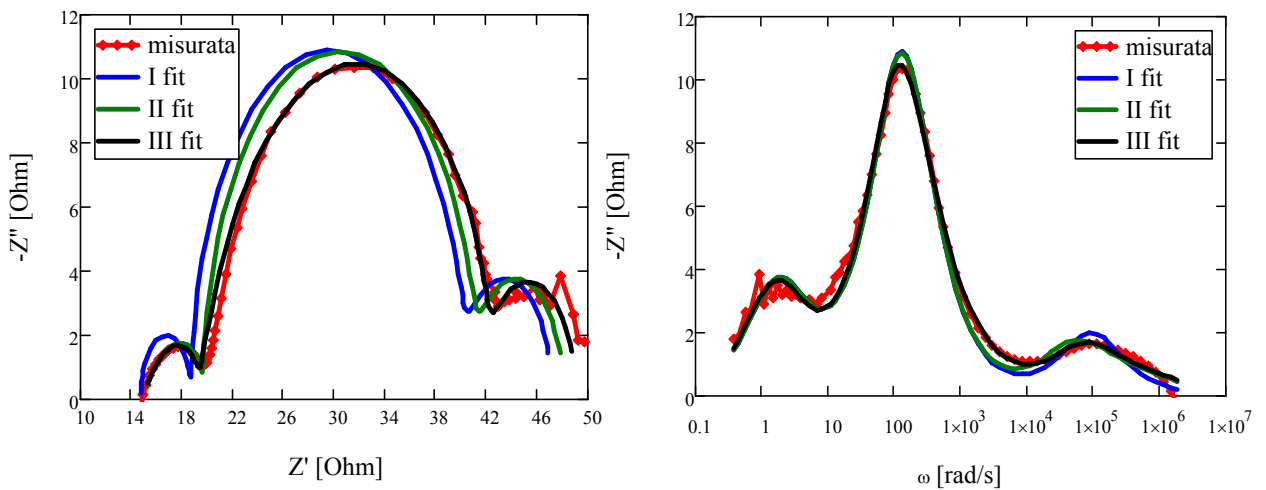


Figura 3.29 – Diagramma di Nyquist e $-Z''$ vs ω per i tre fit considerati. Si può notare che le variazioni apportate consentono di ricostruire in maniera più accurata la curva sperimentale.

Il valore di α risulta in questo caso circa 0.8.

La nuova impedenza equivalente della cella DSC diventa:

$$Z_{tot} = \frac{R_t}{\left(1 + \frac{j\omega}{\omega_t}\right)^{\alpha_t}} + \frac{R_{el}}{1 + \frac{j\omega}{\omega_{el}}} + \frac{R_{ce}}{\left(1 + \frac{j\omega}{\omega_{ce}}\right)^{\alpha_{ce}}} + R_s$$

Naturalmente tutti i parametri che descrivono tale impedenza sono strettamente legati alla struttura e ai processi di produzione della cella. Celle appartenenti allo stesso set saranno caratterizzate da valori confrontabili, ma non è da escludere data la scarsa riproducibilità, che dispositivi appartenenti al medesimo set abbiano parametri nettamente diversi.

Al fine di valutare la correttezza del nuovo modello si riportano i diagrammi di Nyquist relativi ad alcune celle appartenenti a set differenti. In Tabella 2 vengono elencati i valori dei parametri estrapolati per un insieme più ampio di dispositivi.

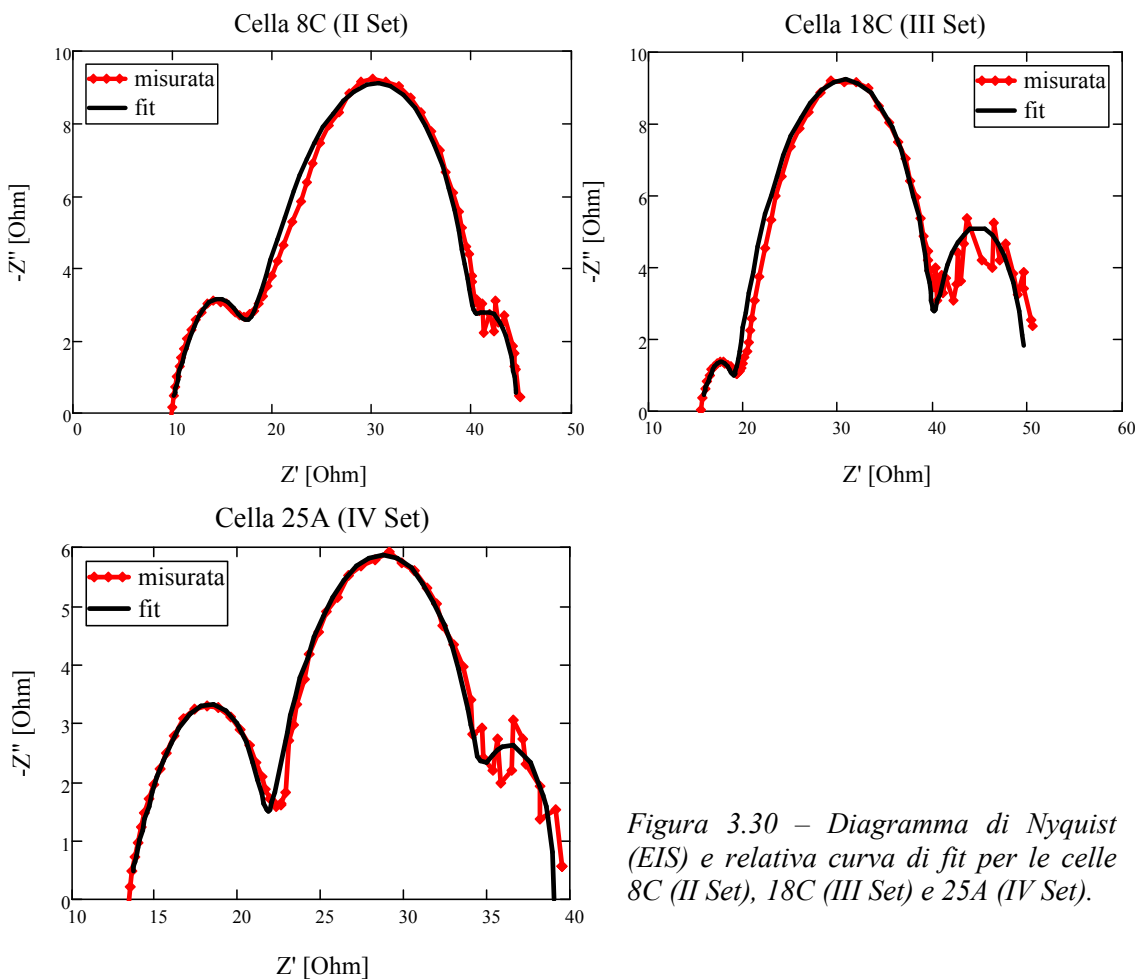


Figura 3.30 – Diagramma di Nyquist (EIS) e relativa curva di fit per le celle 8C (II Set), 18C (III Set) e 25A (IV Set).

Tabella 2 – Parametri estrapolati per alcune celle appartenenti a set differenti.

Celle	R_t [Ω]	α_t [/]	ω_t [rad/s]	R_{el} [Ω]	ω_{el} [rad/s]	R_{ce} [Ω]	α_{ce} [/]	ω_{ce} [rad/s]
6C II set	21.2	0.57	126	5.0	3.8	6.2	0.60	34630
4A II set	17.2	0.50	160	4.0	3.8	4.3	0.60	44960
4B II set	16.7	0.55	145	4.6	3.9	6.1	0.60	32580
8B II set	18.4	0.51	143	5.3	3.2	4.9	0.60	38310
8C II set	23.7	0.57	102	4.5	3.7	6.5	0.60	29300
3A III set	24.6	0.79	109	6.4	1.4	4.9	0.50	56170
3B III set	23.0	0.79	103	6.7	1.6	4.4	0.50	51060
18B III set	23.6	0.80	109	5.0	1.5	3.6	0.50	69450
18C III set	21.2	0.72	124	9.9	1.6	3.5	0.50	63470
16A IV set	20.8	0.72	58	5.8	2.5	20.9	0.70	15890
16B IV set	20.9	0.71	54	5.5	3.0	26.2	0.70	14190
25A IV set	14.5	0.74	101	5.1	2.6	9.1	0.60	25110
25B IV set	13.0	0.76	94	4.6	3.0	8.2	0.60	23250

3.4 Misure di caratterizzazione con led a varie lunghezze d'onda

Le misure di caratterizzazione con led vengono effettuate allo scopo di valutare, alla luce di quanto ottenuto dall'analisi dello spettro di assorbimento, il comportamento delle celle DSC quando illuminate con una particolare lunghezza d'onda (λ). Per ciascuna λ i dispositivi sono stati caratterizzati per quattro valori di potenza ottica differenti, determinati in base alle caratteristiche del led utilizzato.

Prima di procedere con le misurazioni, sono state determinate le correnti di alimentazione dei led necessarie a raggiungere una specifica potenza ottica, che è stata valutata posizionando la sorgente luminosa ad una distanza di circa 1cm sopra la termopila. La caratterizzazione è avvenuta all'interno del consueto box, collocando il led (e relativo dissipatore) direttamente sopra la maschera che realizza i contatti a pressione delle celle. Il posizionamento della sorgente è avvenuto facendo attenzione che la distanza led/cella fosse uguale a quella led/termopila durante la calibrazione della potenza.

Per ciascun led le misure DC (V_{oc} , I_{sc} e caratteristica I-V) vengono eseguite a ripetizione, previa esposizione di 5 min per ogni valore di potenza ottica. Tali misure sono realizzate impiegando il Keithley 2612, utilizzando il secondo canale per l'alimentazione del led. Al termine della caratterizzazione DC vengono eseguite (alla stessa λ) misure di impedenza per due valori fissati di potenza incidente. A titolo comparativo si eseguono caratterizzazioni a diversa potenza anche con simulatore solare.

Per la caratterizzazione a diverse lunghezze d'onda sono state utilizzate le celle 16A, 16B, A18A, A18B, 25A e 25B, tutte appartenenti al IV Set. La scelta dei dispositivi è stata fatta in modo da avere a disposizione almeno due celle per singolo vetrino con caratteristiche I-V confrontabili e nessun problema evidente di incapsulamento dell'elettrolita.

Di seguito verranno proposti gli andamenti dei parametri delle sole celle 16A, A18A e 25A. Per i risultati relativi ai rimanenti dispositivi presi in considerazione ed altri dettagli si rimanda all'Appendice B.

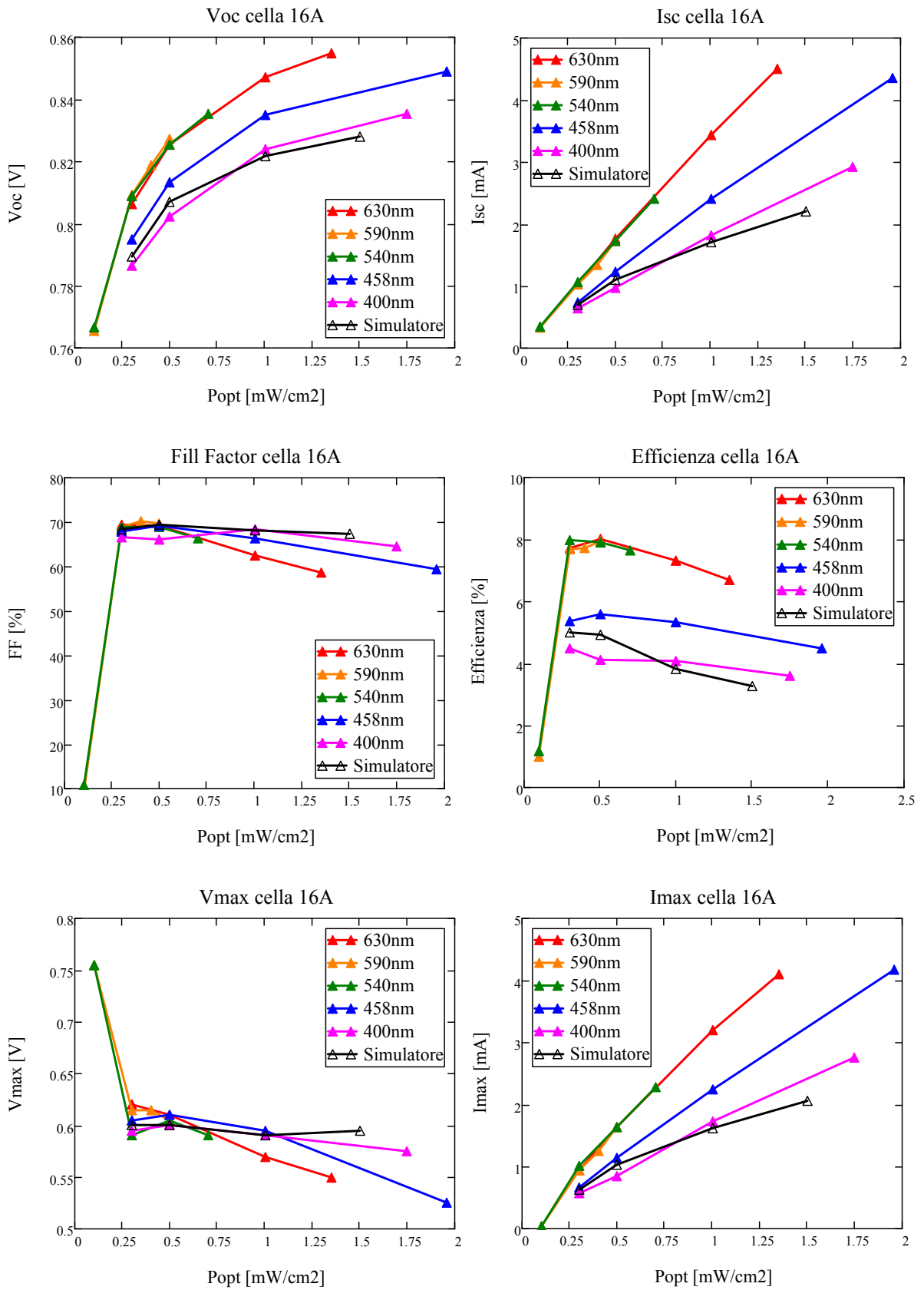


Figura 3.31 – Andamenti di V_{oc} , I_{sc} , FF, efficienza, V_{max} e I_{max} per la cella 16A al variare di λ e della potenza ottica incidente.

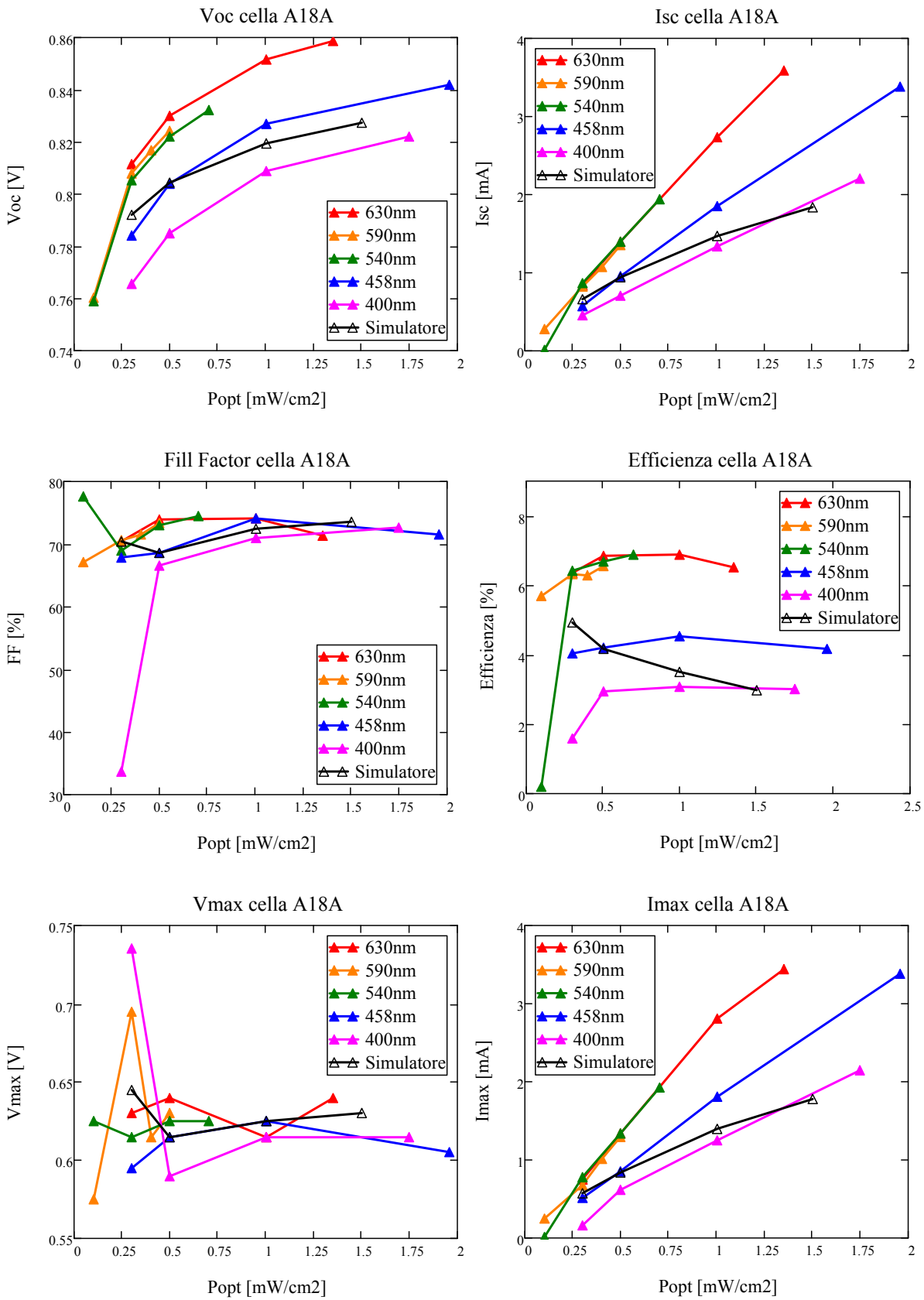


Figura 3.32 – Andamenti di V_{oc} , I_{sc} , FF, efficienza, V_{max} e I_{max} per la cella A18A al variare di λ e della potenza ottica incidente.

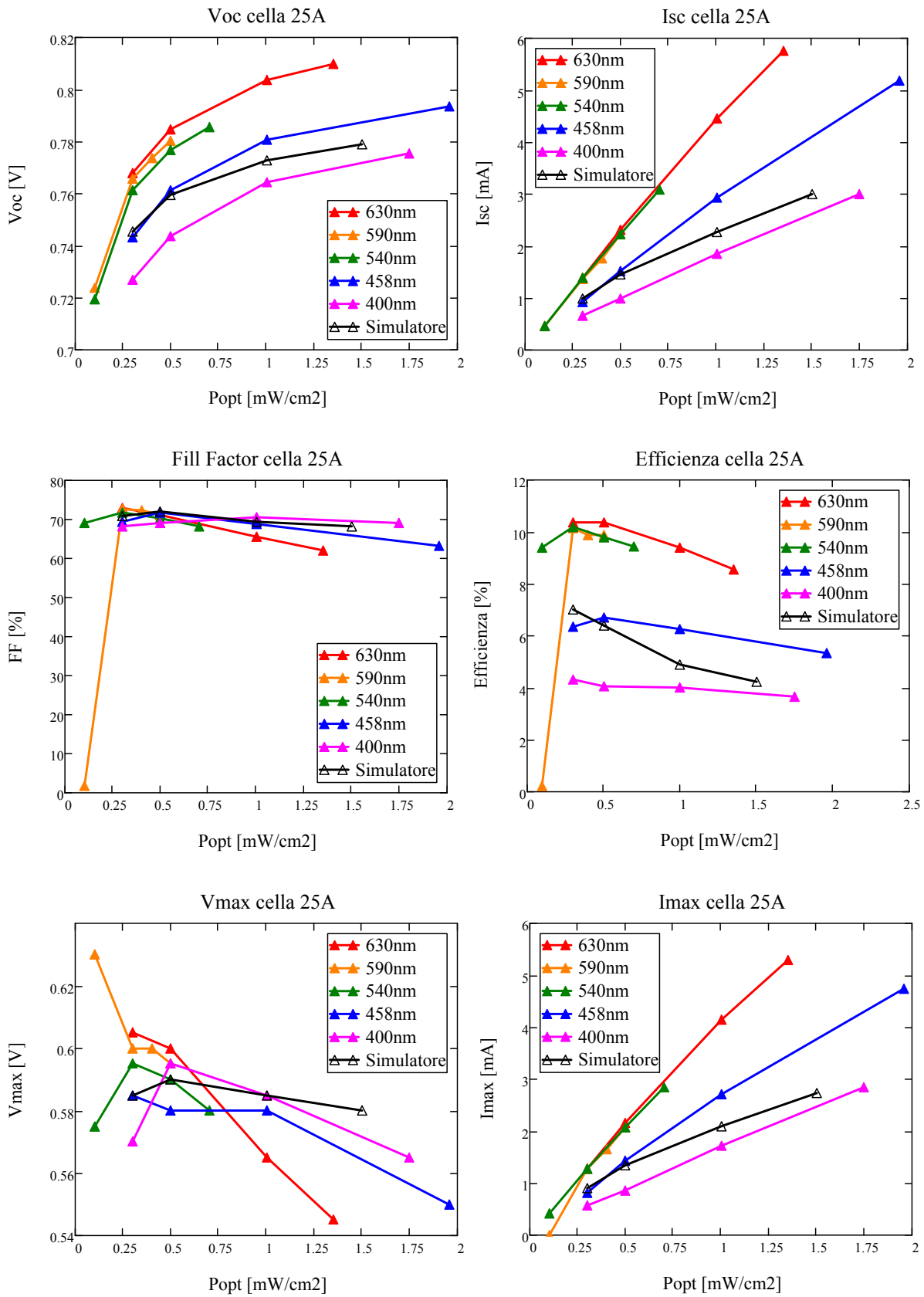


Figura 3.33 – Andamenti di V_{oc} , I_{sc} , FF, efficienza, V_{max} e I_{max} per la cella 25A al variare di λ e della potenza ottica incidente.

Dai risultati riportati si può osservare come, per tutte le sorgenti utilizzate, I_{sc} abbia un andamento monotono crescente al variare della potenza ottica. La tensione di circuito aperto invece tende a saturare, limitando in questo modo l'escursione. Per quanto riguarda il FF e l'efficienza, le celle 25A e 16A denotano una tendenza alla diminuzione all'aumentare della potenza incidente; mentre la cella A18A ha un'evoluzione a campana. Dagli andamenti di V_{max} e I_{max} mostrati si deduce che la generale diminuzione dell'efficienza della cella è da attribuire principalmente al calo della tensione V_{max} . Ciò si può facilmente spiegare considerando il modello equivalente di una generica cella solare. La tensione ai capi del diodo, supposto inizialmente interdetto, vale:

$$V_D = (I_{ph}R_s + V) \frac{R_p}{R_p + R_s} \approx I_{ph}R_s + V$$

La caduta di tensione V_D è dunque tanto maggiore quanto più elevata è la corrente fotogenerata. L'accensione del diodo viene perciò anticipata ed il ginocchio presente nella caratteristica I-V trasla verso sinistra, con conseguente riduzione di V_{max} . Sebbene si osservi una leggera riduzione di R_s all'aumentare di P_{opt} , l'aumento di I_{ph} è più marcato, risultando in un effettivo incremento di V_D .

Un'altra possibile causa di riduzione dell'efficienza, che si osserva quando vi sono maggiori variazioni di P_{opt} , è legata alla limitata velocità di diffusione degli ioni nell'elettrolita. All'aumentare della potenza ottica, incrementa il numero di elettroni fotoeccitati che vengono successivamente iniettati nella banda di conduzione del TiO_2 . Se la diffusione degli ioni all'interno dell'elettrolita non è abbastanza veloce, la concentrazione di ioni ioduro in prossimità dell'interfaccia dye/elettrolita non è sufficiente a neutralizzare tutte le molecole di colorante ossidate. Questo porta ad un aumento della ricombinazione tra gli elettroni iniettati nell'ossido semiconduttore e le molecole di colorante ossidate (riduzione di R_p), con una conseguente diminuzione della corrente fotogenerata e quindi dell'efficienza. Le molecole di colorante che non ricevono rapidamente un elettrone da uno ione ioduro possono, inoltre, essere ulteriormente ossidate e modificare in modo permanente la loro struttura chimica. Quanto appena detto si può riscontrare dall'andamento della corrente di cortocircuito che, come evidenziato nei grafici sopra riportati, discosta da un andamento perfettamente lineare, soprattutto quando le variazioni di potenza sono più elevate.

In molti dispositivi si sono inoltre riscontrati dei problemi di misura quando gli stessi venivano illuminati con i led ambra, verde e viola e a potenze ottiche molto basse. In particolare le caratteristiche I-V ottenute risultavano piatte, portando ad un errato calcolo di FF ed efficienza (vedere l'Appendice B).

Analizzando ora in maggior dettaglio gli andamenti proposti, con particolare attenzione all'evoluzione della corrente di cortocircuito, ci si può accorgere che le curve non sono ordinate secondo energie dei fotoni crescenti. Le curve di rosso, ambra e verde sono molto vicine tra loro, quasi sovrapposte, mentre viola e blu sono situati più in basso.

Ricordando che il coefficiente di assorbimento della regione attiva aumenta al diminuire di λ ed è pressoché costante e di valore unitario nell'intervallo che va dal verde all'ultravioletto, ci si poteva aspettare che l'entità della corrente di cortocircuito fosse strettamente legata all'energia dei fotoni assorbiti. Gli andamenti della corrente, quindi, avrebbero dovuto essere ordinati, secondo valori di I_{sc} crescenti, dal rosso al viola. E' necessario tuttavia fare delle considerazioni supplementari:

- il vetrino anteposto all'area attiva non ha un assorbimento costante, ma aumenta nella parte bassa dello spettro. La potenza che effettivamente raggiunge l'area attiva subisce una maggior attenuazione per le componenti viola e blu;
- un fotone concorre alla generazione di un singolo elettrone indipendentemente dalla sua energia (purché sia almeno pari alla differenza tra i livelli LUMO e HOMO del colorante). L'eventuale energia in eccedenza viene dissipata all'interno della molecola ad esempio sottoforma di vibrazioni (fononi). A parità di potenza ottica incidente il numero di fotoni presenti in una radiazione viola è inferiore rispetto a quelli che costituiscono una radiazione rossa.

Per considerare quanto appena esposto si procede riportando l'andamento della corrente di cortocircuito non più in funzione della potenza ottica incidente, ma in funzione del numero di fotoni per unità di tempo e di superficie che vengono trasmessi dal primo vetrino. Vista la non perfetta monocromaticità delle sorgenti, il calcolo del numero di fotoni trasmessi dal vetrino avviene suddividendo lo spettro in N intervalli e sommando il contributo apportato da ciascuno.

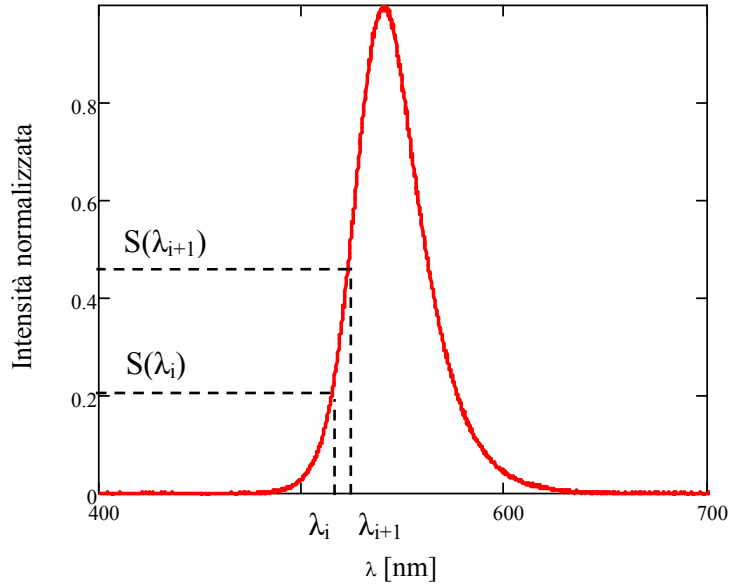


Figura 3.34 – Calcolo del numero di fotoni presenti in una generica radiazione non monocromatica.

$$\begin{aligned} \# \text{ fotoni trasmessi} &= \sum_{i=1}^N \frac{P_i}{Eph_i} \cdot \alpha_{tv_i} = \sum_{i=1}^N P_{inc} \cdot \frac{a_i}{A} \cdot \alpha_{tv_i} \cdot \frac{1}{Eph_i} = \\ &= \sum_{i=1}^N P_{inc} \cdot \frac{(\lambda_{i+1} - \lambda_i) \cdot \frac{S(\lambda_{i+1}) + S(\lambda_i)}{2}}{\sum_i (\lambda_{i+1} - \lambda_i) \cdot \frac{S(\lambda_{i+1}) + S(\lambda_i)}{2}} \cdot \frac{\alpha_{tv}(\lambda_{i+1}) + \alpha_{tv}(\lambda_i)}{2} \cdot \frac{\lambda_{i+1} + \lambda_i}{h \cdot c} \end{aligned}$$

- P_{inc} è la potenza ottica incidente espressa in mW/cm^2 ;
- a_i è l'area dell' i -esimo rettangolino, considerando come altezza il valore medio tra $S(\lambda_{i+1})$ e $S(\lambda_i)$; A rappresenta l'area dell'intero spettro;
- Eph_i è l'energia associata al fotone di lunghezza d'onda $(\lambda_{i+1} + \lambda_i)/2$;
- h e c sono rispettivamente la costante di Planck e la velocità della luce;
- α_{tv} è il coefficiente di trasmissione del vetrino relativo all' i -esimo rettangolino, calcolato come valore medio tra $\alpha_{tv}(\lambda_{i+1})$ e $\alpha_{tv}(\lambda_i)$;

Riportando l'evoluzione della corrente di cortocircuito in funzione del numero di fotoni che incidono sulla regione attiva, i diagrammi relativi alle diverse lunghezze d'onda si compattano, ma l'ordine delle curve non cambia significativamente.

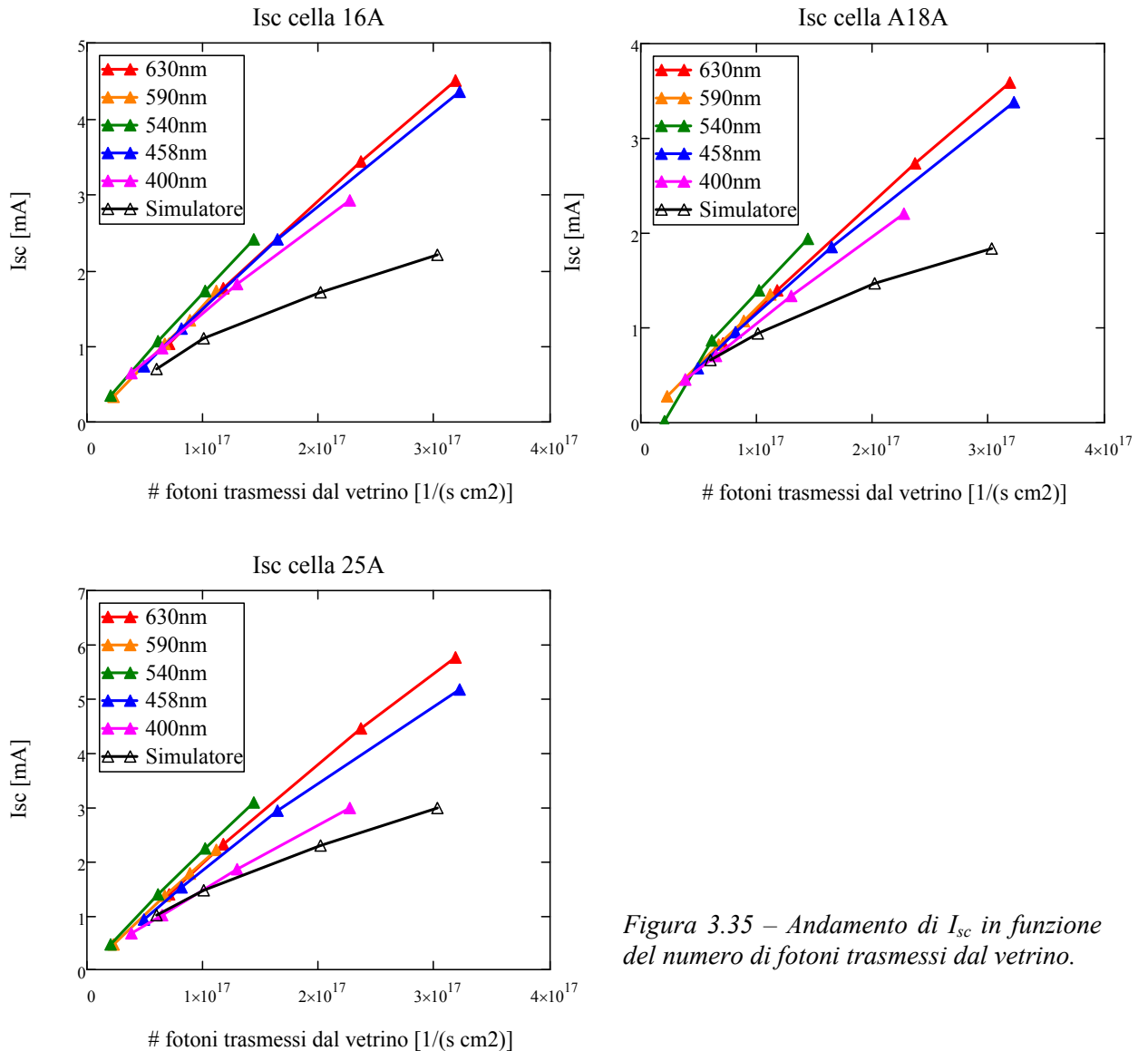


Figura 3.35 – Andamento di I_{sc} in funzione del numero di fotoni trasmessi dal vetrino.

Considerando dapprima i soli risultati ottenuti utilizzando i led si osserva, a parità di numero di fotoni trasmessi, un iniziale aumento della corrente al diminuire della lunghezza d'onda, con un massimo nel verde. Riducendo ulteriormente λ la corrente torna a diminuire, con un minimo nel viola.

Finora si è supposto che lo strato di ossido di titanio fosse completamente trasparente e che la radiazione luminosa venisse interamente assorbita dal colorante. Il TiO_2 , sebbene sia un materiale a banda larga, è caratterizzato da uno specifico assorbimento che aumenta al diminuire di λ . L'assorbimento della radiazione nell'ossido non implica, tuttavia, la formazione di cariche libere che possano essere trasportate al circuito esterno. La lacuna formata nel TiO_2 in seguito all'assorbimento di un fotone ad elevata energia non viene

istantaneamente neutralizzata dall'elettrolita in quanto, contrariamente al colorante, non è direttamente immerso in esso. E' perciò evidente che l'elettrone fotogenerato si può facilmente ricombinare, limitando la corrente effettiva che la cella è in grado di erogare.

A conferma di tale ipotesi si riportano i diagrammi EIS delle tre celle sottoposte alla medesima potenza ottica.

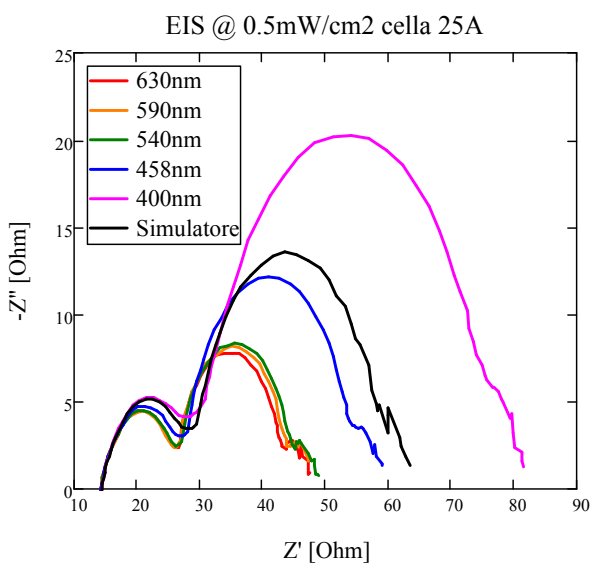
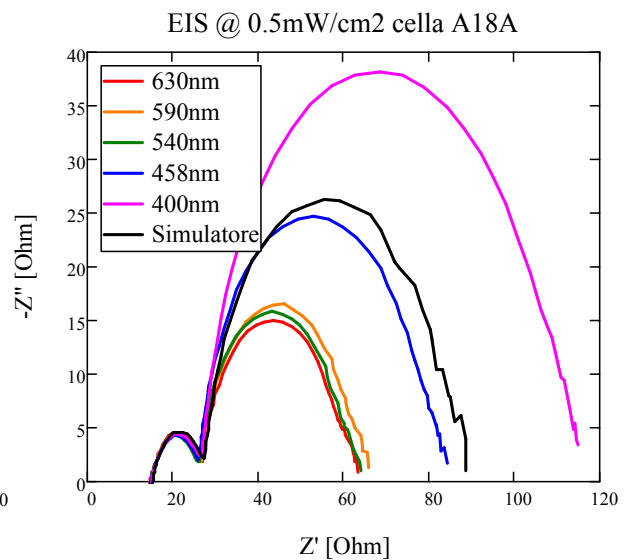
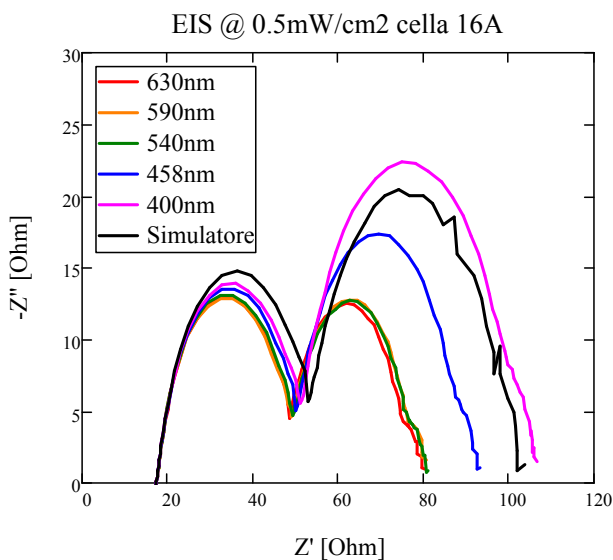
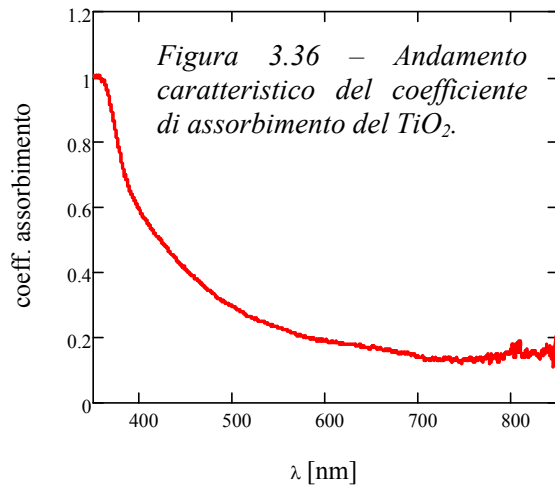


Figura 3.37 – Caratteristiche EIS delle celle 16A, A18A e 25A a 0.5mW/cm².

Si può notare come vi sia una notevole differenza sulle dimensioni del lobo centrale (quello relativo all'elettrolita non è visibile nelle celle 16A e A18A) alle diverse lunghezze d'onda. Mentre i diagrammi di rosso, ambra e verde sono sostanzialmente sovrapposti (tali curve si devono confrontare con gli andamenti nelle Figure 3.31- 3.33), blu e viola presentano una resistenza molto più accentuata. Ricordando che la componente resistiva di tale lobo è legata al processo di generazione ed estrazione di carica all'interfaccia semiconduttore/colorante, si comprende come tale meccanismo sia notevolmente compromesso nel caso del viola.

Per quanto riguarda la corrente di cortocircuito ottenuta con l'utilizzo del simulatore solare, si osserva un'evoluzione nettamente diversa, che tende a scostarsi sensibilmente dalle altre. In questo caso la causa è da ricercare nella diversa ampiezza degli spettri delle sorgenti. Il simulatore solare è caratterizzato da uno spettro la cui larghezza è considerevolmente maggiore rispetto a quelle dei led, con un'estensione che va da 270nm a 900nm circa. A parità di numero di fotoni che raggiungono la regione attiva, quindi, solo una parte di questi (in prossimità del verde) vengono efficacemente assorbiti nel colorante e consentono un'efficiente estrazione delle cariche libere. Alle due estremità dello spettro, invece, l'assorbimento nel TiO₂ da una parte e lo scarso assorbimento nel dye dell'altra, limitano il processo di conversione energetica.

Al fine di stimare quantitativamente l'efficienza di generazione ed estrazione delle cariche dalla regione attiva si valuta, per le diverse sorgenti, l'efficienza quantica esterna EQE, intesa come rapporto tra il numero di coppie elettrone/lacuna estratte dalla cella ed il numero di fotoni che incidono sulla regione attiva. Il numero di coppie elettrone/lacuna estratte si determina a partire dalla densità di corrente erogata dalla cella semplicemente dividendo per la carica elementare dell'elettrone.

Sorgente	630 nm	590 nm	540 nm	458 nm	400 nm	Simulatore
EQE [%] 16A, A18A, 25A	37, 29, 49	38, 31, 51	43, 35, 56	37, 29, 46	36, 27, 38	27, 23, 36

Tabella 3 – Valori di EQE per le celle 16A, A18A e 25A al variare della sorgente utilizzata.

I valori di EQE sono stati calcolati, a parità di numero di fotoni incidenti, in una regione in cui tutte le correnti di cortocircuito presentano un andamento lineare. Si ricorda che per ampie variazioni di potenza ottica, I_{sc} tende a scostarsi da un'evoluzione perfettamente rettilinea, risultando in una diminuzione dell'EQE.

4. STRESS TERMICO DI CELLE SOLARI DSC

4.1 Introduzione

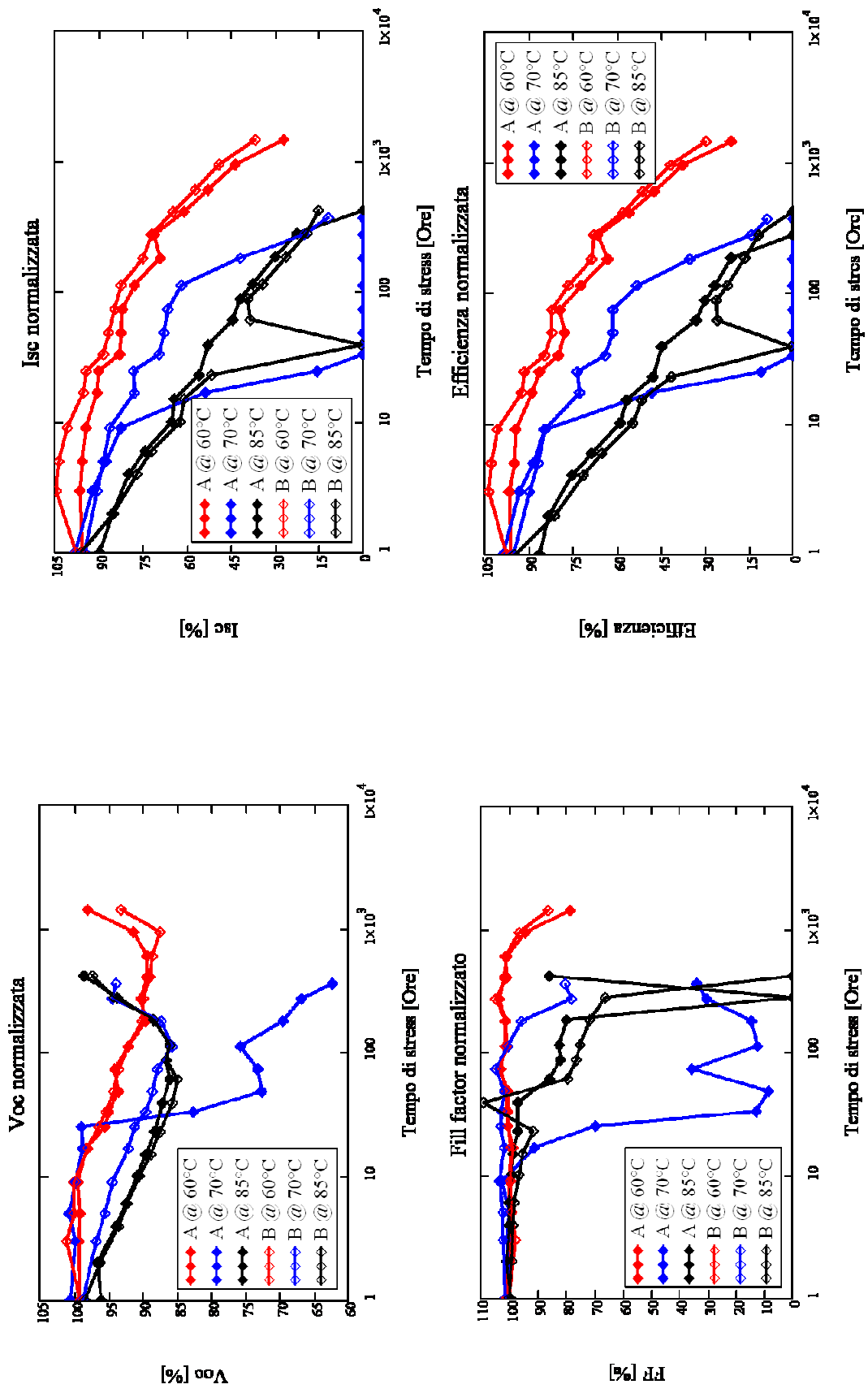
Gli stress termici vengono effettuati con lo scopo di verificare la stabilità dei dispositivi una volta sottoposti ad elevate temperature. I composti organici sono maggiormente sensibili alle condizioni termiche e possono subire degradazioni anche a temperature prossime ai 50°C. Con il termine “*elevato*” si considerano i valori ai quali la cella manifesta un progressivo calo delle prestazioni. E' di fondamentale importanza valutare la stabilità termica di questi dispositivi, in quanto le temperature raggiunte da un modulo fotovoltaico in una giornata soleggiata possono superare di gran lunga i 50°C. La normativa vigente, relativamente ai dispositivi fotovoltaici, prevede che il range di funzionamento sia compreso tra -40°C e +85°C.

Un altro grande problema, strettamente legato alla struttura delle celle DSC, è rappresentato dalla difficoltà nel contenere l'elettrolita. L'espansione dell'elettrolita alle alte temperature, unita alle difficoltà nel confinare tale liquido tra i due vetri di supporto, pregiudica l'affidabilità e la stabilità a lungo termine di questo tipo di celle.

Lo stress termico avviene riponendo il dispositivo, mantenuto al buio e non collegato ad alcun carico, in un forno. Al termine di ciascun passo di stress il campione viene lasciato raffreddare per circa un'ora allo scopo di riportare a temperatura ambiente la cella. Si è cercato di mantenere il tempo di raffreddamento il più possibile costante in modo da caratterizzare il dispositivo alle medesime condizioni.

Il gruppo di ricerca MOST era già in possesso dei risultati relativi agli stress a 60°C, 70°C e 85°C. Da tali esiti si è potuto concludere che, com'era logico aspettarsi, maggiore è la temperatura di stress e più veloce è la degradazione della cella. In particolare (Figura 4.1), la corrente di cortocircuito e l'efficienza della cella hanno un andamento che tende a diventare lineare (in scala logaritmica) all'aumentare delle ore di stress. Inoltre, a temperature minori, si osserva un leggero miglioramento delle prestazioni del dispositivo nei primi passi di stress. La tensione di circuito aperto V_{oc} , dopo un degrado iniziale, è caratterizzata da un progressivo aumento, le cui cause sono tuttora in fase di approfondimento. Il miglioramento è situato in corrispondenza alla riduzione della I_{sc} a circa il 40% del valore iniziale.

Figura 4.1 – Andamenti di V_{oc} , I_{sc} , FF ed efficienza relativi agli stress termici a 60°C, 70°C e 85°C. Eventuali punti fuori trend sono da imputare ad errori e/o problemi di misura. Tutti i parametri sono normalizzati rispetto al valore assunto prima dello stress.



Si è deciso di proseguire questo tipo di prove in modo da infittire la gamma di temperature prese in considerazione:

- 50°C (vetrino 6 II set);
- 75°C (vetrino 4 II set);
- 80°C (vetrino 8 II set).

Per lo stress a 50°C è stato possibile utilizzare una sola cella, la 6C, dato che le rimanenti due presenti nel vetrino si sono dimostrate inizialmente non funzionanti.

Tutti gli andamenti di V_{oc} , I_{sc} , FF ed efficienza proposti nel seguito del capitolo vengono normalizzati rispetto ai relativi valori assunti prima dello stress.

4.2 Stress termico a 50°C

Nelle figure che seguono vengono riportati gli andamenti dei parametri elettrici (V_{oc} , I_{sc} , Efficienza e FF) e delle caratteristiche J-V, Pout-V ed EIS all'aumentare delle ore di stress.

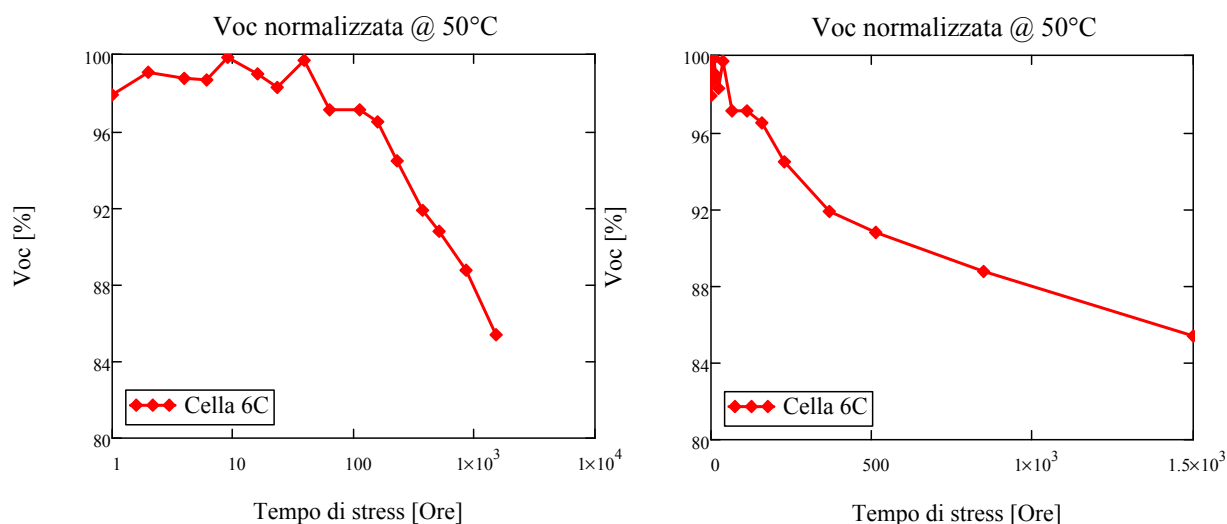


Figura 4.2 - Andamento della tensione di circuito aperto V_{oc} in funzione delle ore di stress in scala logaritmica e lineare.

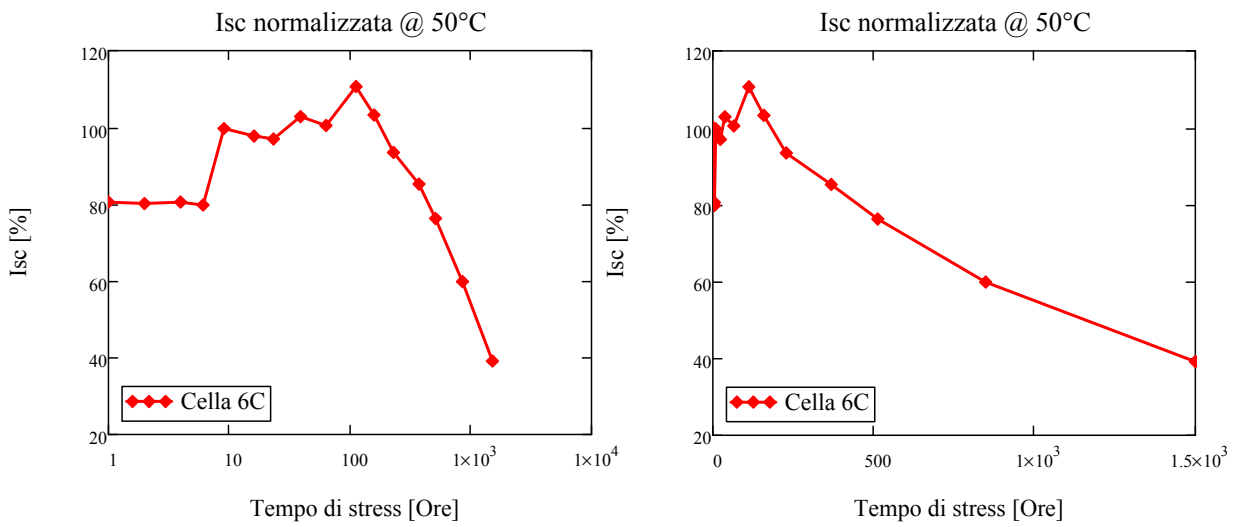


Figura 4.3 - Andamento della corrente di cortocircuito I_{sc} in funzione delle ore di stress in scala logaritmica e lineare

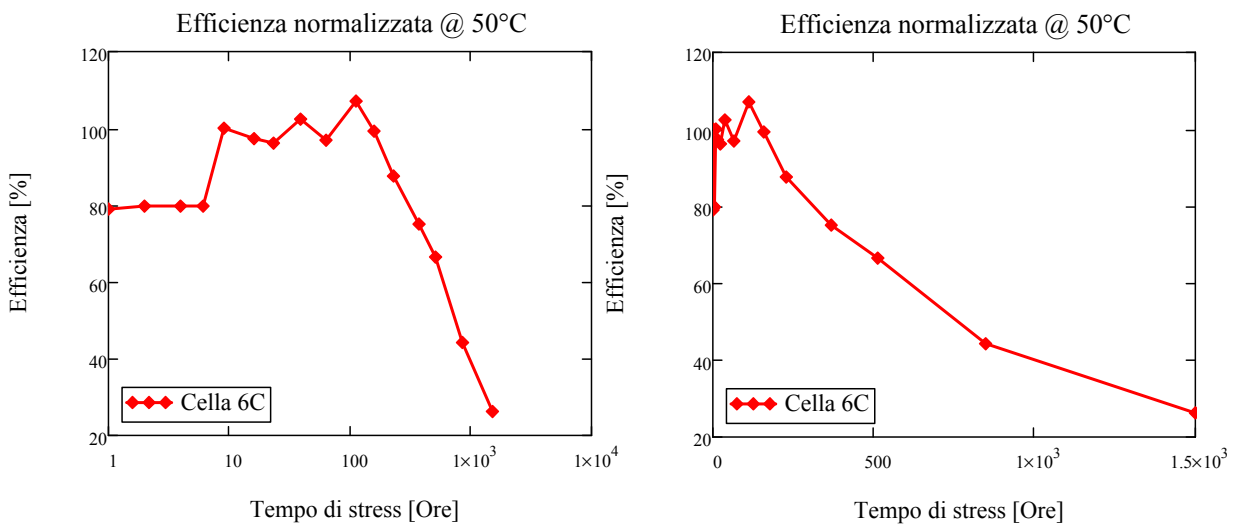


Figura 4.4 - Andamento dell'efficienza in funzione delle ore di stress in scala logaritmica e lineare.

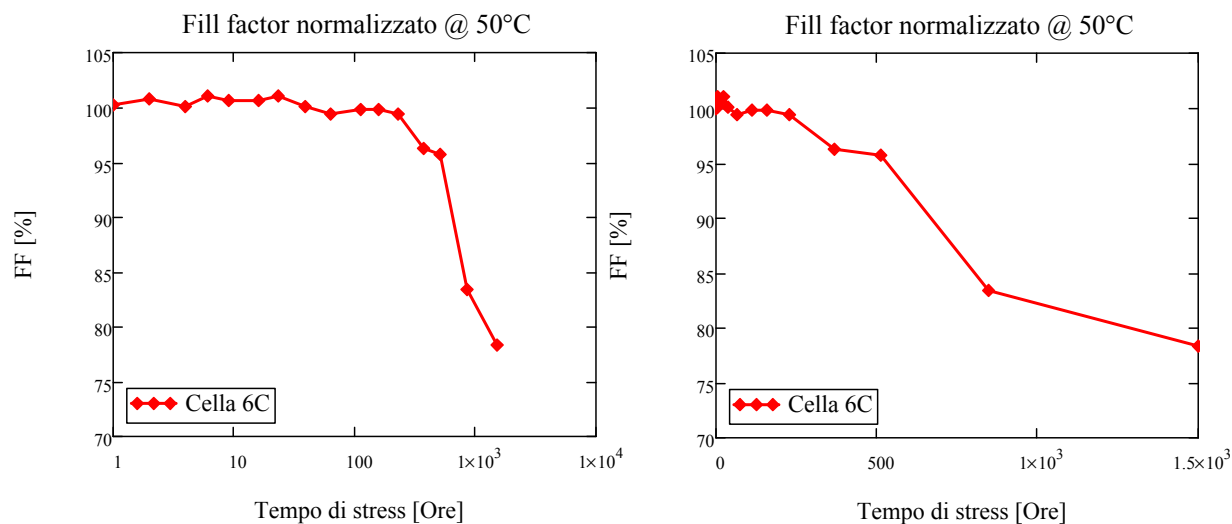


Figura 4.5 - Andamento del fill factor FF in funzione delle ore di stress in scala logaritmica e lineare.

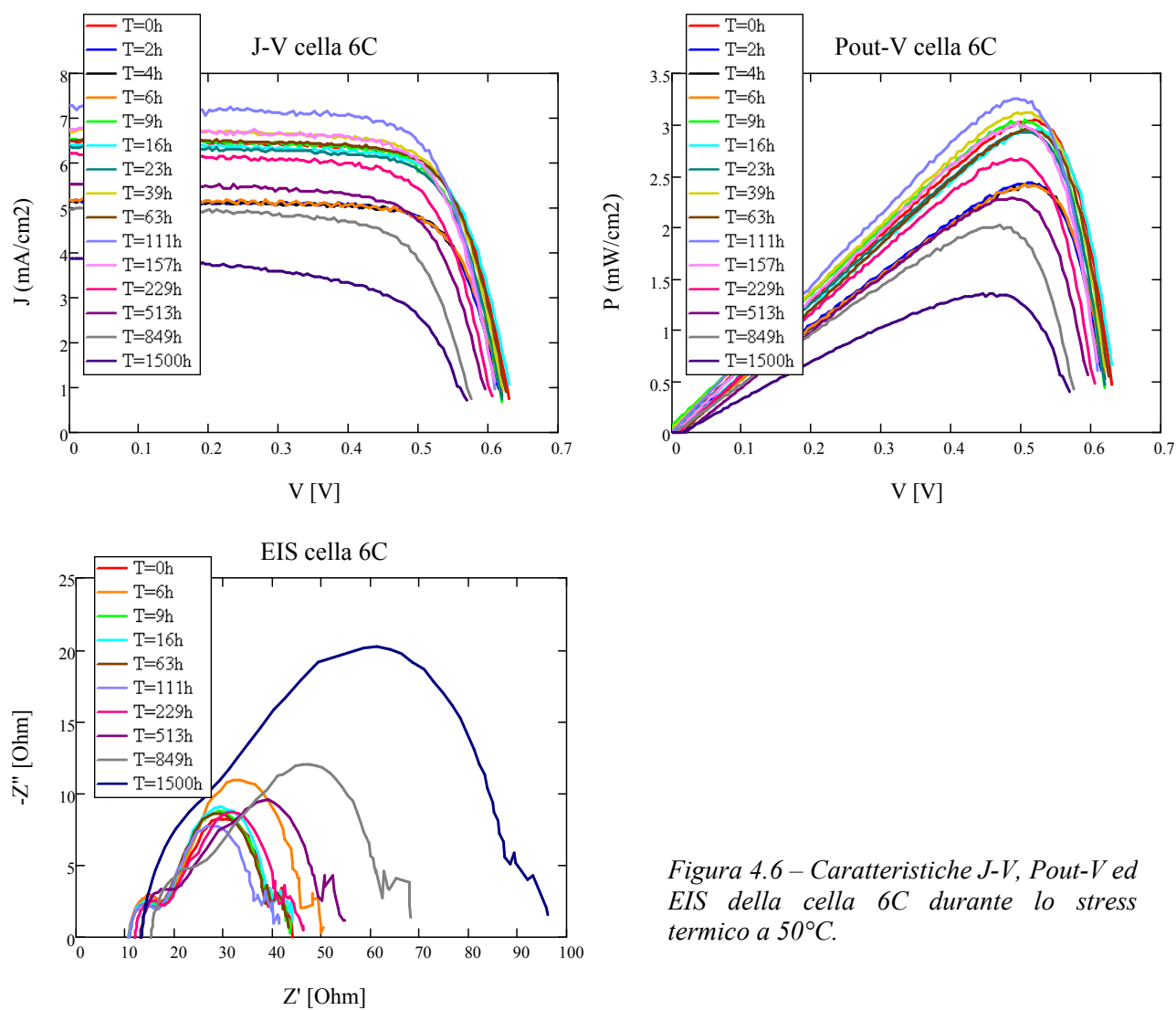


Figura 4.6 – Caratteristiche J-V, Pout-V ed EIS della cella 6C durante lo stress termico a 50°C.

Successivamente ad un calo considerevole dopo la prima ora di stress, la cella sembra presentare l'andamento già riscontrato nelle prove a 60°C. Si nota infatti un miglioramento iniziale di V_{oc} , I_{sc} ed efficienza, seguito da un progressivo degrado che tende ad avere un'evoluzione lineare in scala logaritmica. I_{sc} ed efficienza sono caratterizzate da una notevole riduzione: dopo 1000 ore di stress si portano rispettivamente a 40% e 30% circa del loro valore iniziale. V_{oc} subisce invece variazioni più limitate con un calo, sempre dopo 1000 ore, di circa il 25%.

Dalle caratteristiche EIS sopra esposte è possibile constatare che lo stress termico va a degradare maggiormente l'interfaccia semiconduttore/colorante. Si osserva infatti che la gobba relativa a tale regione cresce progressivamente all'aumentare delle ore di stress, andando a coprire il lobo laterale sinistro (controlettrodo).

La parte di curva legata all'elettrolita manifesta un allargamento negli ultimi passi di misura, chiaro sintomo di problemi legati all'incapsulamento del liquido.

4.3 Stress termico a 75°C

Nelle figure che seguono vengono riportati gli andamenti dei parametri elettrici (V_{oc} , I_{sc} , Efficienza e FF) relativi allo stress a 75°C. Eventuali punti nettamente fuori trend sono da imputare ad errori e/o problemi di misura.

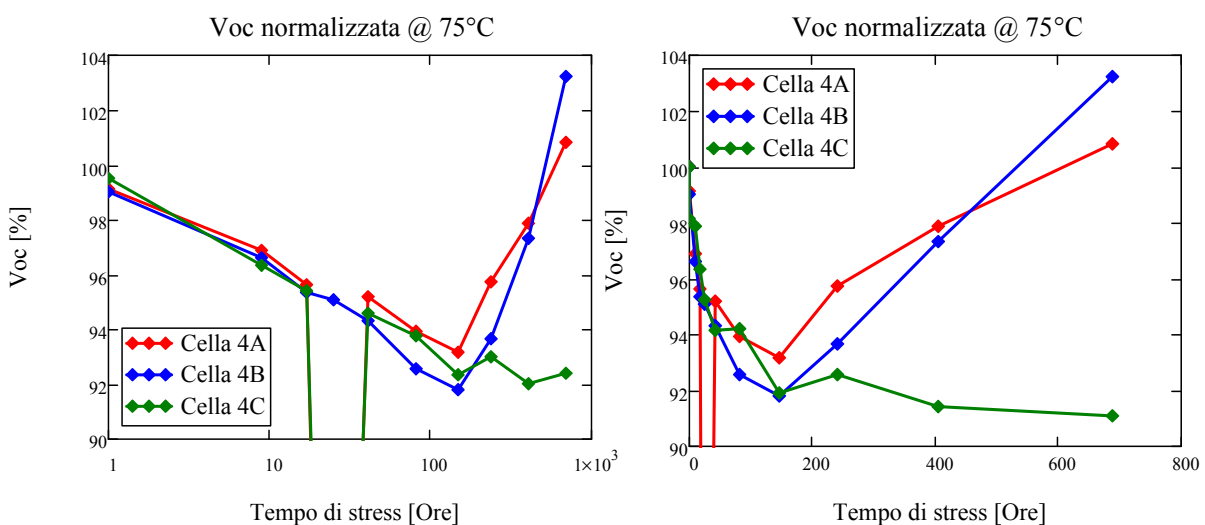


Figura 4.7 – Andamento della tensione di circuito aperto V_{oc} in funzione delle ore di stress in scala logaritmica e lineare.

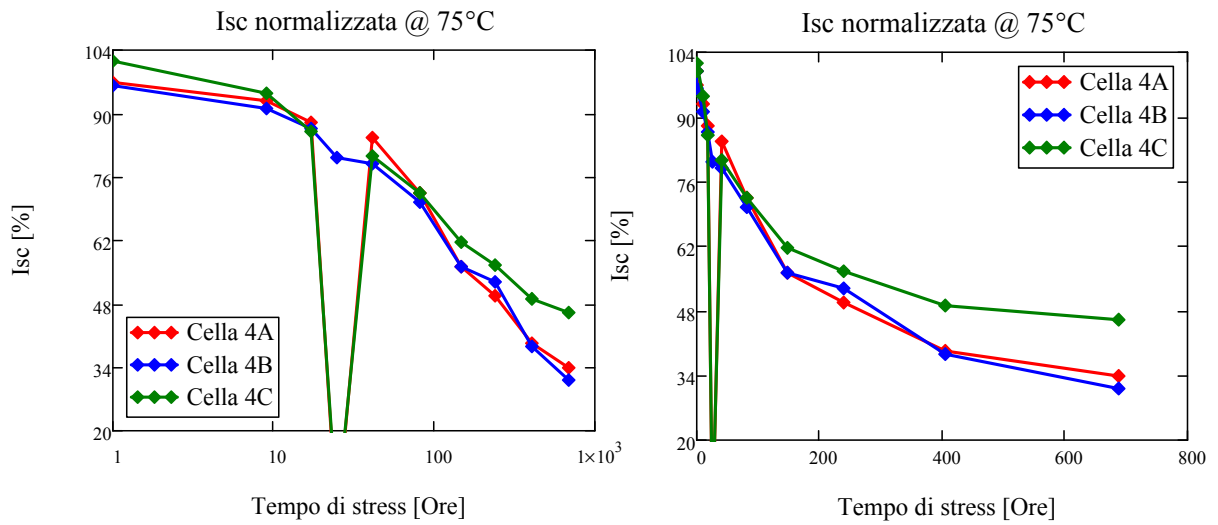


Figura 4.8 – Andamento della corrente di cortocircuito I_{sc} in funzione delle ore di stress in scala logaritmica e lineare.

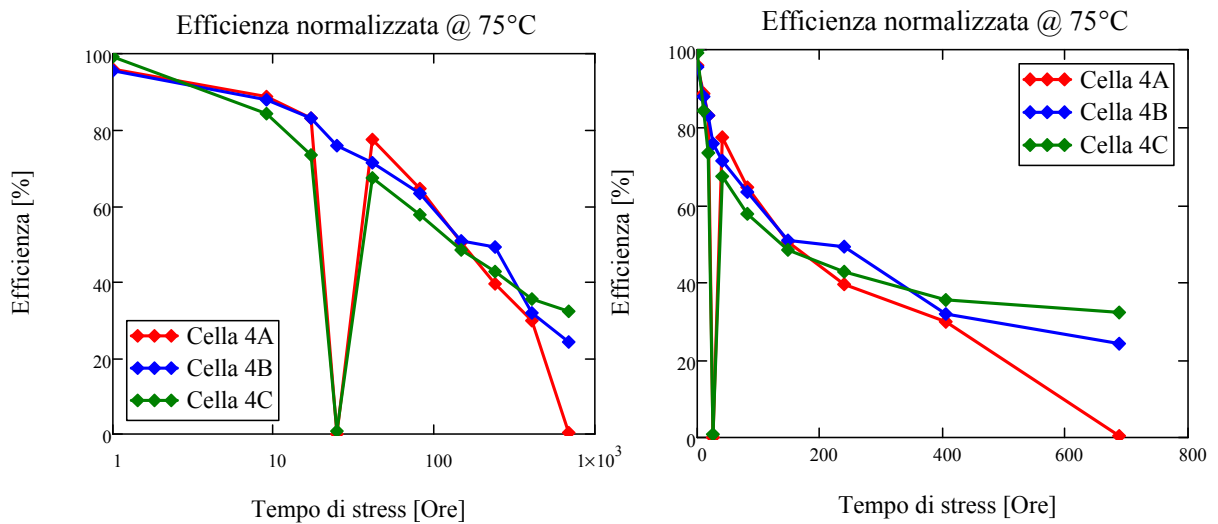


Figura 4.9 - Andamento dell'efficienza in funzione delle ore di stress in scala logaritmica e lineare.

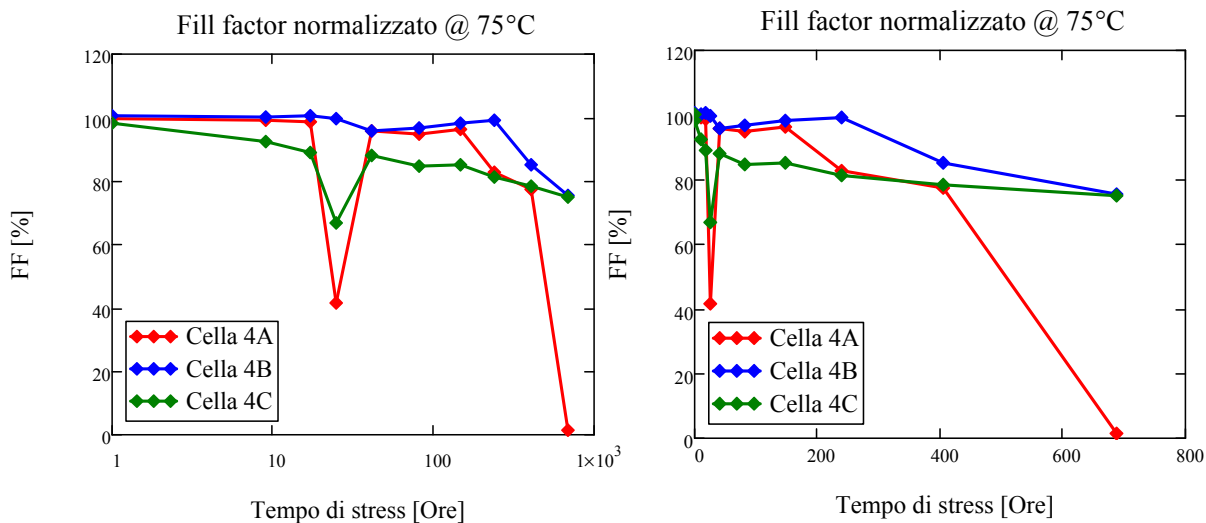


Figura 4.10 – Andamento del fill factor FF in funzione delle ore di stress in scala logaritmica e lineare.

Come già osservato durante gli stress a 60°C , 70°C e 85°C , si registra una ripresa della tensione di circuito aperto V_{oc} negli ultimi passi di stress (le celle 4A e 4B terminano le prove con valori di V_{oc} addirittura superiori a quelli iniziali). Tale inversione avviene in corrispondenza del raggiungimento da parte della I_{sc} del 50% del valore iniziale. L'aumento della tensione di circuito aperto non è tuttavia accompagnato da un miglioramento delle prestazioni (in termini di efficienza) della cella in quanto si osserva un notevole degrado della corrente di cortocircuito. La degradazione di I_{sc} ed efficienza è infatti molto marcata, con una riduzione dopo circa 500 ore, che supera il 70%. V_{oc} e fill factor mostrano cali più contenuti, attorno all'8% per il primo e il 15% per il secondo.

Si può notare infine come le celle 4A e 4B abbiano comportamenti simili, mentre la cella 4C tende a discostarsi negli ultimi passi di stress. Dalla Figura 4.11 si può constatare come la caratteristica J-V della cella 4C sia notevolmente diversa da quelle presentate dalle altre, esibendo non trascurabili resistenze parassite. La differente evoluzione è perciò imputabile ad un diverso comportamento elettrico del dispositivo.

Le caratteristiche J-V e Pout-V in funzione delle ore di stress sono riportate nelle figure che seguono.

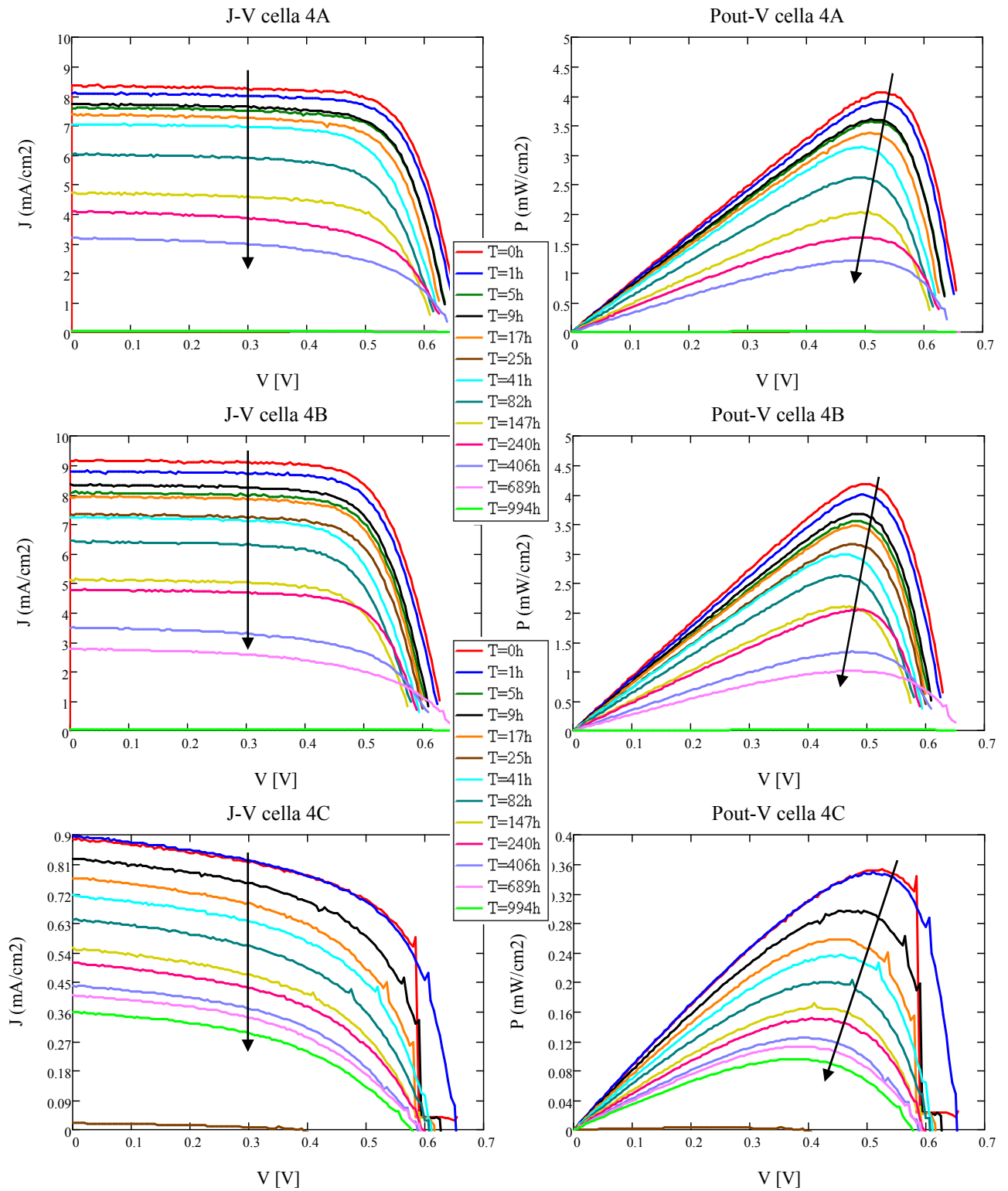


Figura 4.11 – Caratteristiche J-V e Pout-V per le celle 4A, 4B e 4C durante lo stress termico a 75°C.

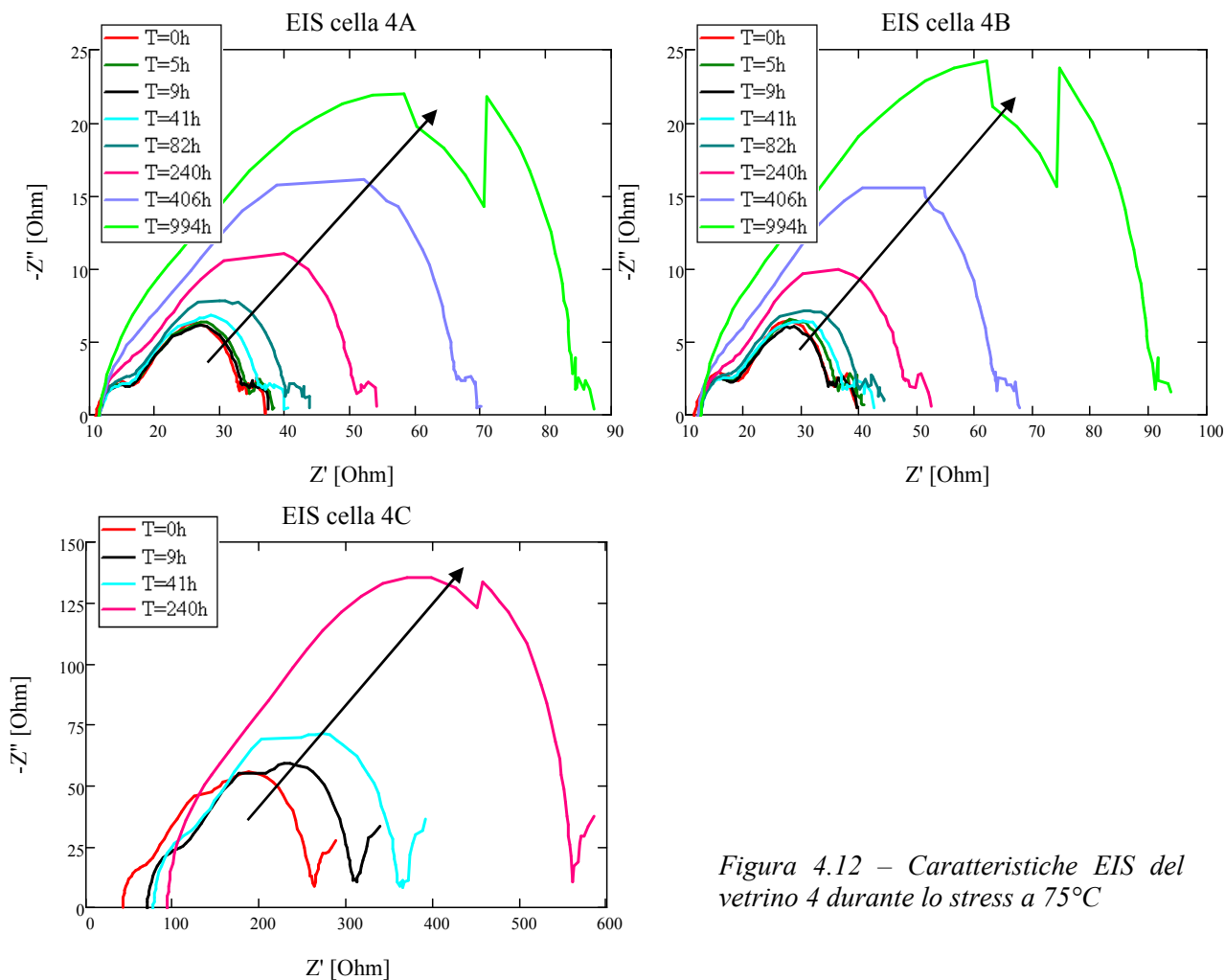


Figura 4.12 – Caratteristiche EIS del vetrino 4 durante lo stress a 75°C

Dalle misure EIS riportate si nota innanzitutto che la cella 4C è contraddistinta da una resistenza serie e una resistenza associata all'interfaccia semiconduttore/colorante notevolmente elevate, a conferma di quanto evidenziato in precedenza. Anche per quanto riguarda lo stress a 75°C, si rileva un aumento molto marcato del lobo centrale; mentre quelli legati al controlettrodo e all'elettrolita sembrano mantenere la propria forma e dimensione.

4.4 Stress termico a 80°C

Nelle figure che seguono vengono riportati gli andamenti dei parametri elettrici (V_{oc} , I_{sc} , Efficienza e FF) relativi allo stress a 80°C.

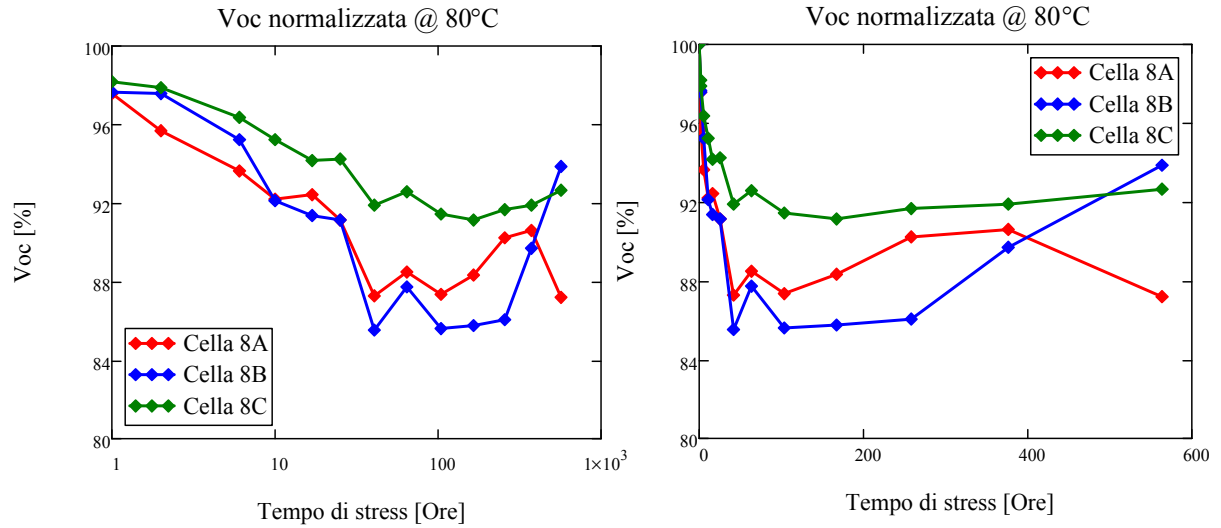


Figura 4.13 - Andamento della tensione di circuito aperto V_{oc} in funzione delle ore di stress in scala logaritmica e lineare.

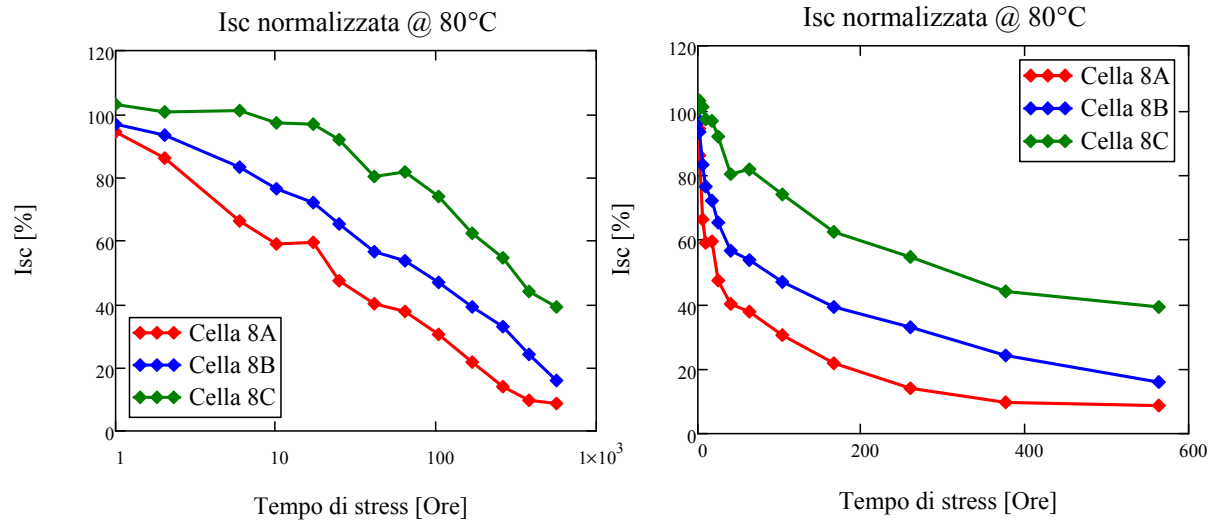


Figura 4.14 - Andamento della corrente di cortocircuito I_{sc} in funzione delle ore di stress in scala logaritmica e lineare.

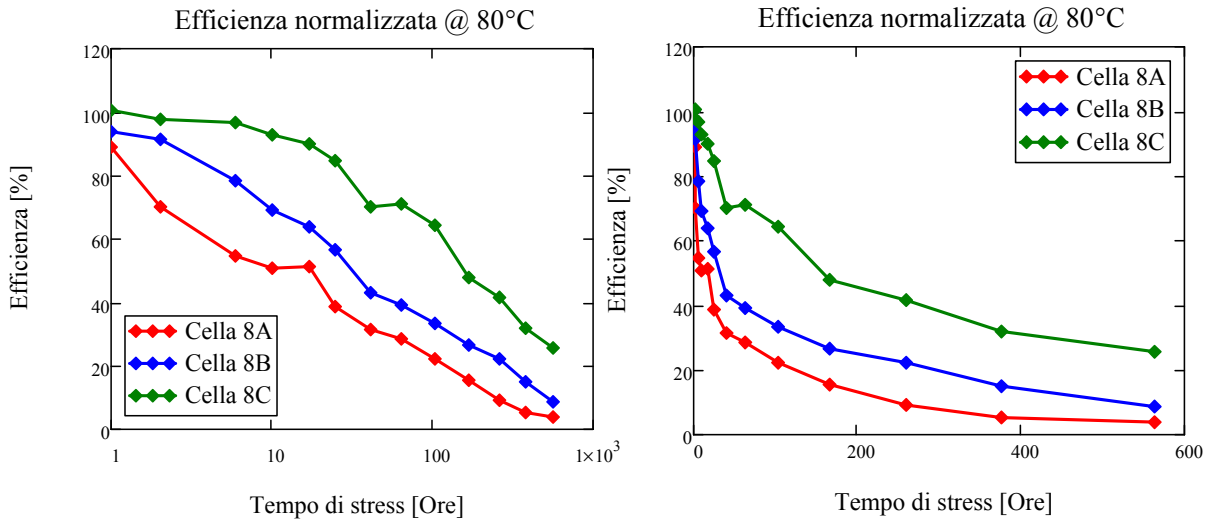


Figura 4.15 - Andamento dell'efficienza in funzione delle ore di stress in scala logaritmica e lineare.

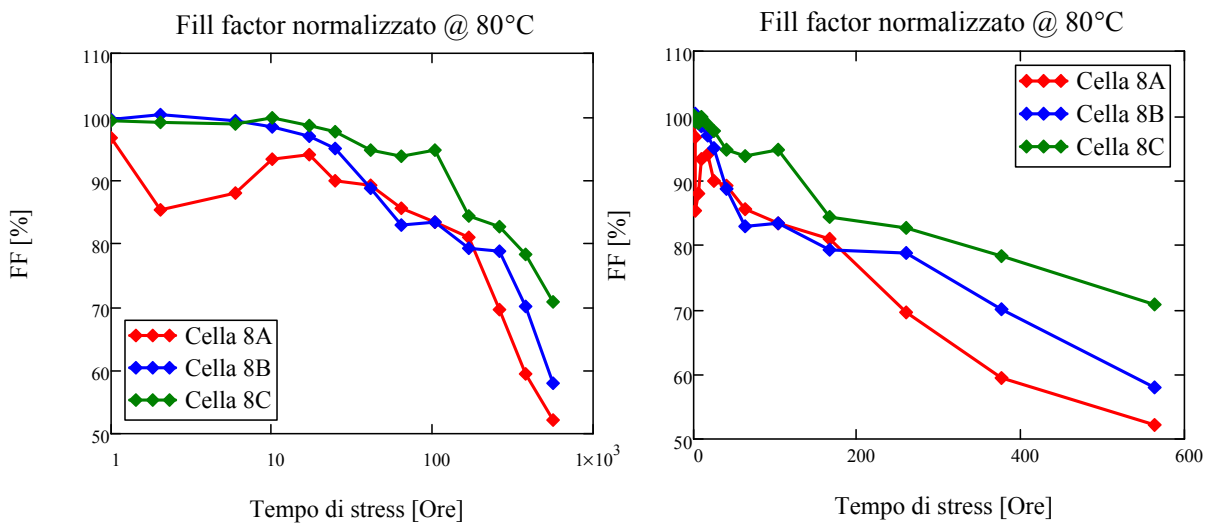


Figura 4.16 – Andamento del fill factor FF in funzione delle ore di stress in scala logaritmica e lineare.

Anche in questo caso, seppur in modo meno evidente, si osserva un leggero aumento della tensione di circuito aperto al termine delle prove. La degradazione di I_{sc} ed efficienza sono ancora una volta molto consistenti, mentre è più contenuta quella di V_{oc} . Il fill factor, contrariamente agli stress a 50°C e 75°C, presenta delle variazioni più ampie, raggiungendo il 50%-60% del valore iniziale. Si nota, inoltre, che le tre celle hanno andamenti che differiscono già dai primi passi di stress.

Le caratteristiche J-V e Pout-V in funzione delle ore di stress sono riportate in Figura 4.17.

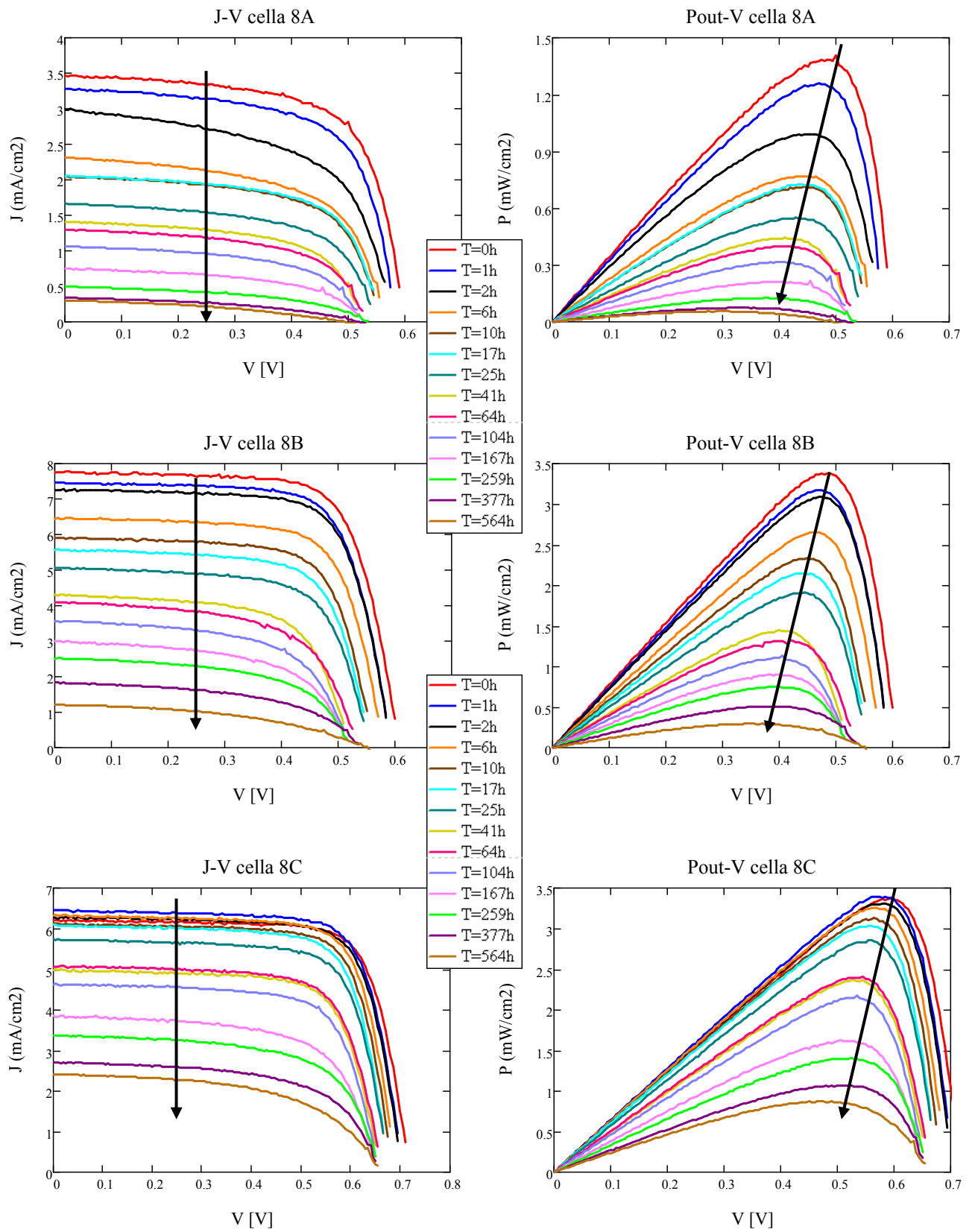


Figura 4.17 - Caratteristiche J-V e Pout-V per le celle 8A, 8B e 8C durante lo stress termico a 80°C.

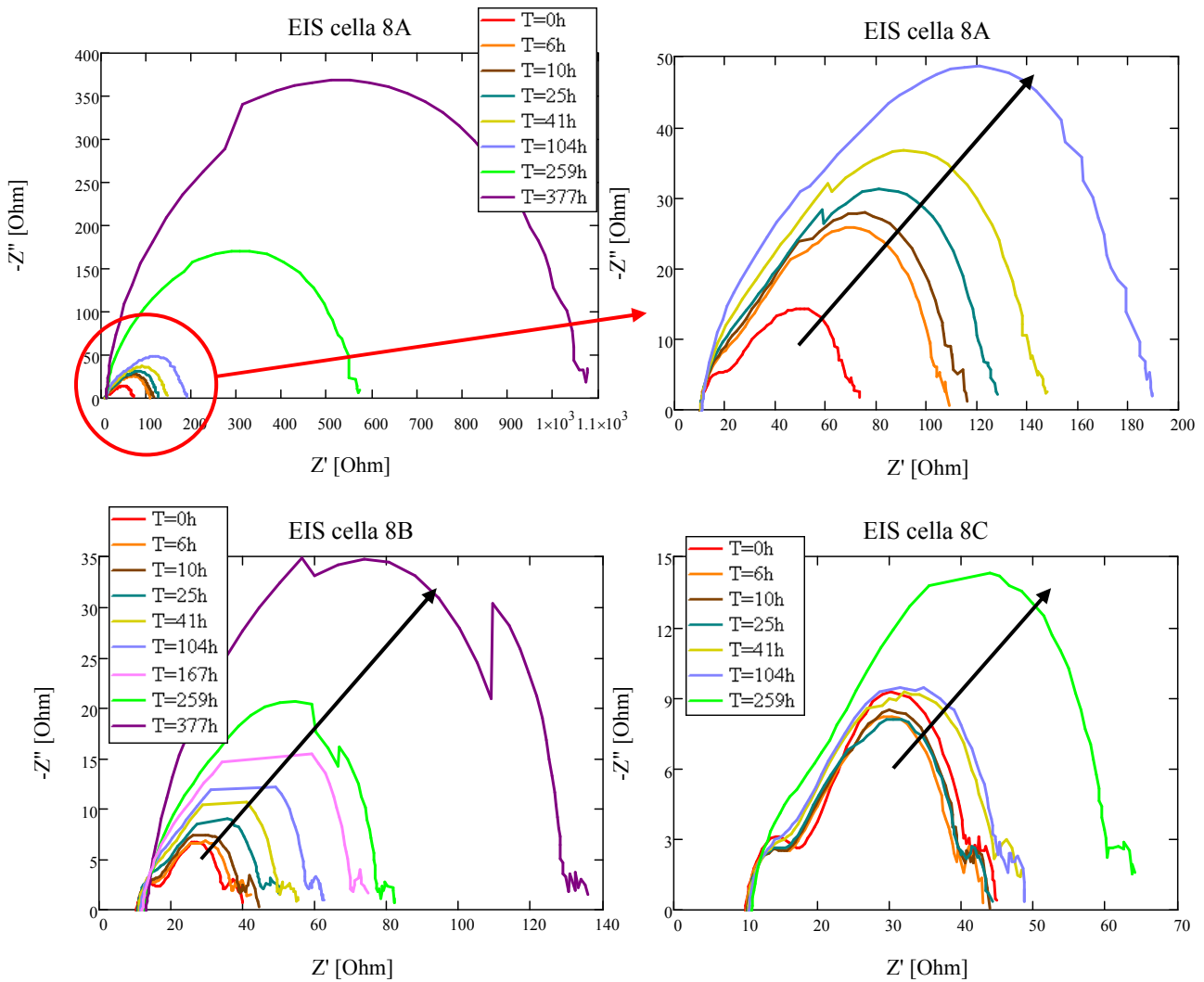


Figura 4.18 - Caratteristiche EIS del vetrino 8 durante lo stress a 80°C.

L'andamento delle curve $-Z''$ vs Z' è analogo a quello visto negli altri stress termici e pertanto è possibile trarre le medesime conclusioni.

E' chiaro come le tre EIS riportate, sebbene descrivano la stessa tendenza, abbiano forme dissimili (e quindi i parametri che ne caratterizzano l'impedenza siano diversi). La differente evoluzione dei parametri elettrici e le caratteristiche EIS denotano una limitata riproducibilità delle celle appartenenti al vetrino 8.

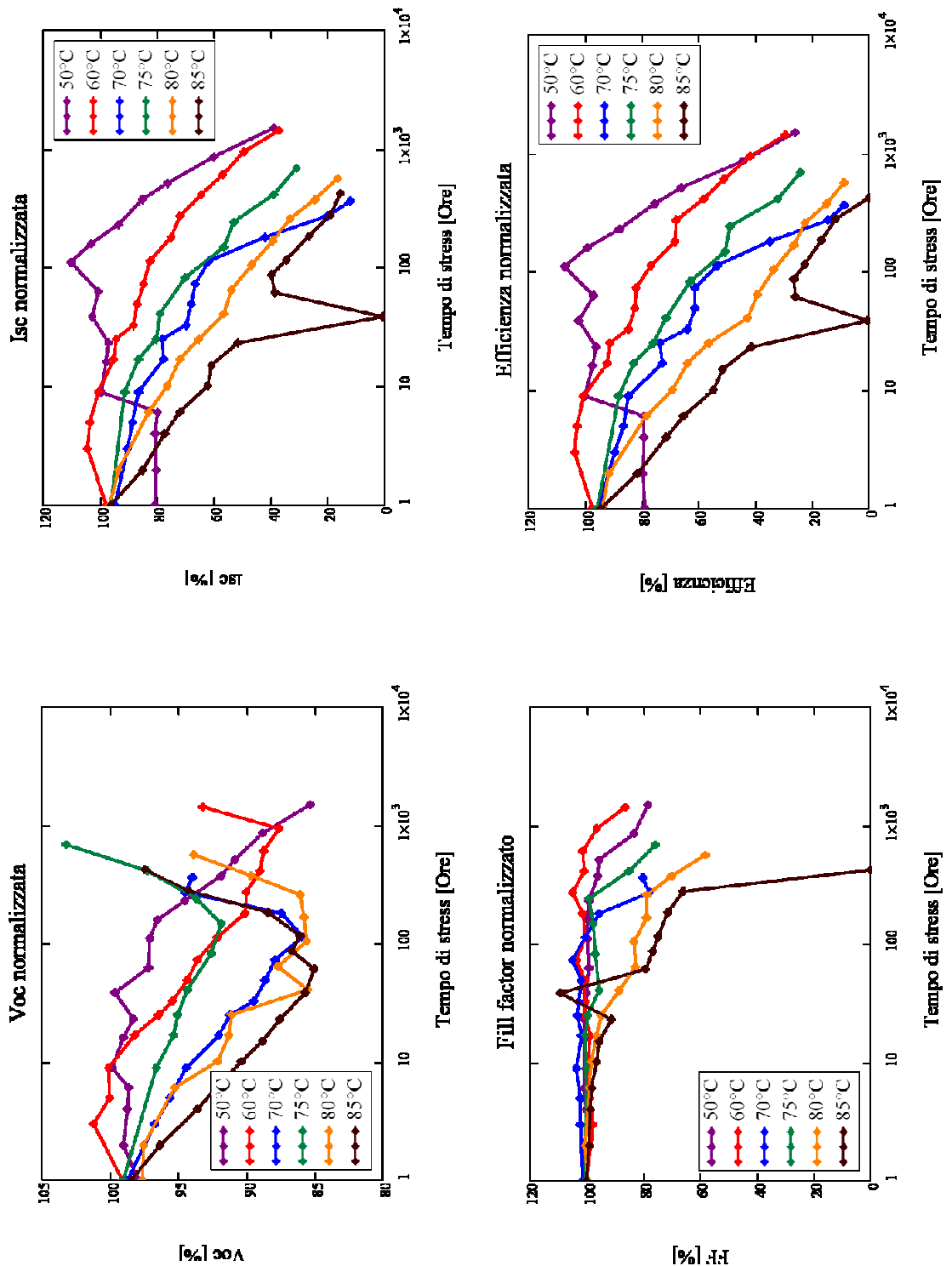


Figura 4.19 – Andamenti di V_{oc} , I_{sc} , efficienza e FF relativi a tutti gli stress termici realizzati. Gli andamenti sono relativi alle celle B del rispettivo vetrino ad eccezione dello stress a 50°C che analizza la cella C. Si può notare come le curve di I_{sc} ed efficienza siano ordinate secondo temperature crescenti con l'esclusione di quella relativa a 70°C. In tale vetrino sono stati tuttavia riscontrati dei problemi a carico delle celle A e C e non si esclude che la cella B possa aver risentito di tali complicanze.

4.5 Andamento dei parametri del modello circuitale

In precedenza sono stati introdotti i due modelli circuitali che consentono di descrivere, più o meno dettagliatamente, il comportamento elettrico del dispositivo. Lo scopo di questa sezione è quello di valutare l'andamento dei parametri che caratterizzano l'impedenza della cella per le tre temperature esaminate (50°C, 75°C e 80°C).

Consideriamo dapprima il classico circuito equivalente che viene riproposto in Figura 4.20.

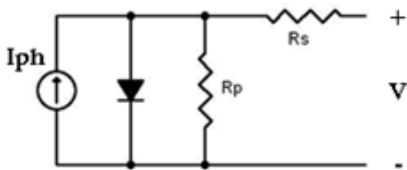


Figura 4.20 – Circuito equivalente di una cella solare.

La pendenza della caratteristica I-V in prossimità del circuito aperto è legata alla resistenza serie R_s (più precisamente è pari a $1/R_s$). In tale situazione, infatti, tutta la corrente fotogenerata scorre attraverso il diodo, cortocircuitando la resistenza R_p . L'impedenza d'uscita risulta quindi pari a $R_{oc} = R_s$. Quando la cella lavora vicino al cortocircuito invece, il diodo si può considerare un circuito aperto e la resistenza d'uscita vale $R_{sc} = R_p + R_s \approx R_p$. La pendenza della caratteristica I-V in prossimità del cortocircuito è perciò pari a $1/(R_p + R_s)$.

A partire da queste considerazioni è possibile determinare l'evoluzione di R_{sc} e R_{oc} , e quindi di R_s e R_p , durante lo stress. I dispositivi analizzati sono le celle 4B (75°C), 8B (80°C) e 6C (50°C).

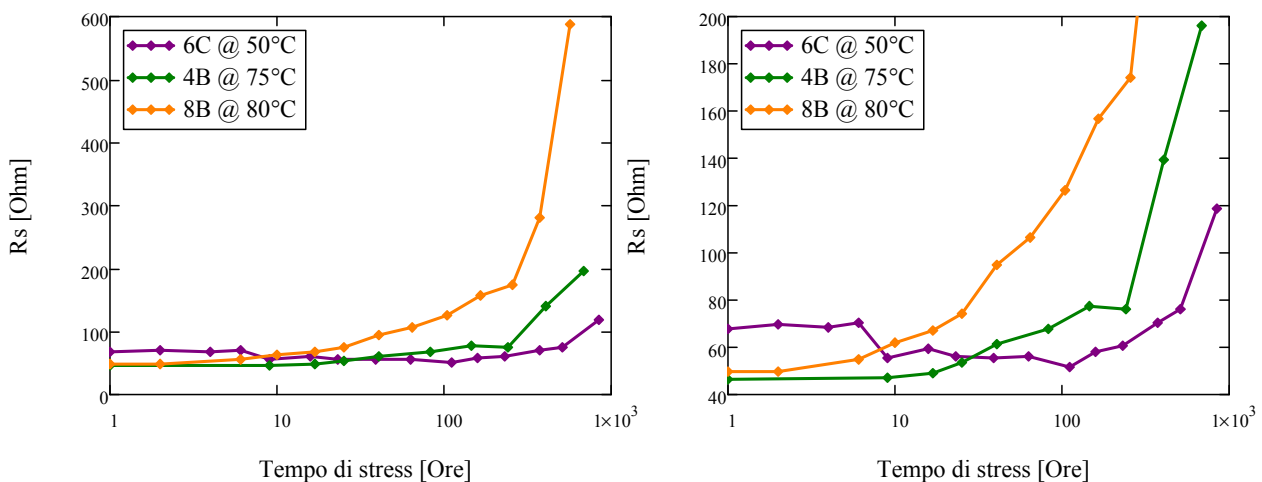


Figura 4.21 – Andamento della resistenza serie R_s e dettaglio relativo ai primi passi di stress.

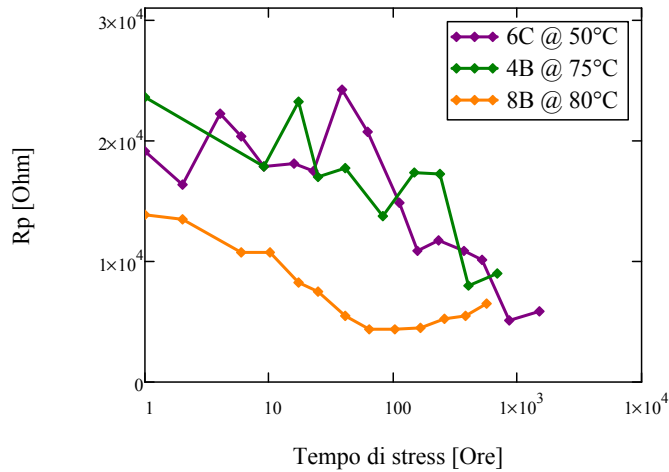


Figura 4.22 – Andamento della resistenza R_p durante gli stress termici.

Quanto riportato evidenzia come la temperatura vada ad influire negativamente sia sulla resistenza serie (riduzione della mobilità delle cariche e degradazione delle interfacce), che sulla resistenza parallelo (aumento della ricombinazione). L'aumento di R_s e la riduzione di R_p concorrono al degrado delle prestazioni della cella, modificandone la forma della caratteristica I-V e riducendo il FF e l'efficienza.

Dagli andamenti di R_s e R_p non è però possibile determinare in modo più dettagliato quali siano gli strati della cella responsabili di tale degrado. A questo scopo torna utile il modello introdotto specificatamente per le celle DSC, la cui impedenza è descritta dall'equazione:

$$Z_{tot} = \frac{R_t}{\left(1 + \frac{j\omega}{\omega_t}\right)^{\alpha_t}} + \frac{R_{el}}{1 + \frac{j\omega}{\omega_{el}}} + \frac{R_{ce}}{\left(1 + \frac{j\omega}{\omega_{ce}}\right)^{\alpha_{ce}}} + R_s$$

Eseguendo le medesime elaborazioni riportate nel paragrafo 3.3.1 è possibile individuare i parametri che caratterizzano l'impedenza e valutarne l'evoluzione.

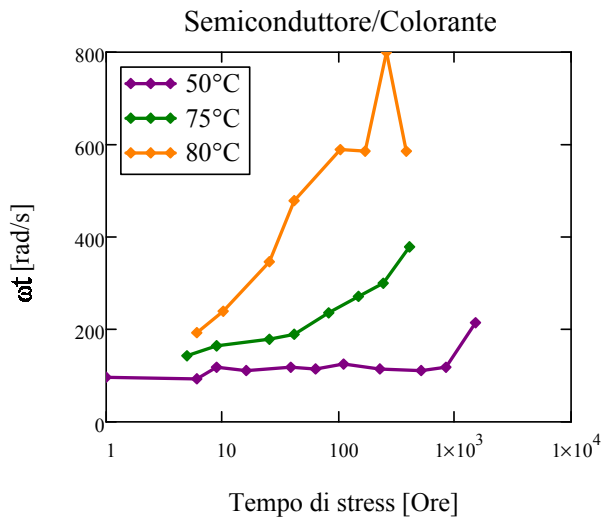
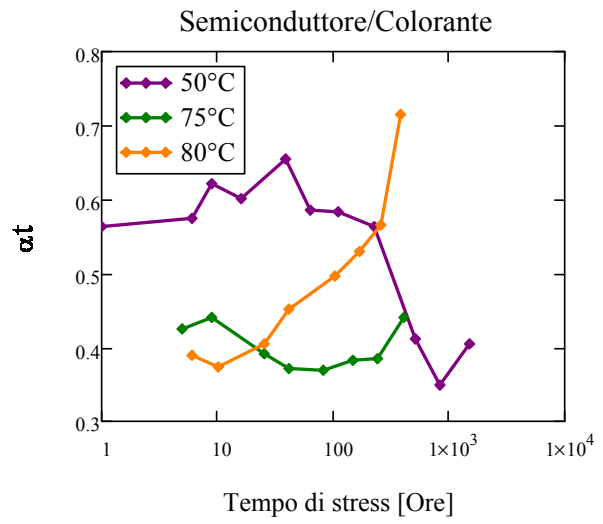
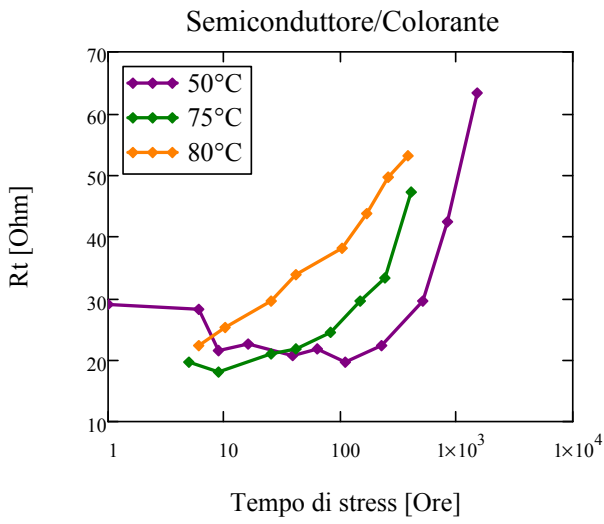


Figura 4.23 – Andamento di R_t , α_t e ω_t durante gli stress termici.

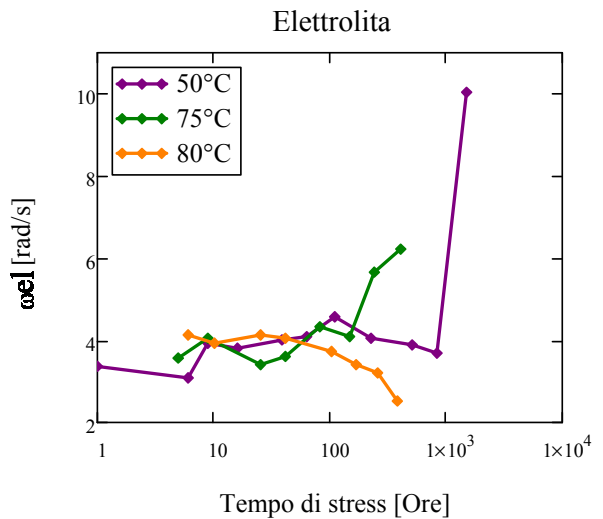
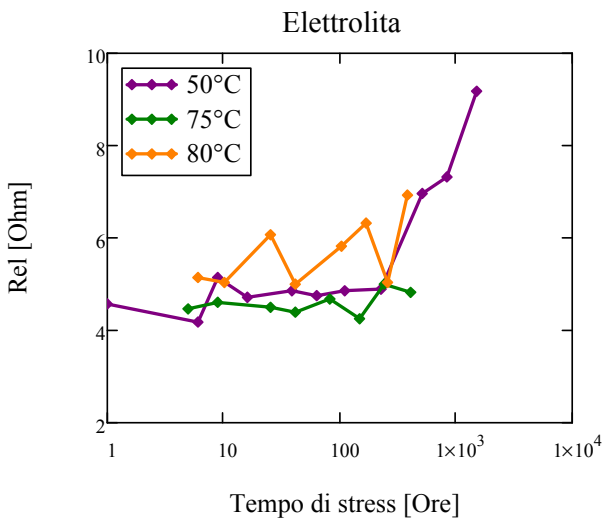


Figura 4.24 – Andamento di R_{el} e ω_{el} durante gli stress termici.

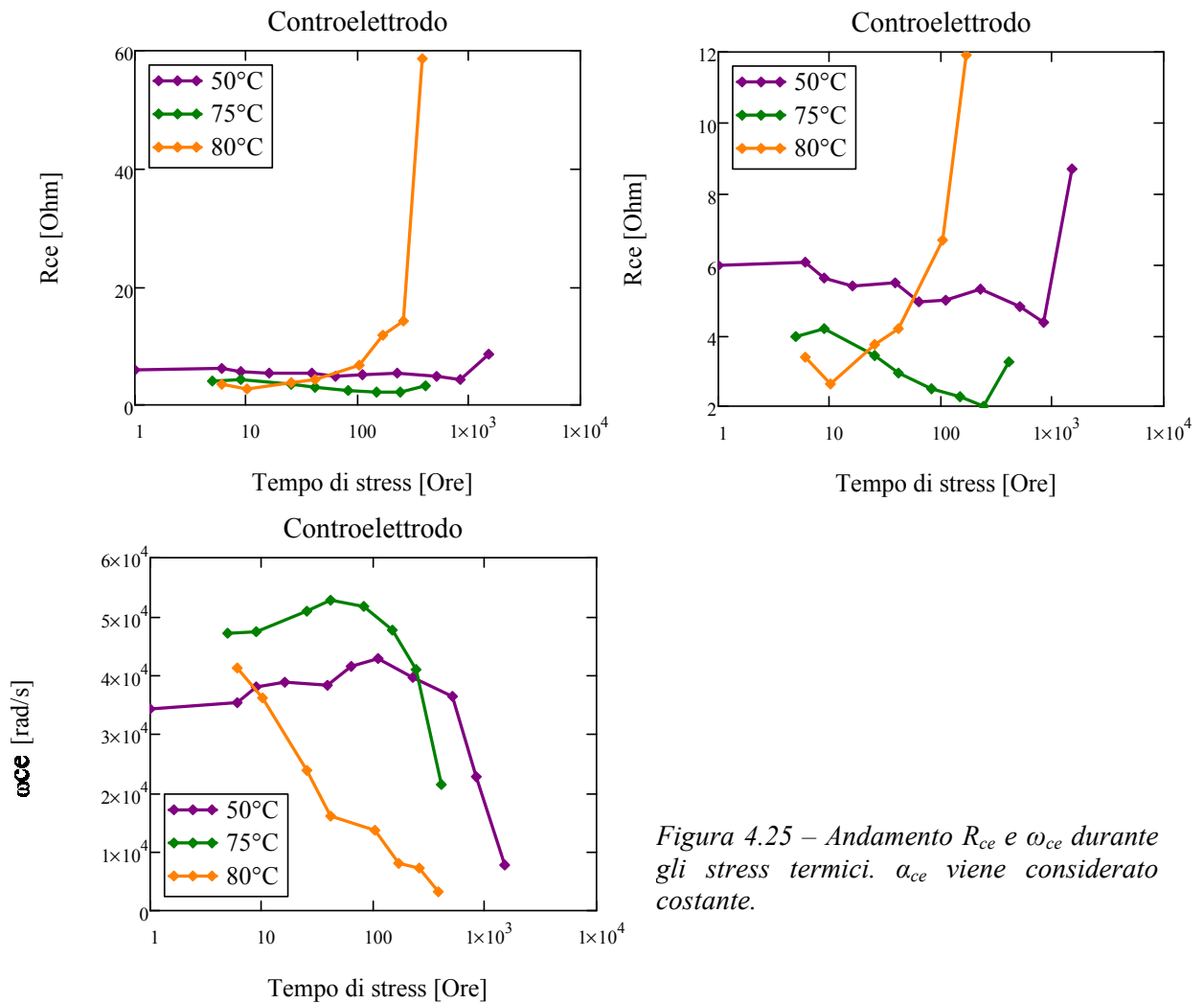


Figura 4.25 – Andamento R_{ce} e ω_{ce} durante gli stress termici. α_{ce} viene considerato costante.

Dalle caratteristiche EIS riportate nei paragrafi precedenti si è potuto notare come il lobo centrale, relativo all'interfaccia semiconduttore/colorante/elettrolita, subisca notevoli variazioni con l'aumentare delle ore di stress. Contrariamente, quelli legati a contro elettrodo/elettrolita ed elettrolita, sembrano non subire grossi cambiamenti. Tale osservazione può trovare conferma dall'analisi dell'andamento dei parametri dell'impedenza. Si osserva infatti che le variazioni più consistenti si hanno relativamente ad R_t , la quale aumenta progressivamente durante lo stress. R_{el} e R_{ce} , invece, subiscono solamente lievi cambiamenti (un deciso aumento di R_{el} si ha nella cella 6C a fine stress a causa della fuoriuscita dell'elettrolita). E' necessario precisare che il metodo di calcolo dei parametri utilizzato consente la determinazione corretta dei valori fintanto che i tre lobi rimangono distinti. Dalle misure EIS si è osservato che il tratto di caratteristica relativo all'interfaccia semiconduttore/colorante, con il passare delle ore, tende ad inglobare quello legato al

controelettrodo. Gli andamenti di R_{ce} e ω_{ce} si possono, pertanto, considerare attendibili fino a quando i due contributi rimangono separati. Per quanto riguarda la cella 8B, la cui R_{ce} mostra un aumento più marcato, il lobo centrale tende ad assorbire quello corrispondente al controelettrodo già dai primi passi di stress (Figura 4.18). Il valore di R_{ce} viene perciò fortemente influenzato da R_t .

Dalla Figura 4.23 si osserva inoltre che non vi è un andamento ben definito di α_t : le tre curve mostrano un'evoluzione differente con valori compresi tra 0.35 e 0.7.

Un'altra considerazione che è possibile fare, riguarda le variazioni introdotte al modello dell'impedenza equivalente di una cella DSC. Si è visto infatti che l'utilizzo del semplice modello a tre bipoli RC non consente una buona ricostruzione della curva $-Z''$ vs Z' . Per ottenere un andamento più vicino a quello sperimentale è necessario considerare dei nuovi parametri di fit.

Si vuole ora stabilire se la complicazione introdotta nel circuito equivalente sia necessaria a valutare l'evoluzione, in termini di variazione relativa, dei parametri che caratterizzano l'impedenza. Dato che l'aumento più consistente avviene al lobo centrale, si prenderanno in considerazione solamente R_t e ω_t .

In Figura 4.26 vengono confrontati, per le tre temperature esaminate, i valori di R_t e ω_t determinati con i due modelli sopra citati. Si ricorda che nel caso più semplice $R_t=2 \cdot \max(-Z'')$ e $\omega_t=\omega_{\max(-Z'')}$; mentre il calcolo dei parametri con il modello più accurato avviene mediante il fitting della curva sperimentale.

Da quanto riportato si può concludere che i due metodi consentono di ottenere sommariamente il medesimo andamento, ma esistono punti in cui le due curve differiscono notevolmente. Le differenze si possono facilmente spiegare ricordando che nel caso più semplice α_t è costante e di valore unitario mentre, utilizzando il modello più complesso, si è visto che tale parametro varia all'aumentare del tempo di stress. A parità di R_t si avranno perciò valori di picco del lobo centrale diversi, che dipendono dall'evoluzione di α_t .

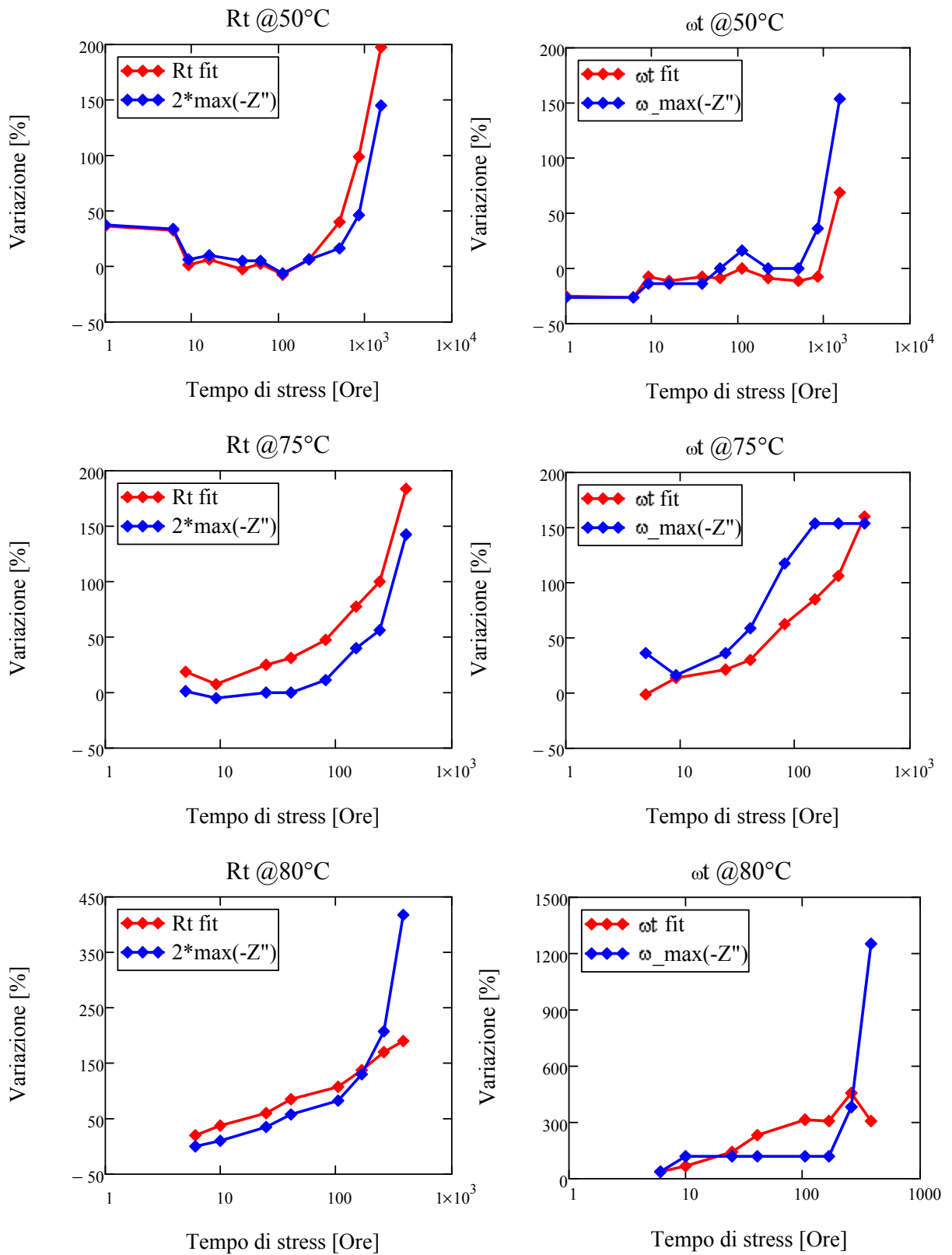


Figura 4.26 – Confronto tra R_t e ωt calcolati secondo i due modelli considerati per l'impedenza equivalente di una cella DSC.

CONCLUSIONI

L'attività svolta presso il laboratorio MOSLAB del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione della "Università degli Studi di Padova" ha avuto come obiettivi lo studio dell'affidabilità e stabilità termica di celle solari DSC e la valutazione, mediante l'analisi dello spettro di assorbimento e la caratterizzazione a diverse λ , della risposta dei dispositivi alle diverse componenti spettrali della luce solare.

Per quanto riguarda gli stress termici, sono stati confermati gli andamenti già osservati prima dello svolgimento del presente lavoro. All'aumentare delle ore di stress V_{oc} , I_{sc} ed efficienza decrescono con maggiore rapidità alle alte temperature. A basse temperature (50°C e 60°C) la tensione di circuito aperto e la corrente di cortocircuito sono caratterizzate da un leggero miglioramento nei primi passi di misura, che porta ad un aumento dell'efficienza della cella. L'iniziale incremento delle prestazioni può essere imputato ad un annealing termico, che provoca il riarrangiamento di alcuni legami pendenti o deformati tra semiconduttore e colorante. Questo processo, indotto dal riscaldamento, porta ad un miglioramento dell'efficienza di fotogenerazione del colorante.

La tensione di circuito aperto, inoltre, tende a recuperare negli ultimi passi di stress (andamento non riscontrato nello stress a 50°C). In questo caso tale aumento non implica un miglioramento delle prestazioni della cella in quanto la corrente di cortocircuito è caratterizzata da un forte degrado (con un'evoluzione che tende a diventare esponenziale decrescente).

Dall'analisi delle caratteristiche EIS e dall'andamento dei parametri estrapolati secondo il modello circuitale equivalente, si osserva un degrado molto marcato del lobo centrale, la cui velocità di allargamento accresce all'aumentare della temperatura. L'elevata temperatura va perciò ad incidere primariamente sull'interfaccia ossido semiconduttore/colorante/elettrolita, portando alla rottura dei legami all'interno delle molecole di colorante e/o favorendo la comparsa di nuove specie in seguito alla reazione tra dye ed elettrolita. Data la natura inorganica del semiconduttore si può immaginare che esso non venga degradato alle temperature in questione. La parte di caratteristica legata all'elettrolita non subisce variazioni evidenti fintanto che non sorgano complicanze legate all'incapsulamento e al contenimento del liquido all'interno del dispositivo. Il lobo relativo al controlettrodo, infine, sembra mantenere la medesima forma e dimensione per tutto il tempo dello stress (fino a quando non viene mascherato dal lobo centrale).

L'analisi dello spettro di assorbimento della cella evidenzia che la regione attiva assorbe efficacemente nell'intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 350nm e 650nm (vicino ultravioletto - rosso). In tale intervallo il vetrino anteposto all'area attiva gioca un ruolo importante in quanto non è caratterizzato da un coefficiente di trasmissione unitario: non tutta la potenza che incide sulla superficie della cella raggiunge la regione attiva, ma una parte di essa viene dissipata nel vetro. Il coefficiente di trasmissione del vetrino, inoltre, non è costante nel range di lunghezze d'onda d'interesse, ma tende ad aumentare nella parte bassa dello spettro.

Una volta determinato lo spettro di assorbimento si è proceduto con la caratterizzazione dei dispositivi a diverse lunghezze d'onda e potenze ottiche. Sebbene il coefficiente di assorbimento della regione attiva aumenti al diminuire di λ e sia pressoché costante e di valore unitario per lunghezze d'onda inferiori a 540nm circa (verde), le correnti di cortocircuito non sono ordinate, secondo valori crescenti, dal rosso al viola. Riportando l'evoluzione di I_{sc} in funzione del numero di fotoni trasmessi dal vetrino, si osserva un andamento a campana al diminuire di λ . In particolare, a parità del numero di fotoni trasmessi, la corrente di cortocircuito presenta un massimo nel verde. L'incremento dell'energia associata ai fotoni porta ad un iniziale aumento di I_{sc} (passando dal rosso al verde), dovuto ad un più efficiente assorbimento della radiazione nel colorante. Diminuendo ulteriormente λ parte della radiazione viene assorbita dal TiO_2 . La mancata neutralizzazione immediata delle lacune, che si formano in seguito all'eccitazione, favorisce la ricombinazione con conseguente limitazione della corrente.

Studi futuri riguarderanno stress ottici realizzati con led di potenza a varie lunghezze d'onda e led BigBee, con il quale è possibile raggiungere potenze ottiche superiori a quelle disponibili con il simulatore solare. L'obiettivo di tali prove è quello di valutare la differente degradazione alle varie lunghezze d'onda e stabilire se l'utilizzo di led monocromatici (e non) per la conduzione degli stress, consente di ottenere le medesime informazioni conseguite utilizzando il simulatore.

APPENDICE A

Caratterizzazione iniziale delle celle appartenenti al IV Set e confronto con le misure di Roma

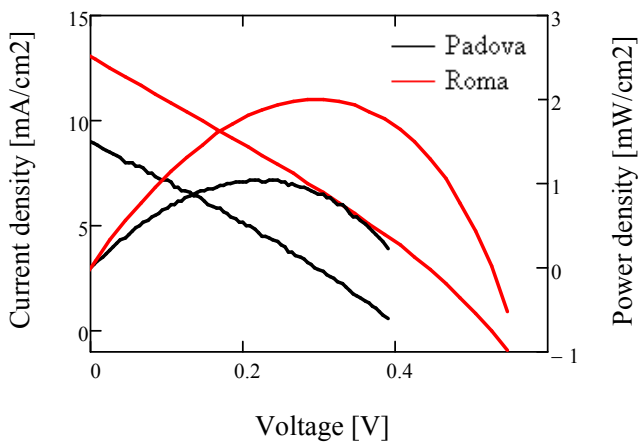
Nelle prossime pagine verranno riportati tutti i parametri elettrici e le caratteristiche J-V, Pout-V ed EIS dei dispositivi appartenenti al IV Set. Tali risultati vengono proposti a confronto con le misure effettuate a Roma prima della spedizione. Le misure inviateci, riferite a tre caratterizzazioni per ogni dispositivo e realizzate a distanza di qualche giorno l'una dall'altra, denotano un autonomo e progressivo deterioramento dei parametri delle celle. Le differenze esistenti tra i valori dei parametri misurati a Roma e a Padova sono confrontabili con il degrado spontaneo presentato dai dispositivi.

Dai risultati ottenuti è evidente che le celle non presentano buone prestazioni, esibendo caratteristiche J-V ed EIS completamente diverse anche all'interno dello stesso vetrino. Molti dispositivi risultano non funzionanti o con caratteristiche J-V che denotano una considerevole resistenza serie (di tali dispositivi Roma non fornisce alcuna misura). Dalle curve EIS si osserva un accentuato lobo relativo al controelettrodo che, in alcuni casi, raggiunge le dimensioni del lobo centrale. Nella maggior parte delle celle la gobba legata all'elettrolita non è visibile, probabilmente nascosta da quella relativa all'interfaccia semiconduttore/colorante.

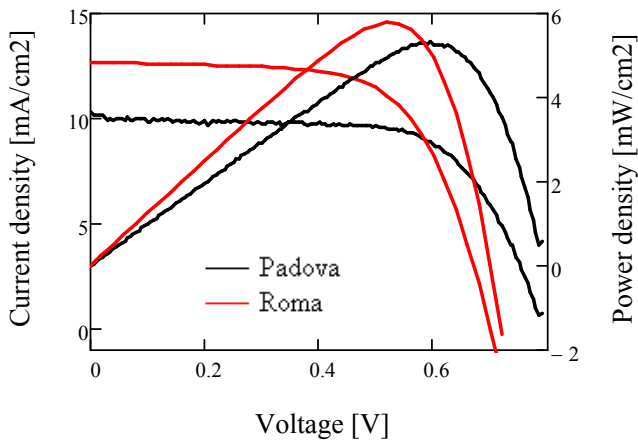
Al termine dell'Appendice A vengono riportate delle tabelle riassuntive dei parametri elettrici di ciascuna cella. In tali tabelle il calcolo della media e della deviazione standard di tutte le grandezze esclude le celle A14_a, A14_b, A18_c, A24_a, B06_b, B11_c (indicate con x) di cui non sono giunte informazioni da Roma.

Parametri vetrino A10 (misurati a PD il 14/07/2011)

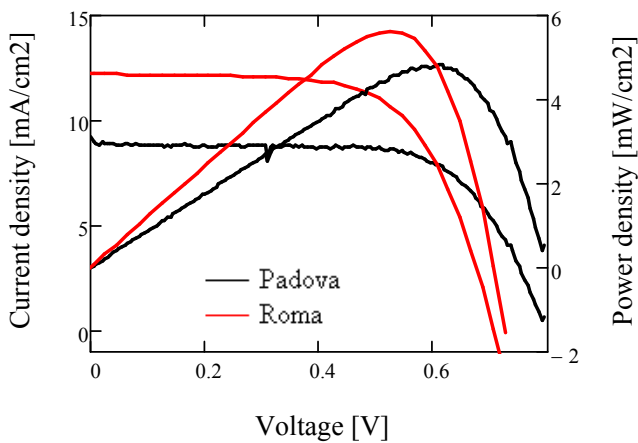
Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm²]	Eff [%]	FF [%]
10A	0.405	9.00	1.02	28.06
10B	0.805	9.07	5.33	73.17
10C	0.808	8.23	4.88	73.39
Media	0.673	8.77	3.74	58.21
Dev st	0.189	0.38	1.93	21.32



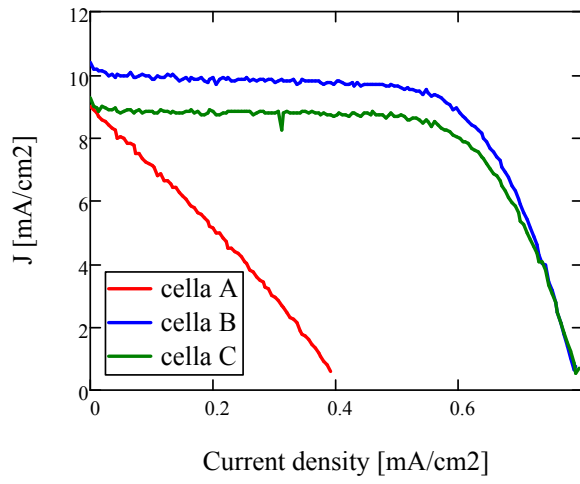
Cella A10A



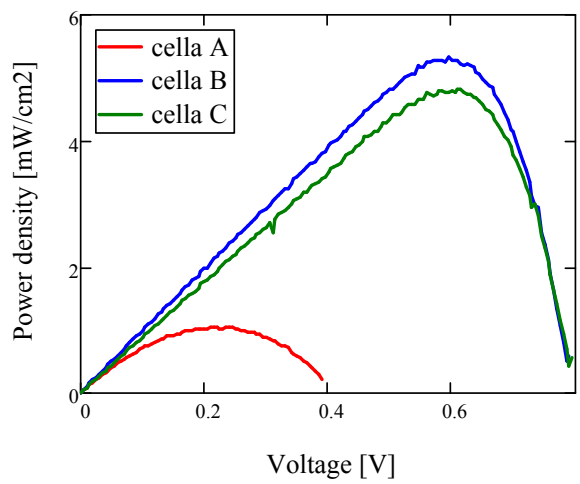
Cella A10B



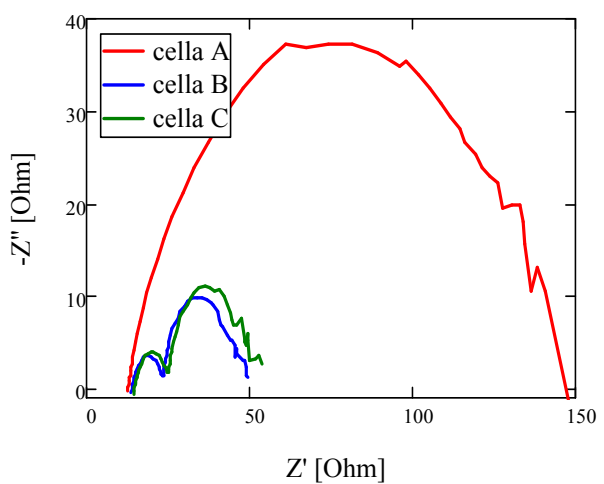
Cella A10C



J-V vetrino A10



Pout-V vetrino A10



EIS vetrino A10

Parametri vetrino A14 (misurati a PD il 13/07/2011)

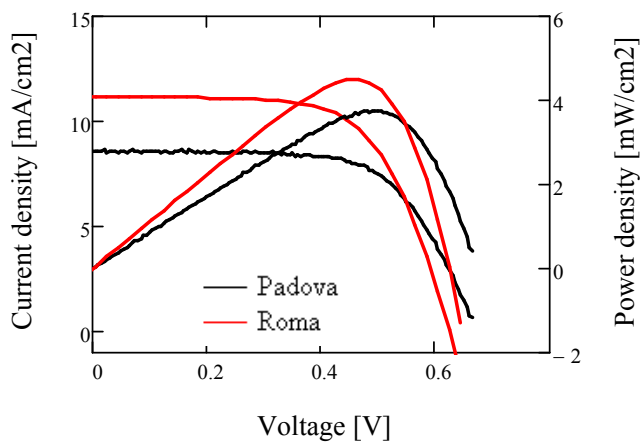
Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm²]	Eff [%]	FF [%]
14A	0.055	6.93	0.10	25.09
14B	0.352	8.24	0.87	30.16
14C	0.679	8.36	3.76	66.26
Media	0.362	7.84	1.56	40.50
Dev st	0.255	0.65	1.18	18.33

Misure non pervenute da Roma

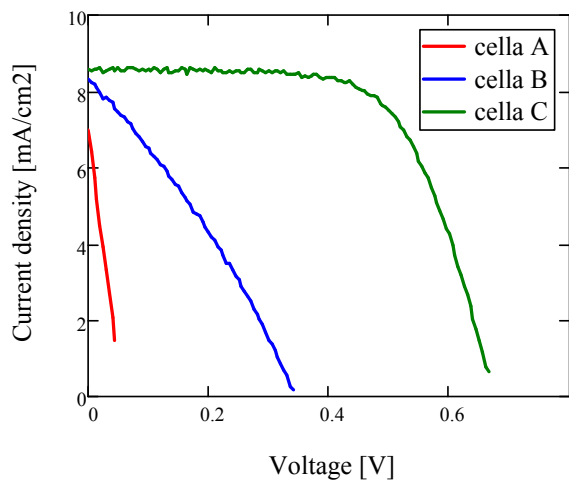
Cella A14A

Misure non pervenute da Roma

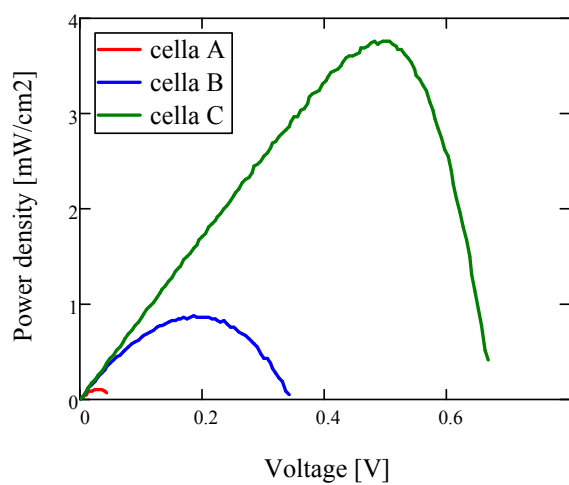
Cella A14B



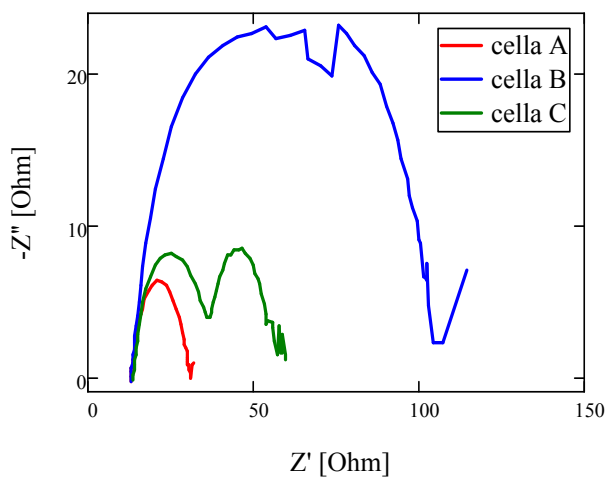
Cella A14C



J-V vetrino A14



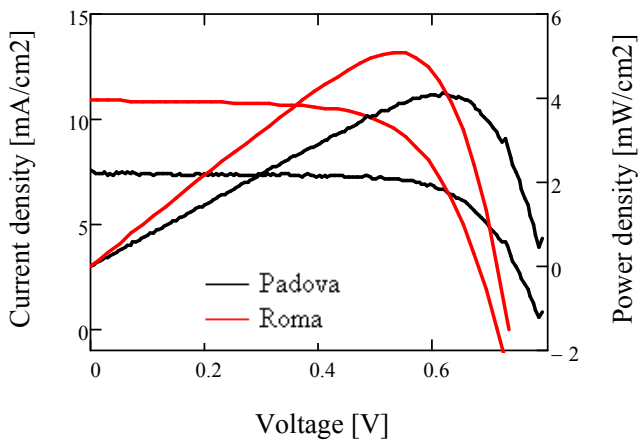
Pout-V vetrino A14



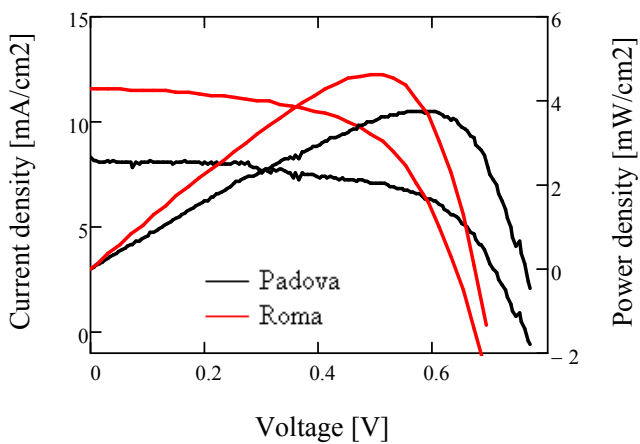
EIS vetrino A14

Parametri vetrino A18 (misurati a PD il 13/07/2011)

Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm²]	Eff [%]	FF [%]
18A	0.805	7.06	4.12	72.58
18B	0.783	7.76	4.35	71.63
18C	0.530	6.95	1.17	31.80
Media	0.706	7.26	3.21	58.67
Dev st	0.125	0.34	1.45	19.00



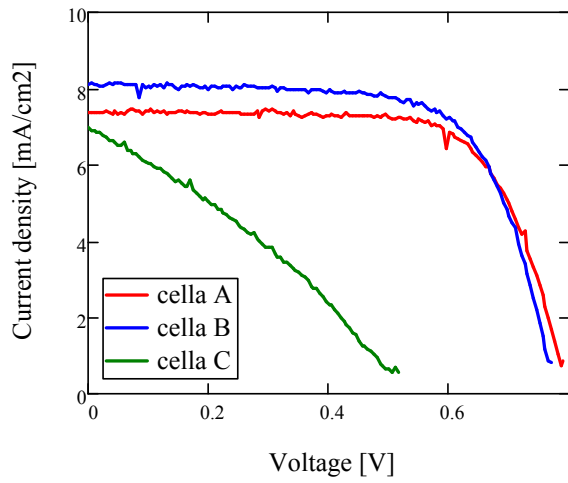
Cella A18A



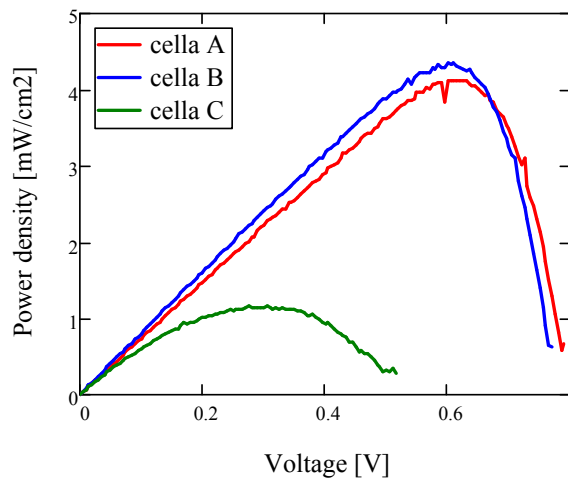
Cella A18B

Misure non pervenute da Roma

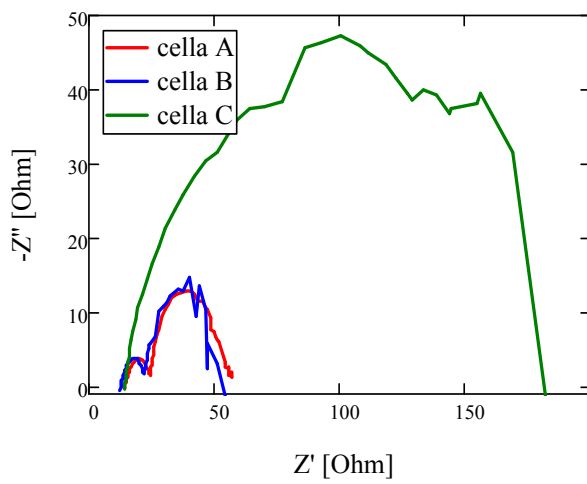
Cella A18C



J-V vetrino A18



Pout-V vetrino A18



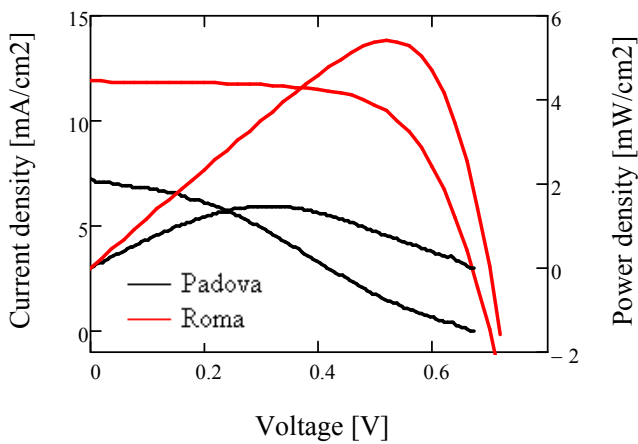
EIS vetrino A18

Parametri vetrino A24 (misurati a PD il 13/07/2011)

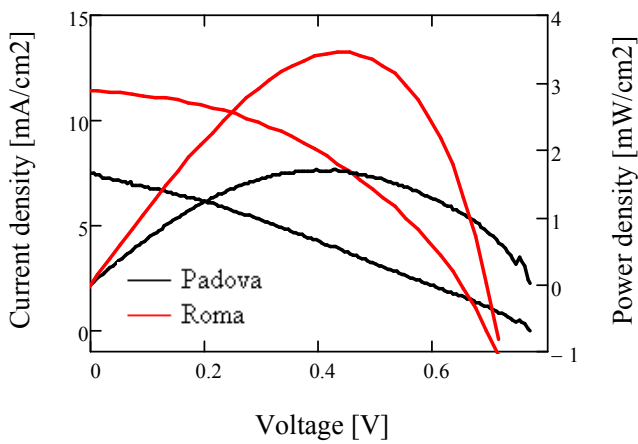
Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm²]	Eff [%]	FF [%]
24A	0.758	7.78	1.79	30.32
24B	0.680	6.84	1.52	32.65
24C	0.780	7.00	1.90	34.75
Media	0.739	7.21	1.73	32.72
Dev st	0.043	0.41	0.16	1.81

Misure non pervenute da Roma

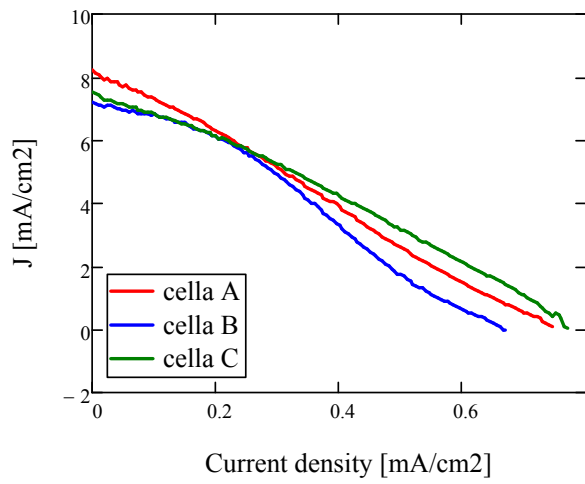
Cella A24A



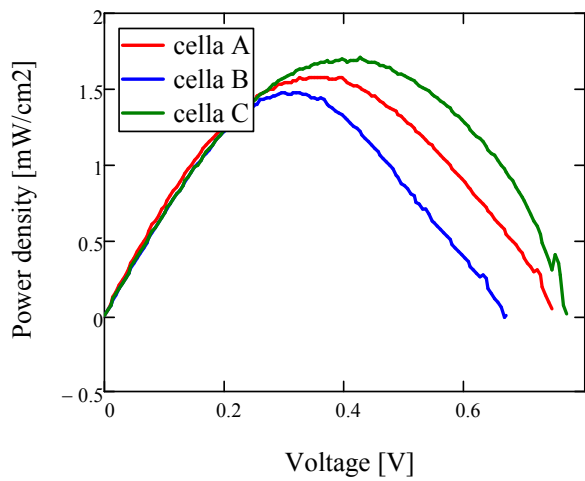
Cella A24B



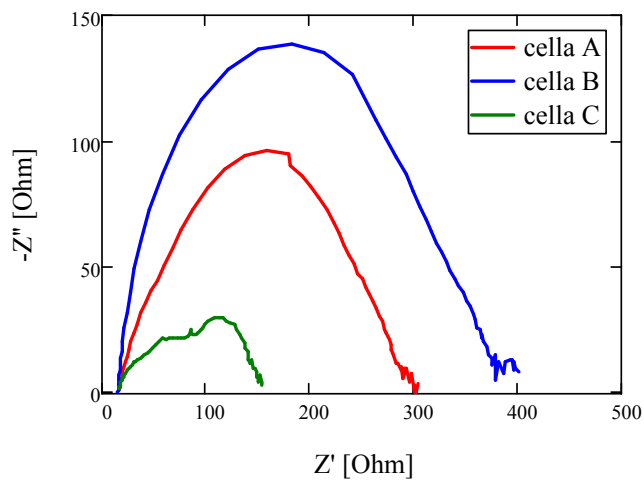
Cella A24C



J-V vetrino A24



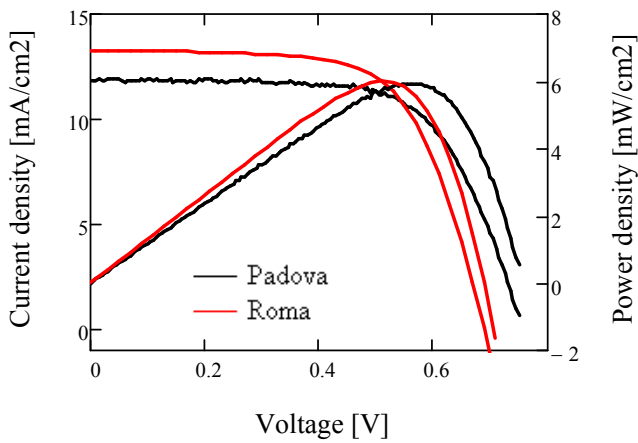
Pout-V vetrino A24



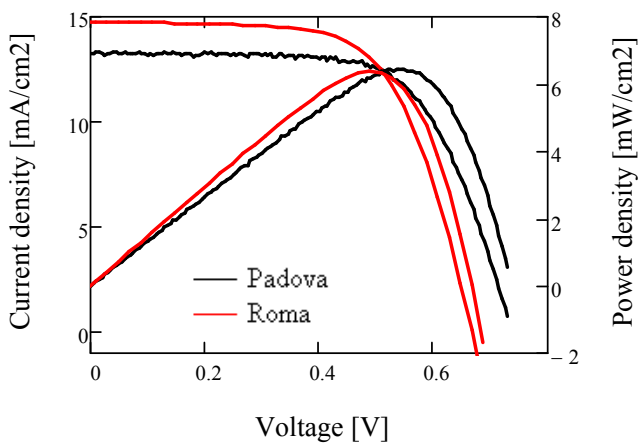
EIS vetrino A24

Parametri vetrino A25 (misurati a PD il 14/07/2011)

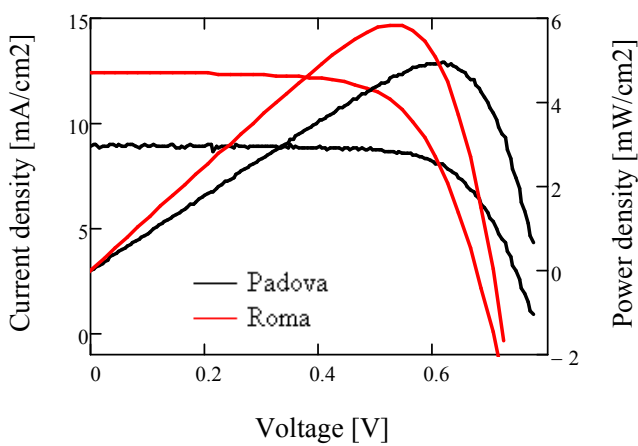
Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
25A	0.689	11.59	5.93	67.23
25B	0.742	12.92	6.45	67.28
25C	0.789	8.69	4.95	72.16
Media	0.764	11.06	5.77	68.89
Dev st	0.019	1.76	0.62	2.31



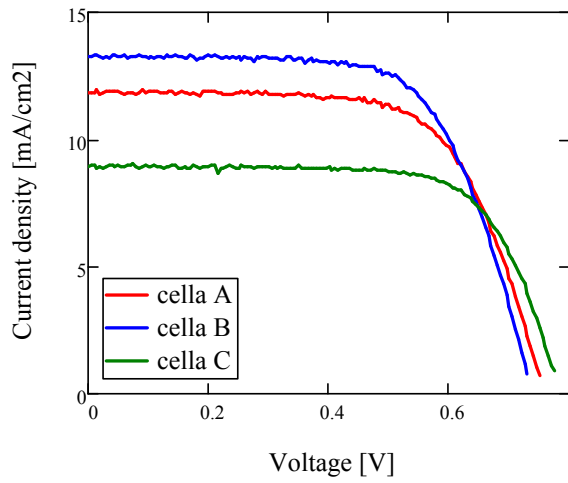
Cella A25A



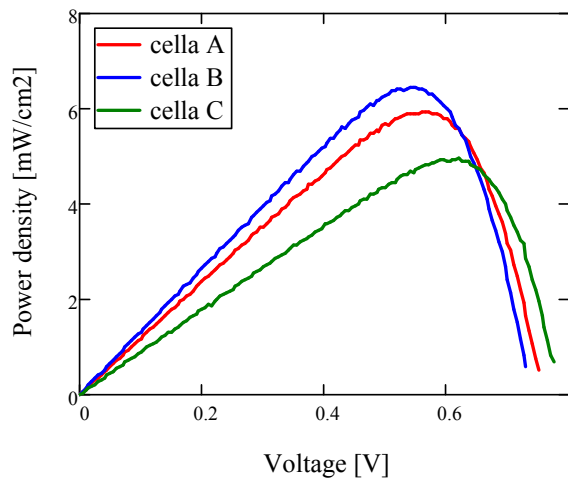
Cella A25B



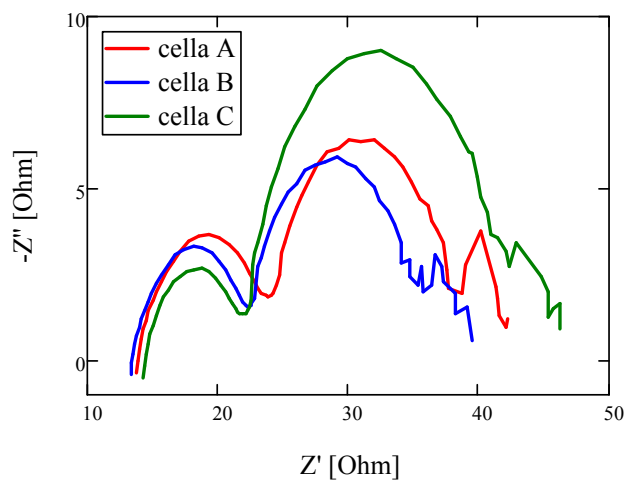
Cella A25C



J-V vetrino A25



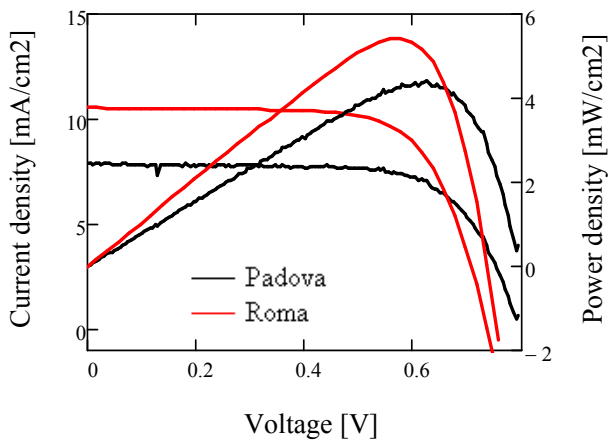
Pout-V vetrino A25



EIS vetrino A25

Parametri vetrino B06 (misurati a PD il 13/07/2011)

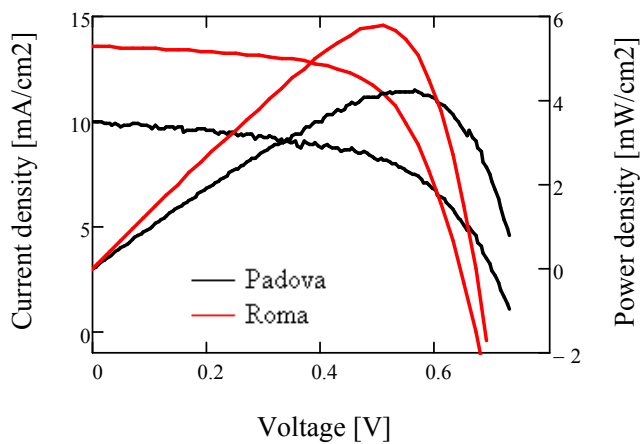
Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
6A	0.806	7.30	4.40	74.81
6B	0.051	6.82	0.09	24.98
6C	0.744	9.70	4.25	58.93
Media	0.534	7.94	2.91	52.91
Dev st	0.342	1.26	2.00	20.78



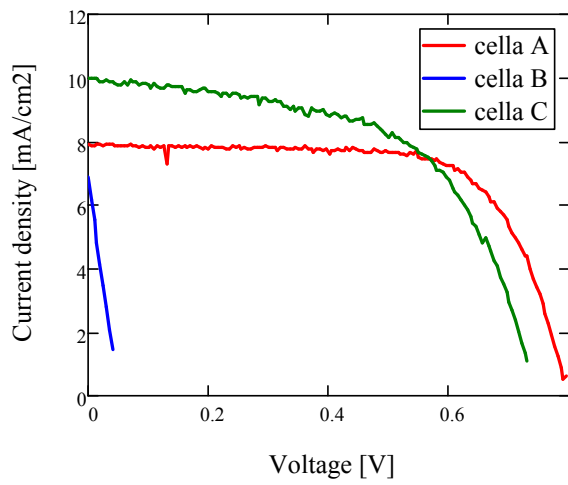
Cella B06A

Misure non pervenute da Roma

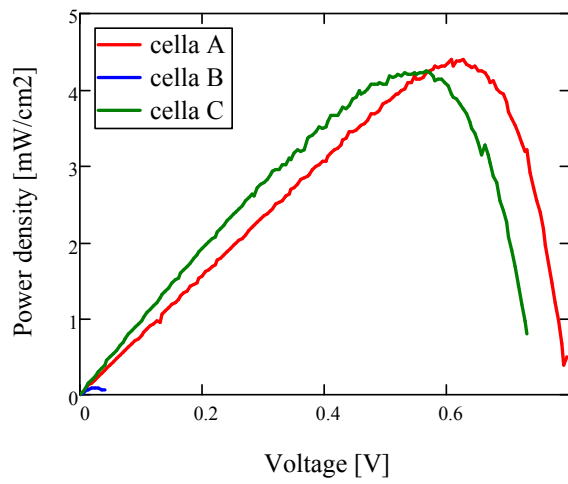
Cella B06B



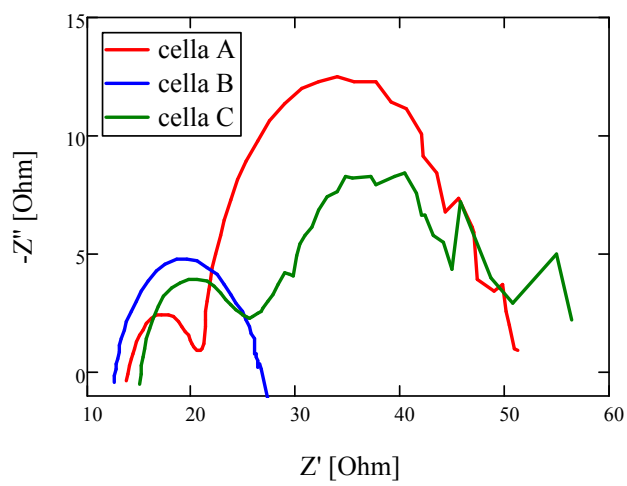
Cella B06C



J-V vetrino B06



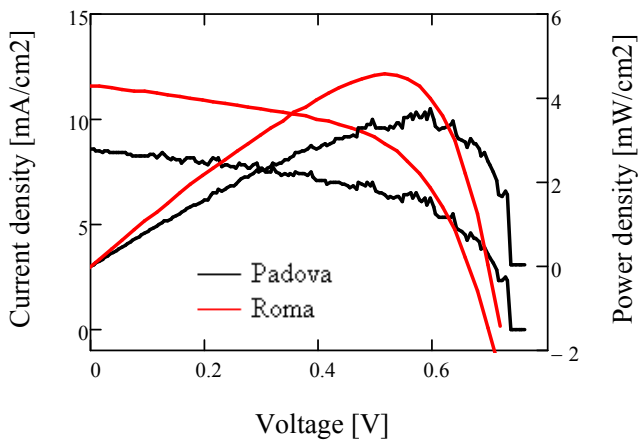
Pout-V vetrino B06



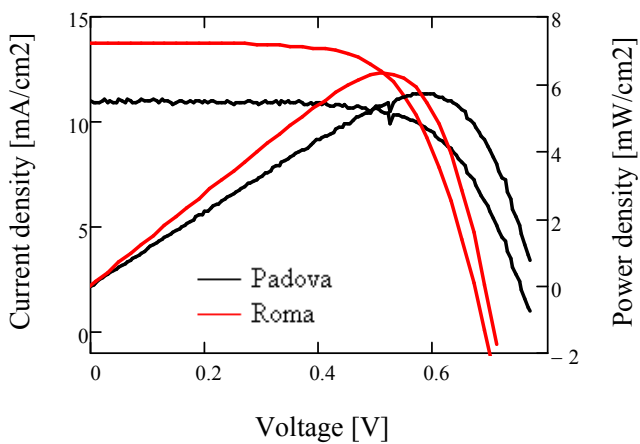
EIS vetrino B06

Parametri vetrino B11 (misurati a PD il 14/07/2011)

Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm²]	Eff [%]	FF [%]
11A	0.771	8.42	3.73	57.47
11B	0.784	10.50	5.71	69.30
11C	0.043	4.49	0.05	25.06
Media	0.533	7.80	3.16	50.61
Dev st	0.346	2.49	2.35	18.70



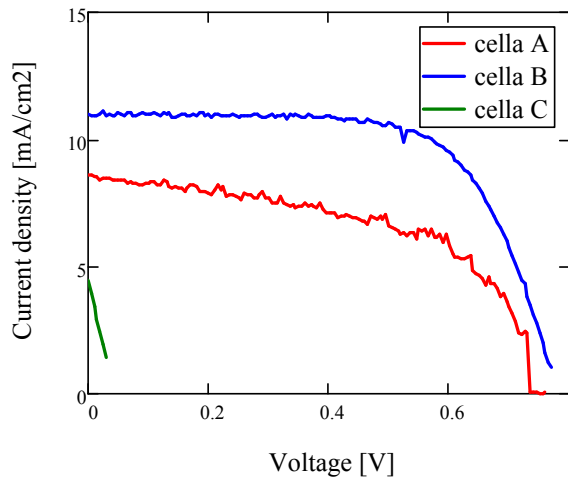
Cella B11A



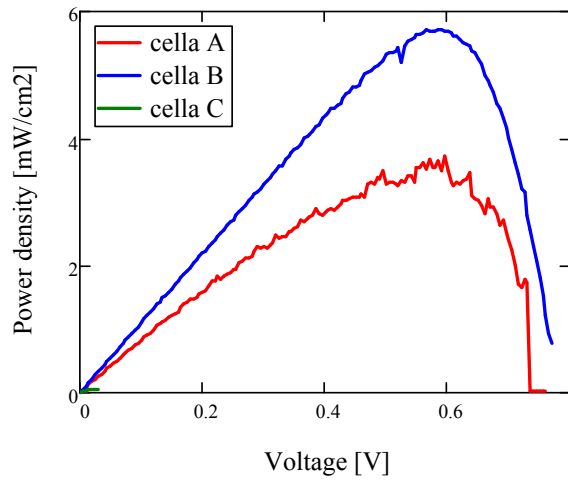
Cella B11B

Misure non pervenute da Roma

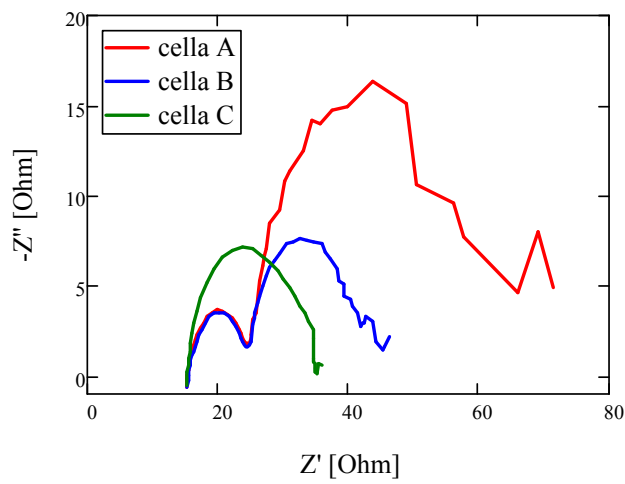
Cella B11C



J-V vetrino B11



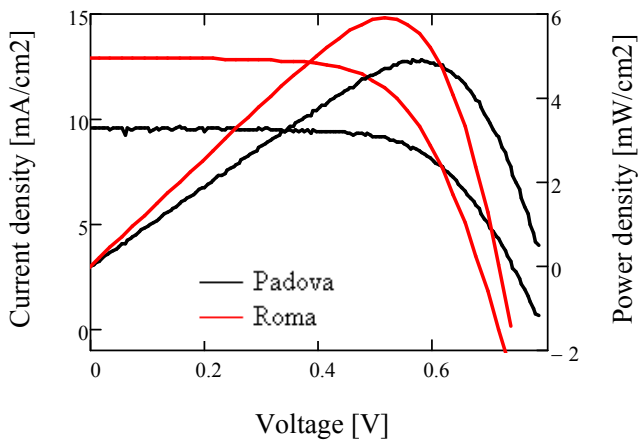
Pout-V vetrino B11



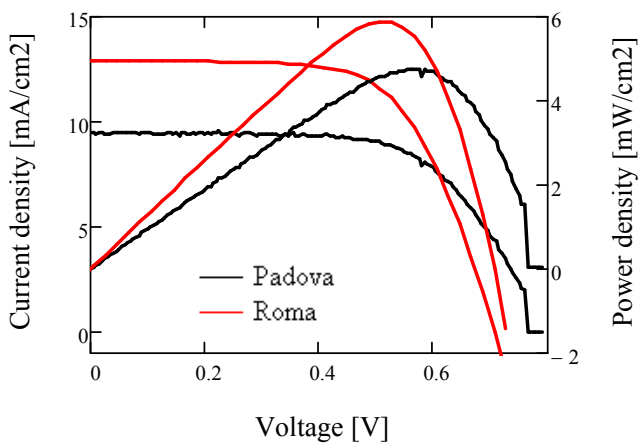
EIS vetrino B11

Parametri vetrino B16 (misurati a PD il 13/07/2011)

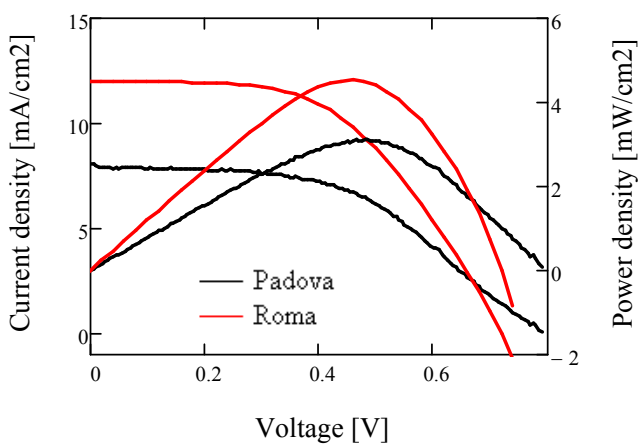
Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm²]	Eff [%]	FF [%]
16A	0.798	9.18	4.91	67.00
16B	0.801	9.13	4.77	65.15
16C	0.803	7.59	3.16	51.94
Media	0.801	8.63	4.28	61.36
Dev st	0.002	0.74	0.79	6.71



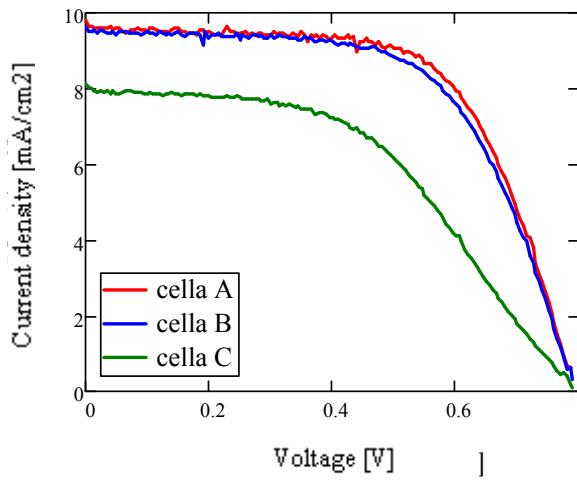
Cella B16A



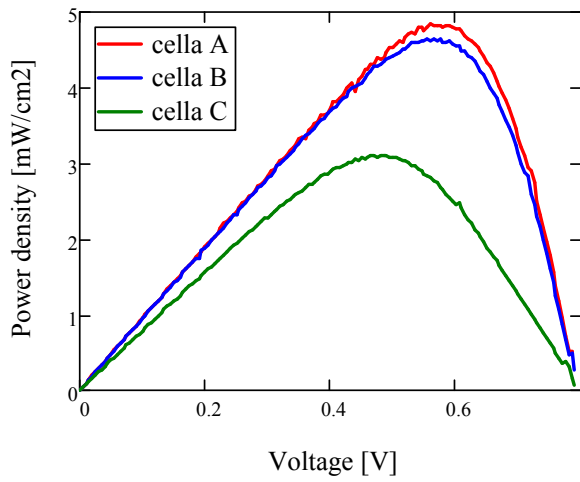
Cella B16B



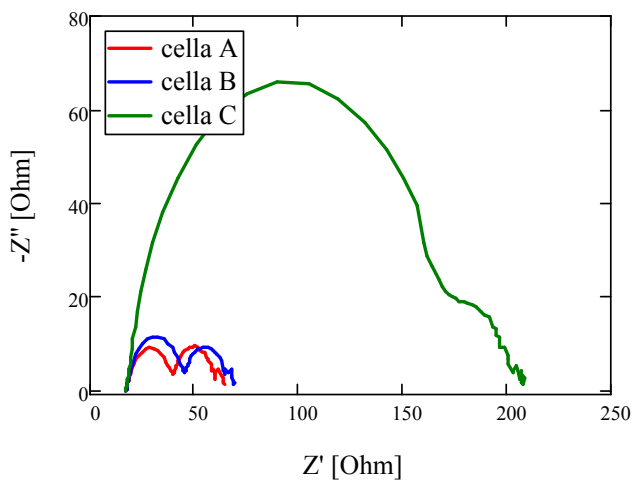
Cella B16C



J-V vetrino B16



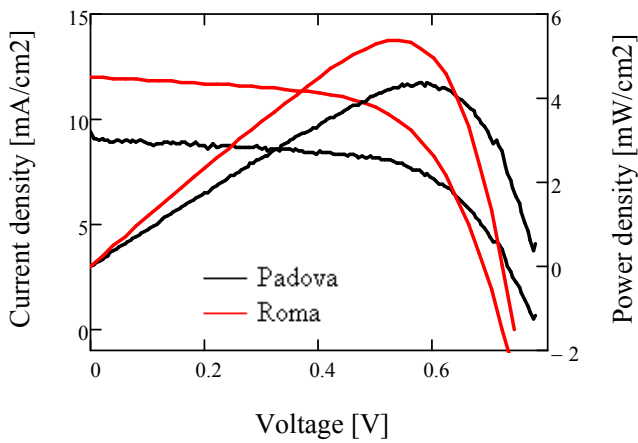
Pout-V vetrino B16



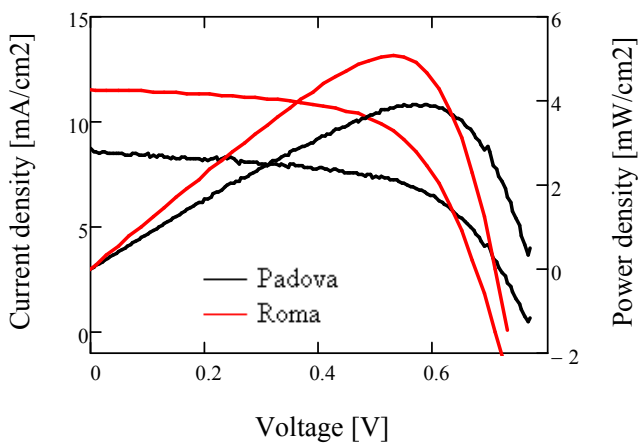
EIS vetrino B16

Parametri vetrino B18 (misurati a PD il 14/07/2011)

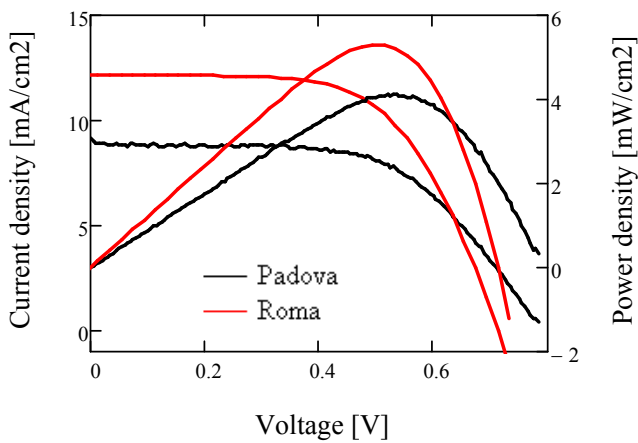
Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm²]	Eff [%]	FF [%]
18A	0.792	8.56	4.38	64.64
18B	0.782	8.17	3.96	61.92
18C	0.797	8.20	4.21	64.39
Media	0.790	8.31	4.18	36.65
Dev st	0.006	0.17	0.17	1.23



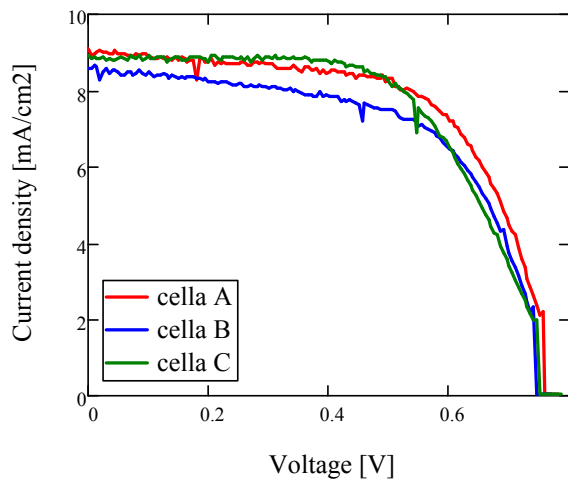
Cella B18A



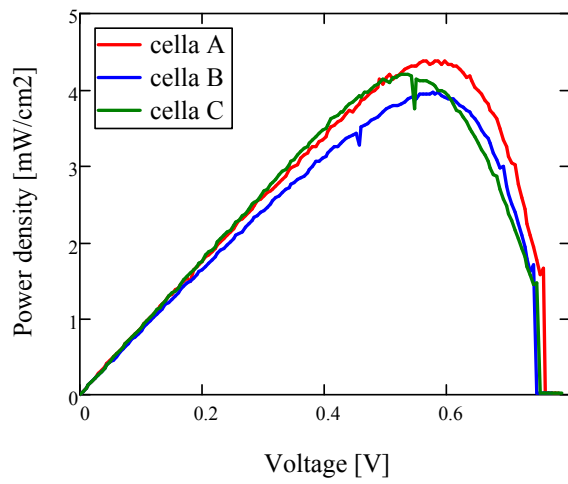
Cella B18B



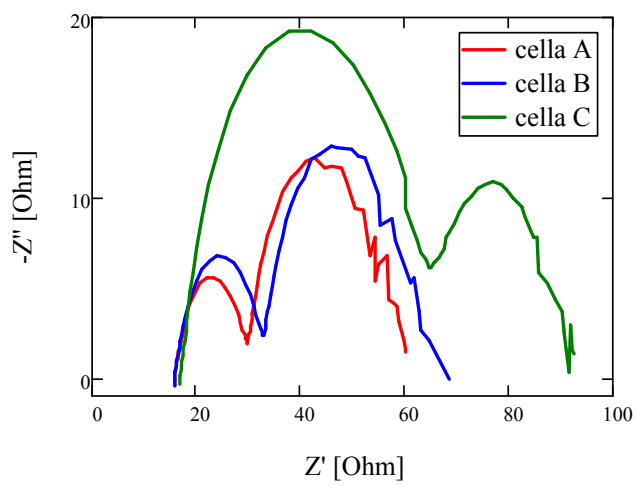
Cella B18C



J-V vetrino B18



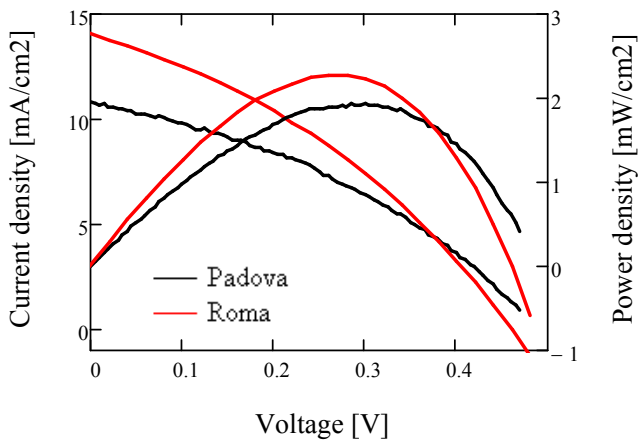
Pout-V vetrino B18



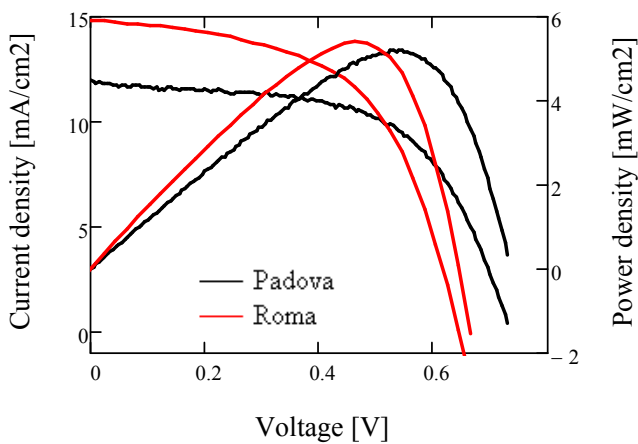
EIS vetrino B18

Parametri vetrino B21 (misurati a PD il 14/07/2011)

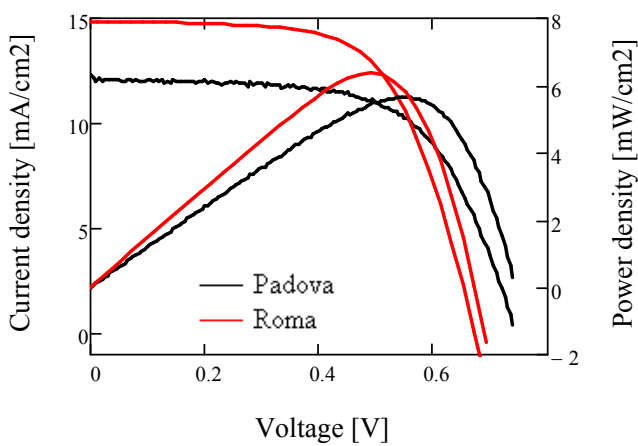
Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
21A	0.483	10.69	1.88	36.49
21B	0.741	11.41	5.27	62.26
21C	0.751	11.58	5.80	66.68
Media	0.658	11.23	4.32	55.14
Dev st	0.124	0.39	1.73	13.31



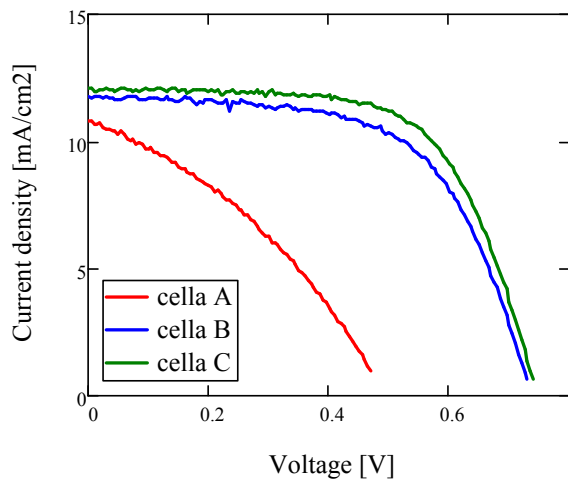
Cella B21A



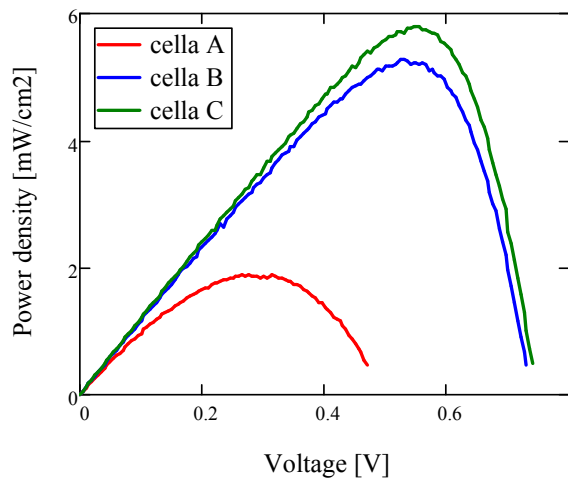
Cella B21B



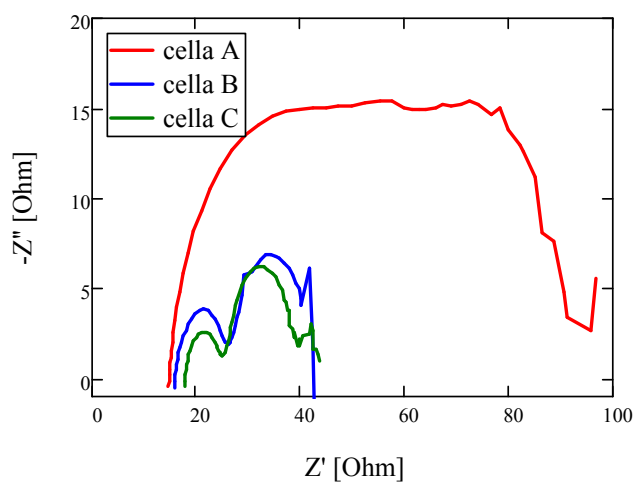
Cella B21C



J-V vetrino B21



Pout-V vetrino B21



EIS vetrino B21

Tablelle dei parametri elettrici

Di seguito vengono riportate delle tabelle riassuntive dei parametri delle celle e le rispettive variazioni rispetto ai valori misurati a Roma.

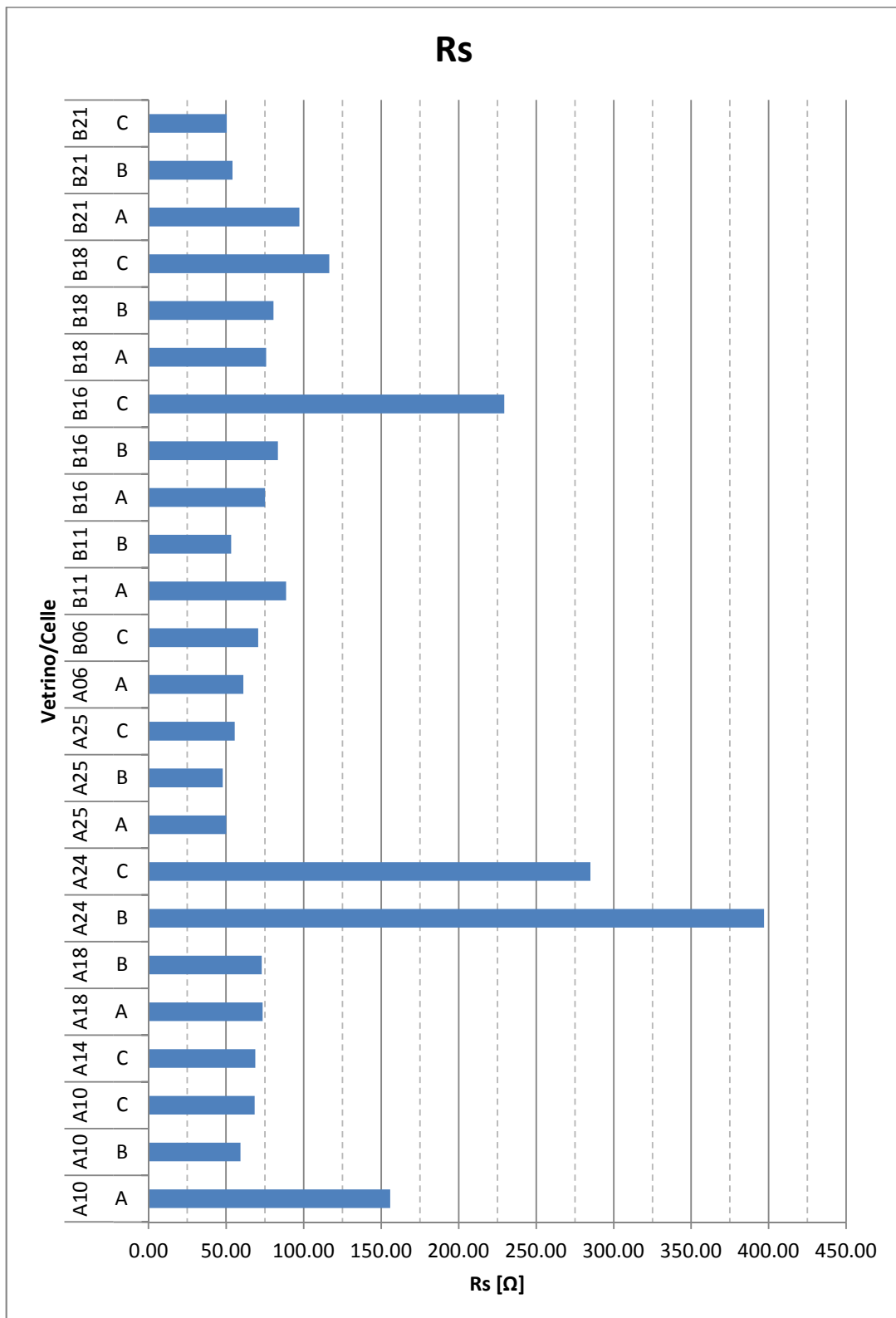
Vetrino	Cella	Voc			Jsc PD [mA/cm ²]	Jc Roma [mA/cm ²]	Delta [%]
		Voc PD [V]	Roma [mV]	Delta [%]			
A10	A	0.405	0.526	-23.0	9.00	13.01	-30.8
A10	B	0.805	0.699	15.2	9.07	12.66	-28.4
A10	C	0.808	0.706	14.4	8.23	12.23	-32.7
A14	A	0.055	x	x	6.93	x	x
A14	B	0.352	x	x	8.24	x	x
A14	C	0.679	0.625	8.6	8.36	11.17	-25.2
A18	A	0.805	0.711	13.2	7.06	10.89	-35.2
A18	B	0.783	0.671	16.7	7.76	11.58	-33.0
A18	C	0.530	x	x	6.95	x	x
A24	A	0.758	x	x	7.78	x	x
A24	B	0.680	0.698	-2.6	6.84	11.87	-42.4
A24	C	0.780	0.693	12.6	7.00	11.29	-38.0
A25	A	0.761	0.689	10.4	11.59	13.25	-12.6
A25	B	0.742	0.668	11.1	12.92	14.73	-12.3
A25	C	0.789	0.704	12.1	8.69	12.43	-30.1
A06	A	0.806	0.739	9.1	7.30	10.55	-30.8
B06	B	0.051	x	x	6.82	x	x
B06	C	0.744	0.670	11.0	9.70	13.59	-28.6
B11	A	0.771	0.696	10.8	8.42	11.61	-27.5
B11	B	0.784	0.690	13.6	10.50	13.77	-23.7
B11	C	0.043	x	x	4.49	x	x
B16	A	0.798	0.715	11.6	9.18	12.91	-28.9
B16	B	0.801	0.706	13.5	9.13	12.89	-29.2
B16	C	0.803	0.719	11.7	7.59	11.97	-36.6
B18	A	0.792	0.721	9.8	8.56	12.00	-28.7
B18	B	0.782	0.709	10.3	8.17	11.55	-29.2
B18	C	0.797	0.714	11.7	8.20	12.13	-32.4
B21	A	0.483	0.461	4.8	10.69	14.07	-24.1
B21	B	0.741	0.644	15.1	11.41	14.83	-23.0
B21	C	0.751	0.672	11.8	11.58	14.86	-22.1
Media		0.745	0.677		9.0	12.6	
Dev st		0.098	0.061		1.6	1.2	

Vetrino	Cella	FF			Eff		
		FF PD [%]	Roma [%]	Delta [%]	Eff PD [%]	Roma [%]	Delta [%]
A10	A	28.06	29.32	-4.3	1.02	2.01	-49.1
A10	B	73.17	65.2	12.2	5.33	5.77	-7.7
A10	C	73.39	65.23	12.5	4.88	5.63	-13.3
A14	A	25.09	x	x	0.10	x	x
A14	B	30.16	x	x	0.87	x	x
A14	C	66.26	64.32	3.0	3.76	4.49	-16.3
A18	A	72.58	65.73	10.4	4.12	5.09	-19.0
A18	B	71.63	59.69	20.0	4.35	4.64	-6.2
A18	C	31.80	x	x	1.17	x	x
A24	A	30.32	x	x	1.79	x	x
A24	B	32.65	65.41	-50.1	1.52	5.42	-72.0
A24	C	34.75	44.03	-21.1	1.90	3.45	-44.9
A25	A	67.23	65.77	2.2	5.93	6.01	-1.3
A25	B	67.28	64.87	3.7	6.45	6.38	1.0
A25	C	72.16	66.7	8.2	4.95	5.84	-15.2
A06	A	74.81	69.7	7.3	4.40	5.42	-18.7
B06	B	24.98	x	x	0.09	x	x
B06	C	58.93	63.44	-7.1	4.25	5.78	-26.4
B11	A	57.47	56.49	1.7	3.73	4.56	-18.3
B11	B	69.30	66.62	4.0	5.71	6.33	-9.7
B11	C	25.06	x	x	0.05	x	x
B16	A	67.00	64.13	4.5	4.91	5.92	-17.1
B16	B	65.15	64.55	0.9	4.77	5.88	-19.0
B16	C	51.94	52.54	-1.1	3.16	4.52	-30.1
B18	A	64.64	62.15	4.0	4.38	5.37	-18.4
B18	B	61.92	61.92	0.0	3.96	5.07	-21.9
B18	C	64.39	61.16	5.3	4.21	5.30	-20.5
B21	A	36.49	35.08	4.0	1.88	2.28	-17.2
B21	B	62.26	56.61	10.0	5.27	5.41	-2.6
B21	C	66.68	63.94	4.3	5.80	6.38	-9.1
Media		60.84	59.78		4.19	5.12	
Dev st		13.53	9.89		1.39	1.13	

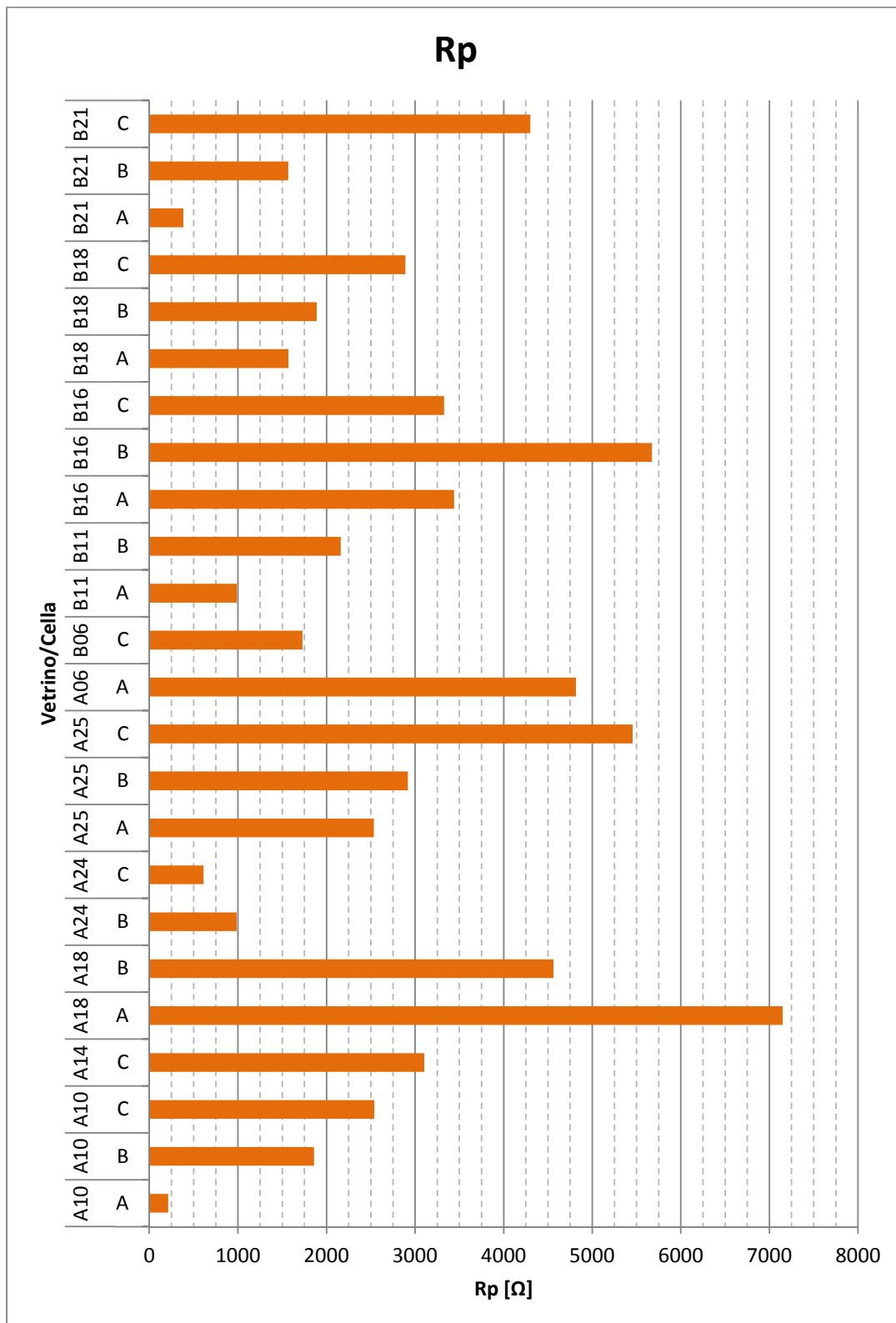
Vetrino	Cella	Rs PD [Ω]	Rp PD [Ω]
A10	A	155.86	212
A10	B	59.26	1858
A10	C	68.43	2540
A14	A	x	x
A14	B	x	x
A14	C	68.82	3104
A18	A	73.51	7150
A18	B	72.98	4562
A18	C	x	x
A24	A	x	x
A24	B	396.98	986
A24	C	285.05	612
A25	A	50.04	2535
A25	B	47.78	2917
A25	C	55.51	5456
A06	A	61.03	4815
B06	B	x	x
B06	C	70.65	1728
B11	A	88.74	989
B11	B	53.29	2160
B11	C	x	x
B16	A	75.08	3440
B16	B	83.31	5673
B16	C	229.47	3328
B18	A	75.84	1569
B18	B	80.49	1889
B18	C	116.48	2891
B21	A	97.22	383
B21	B	54.13	1568
B21	C	50.38	4302
Media		102.93	2778
Dev st		83.11	1765

I dati forniti da Roma non prevedono il calcolo di R_s ed R_p . Non è perciò possibile alcun confronto.

Valori di R_s delle celle appartenenti al IV Set



Valori di R_p delle celle appartenenti al IV Set



APPENDICE B

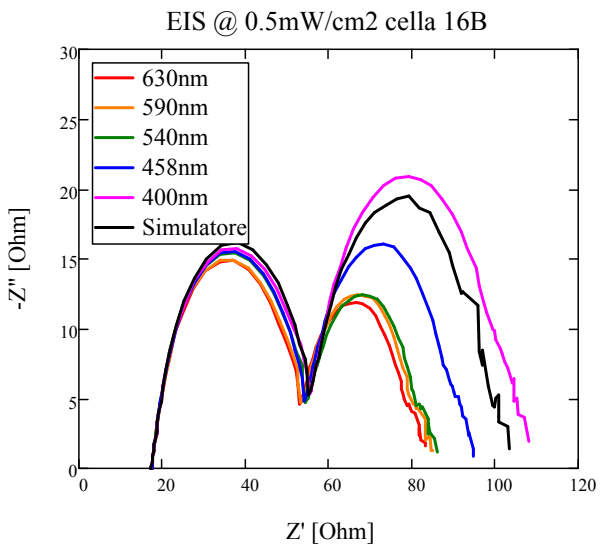
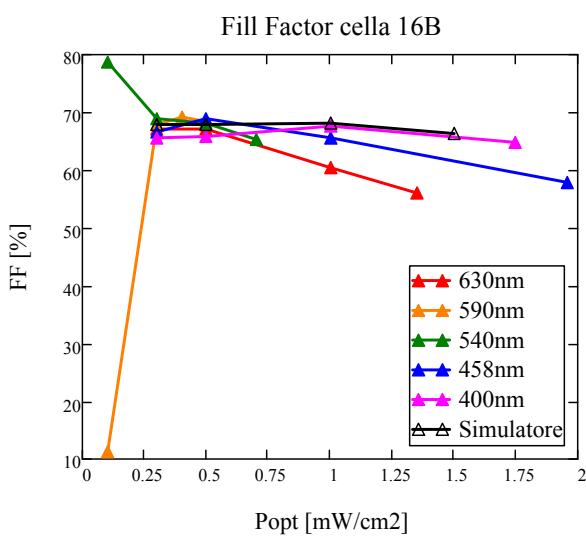
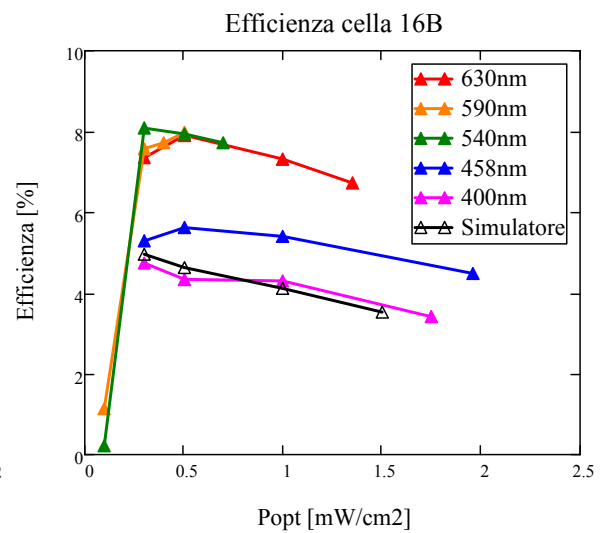
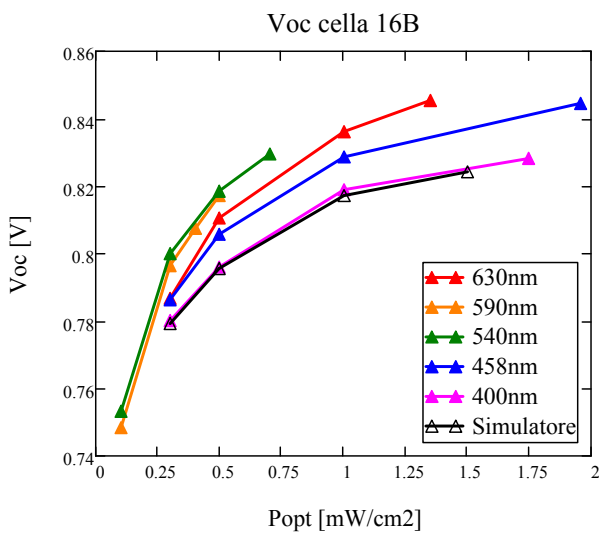
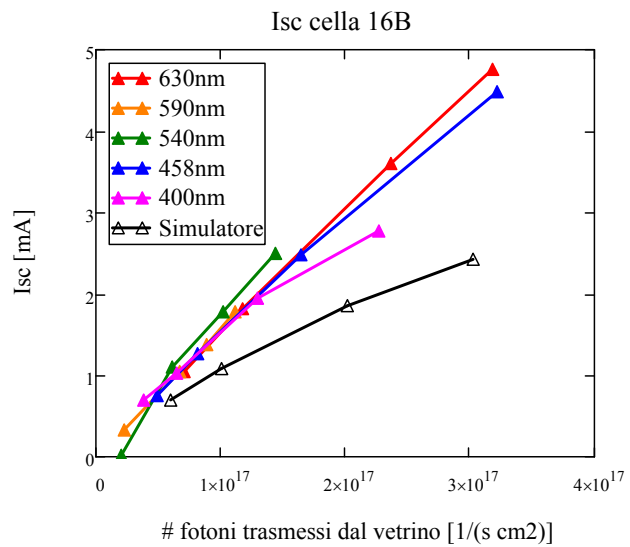
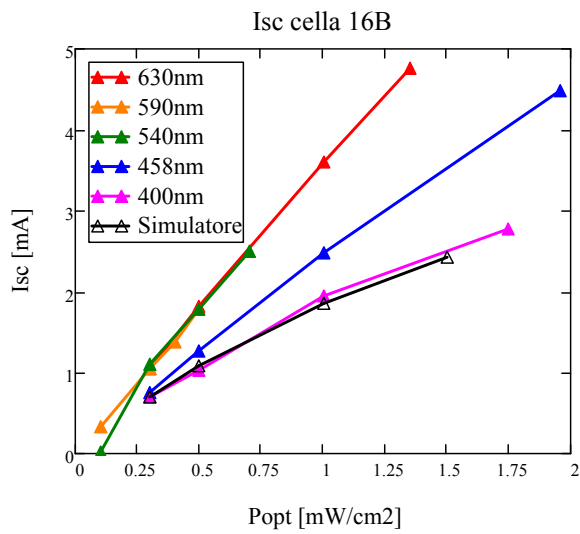
In questa sezione si riporta l'evoluzione di V_{oc} , I_{sc} , FF ed efficienza delle celle B dei vetrini 16, A18 e 25 al variare della lunghezza d'onda e della potenza ottica della radiazione luminosa incidente. Il comportamento mostrato da questi dispositivi è analogo a quello già osservato nel capitolo 3.

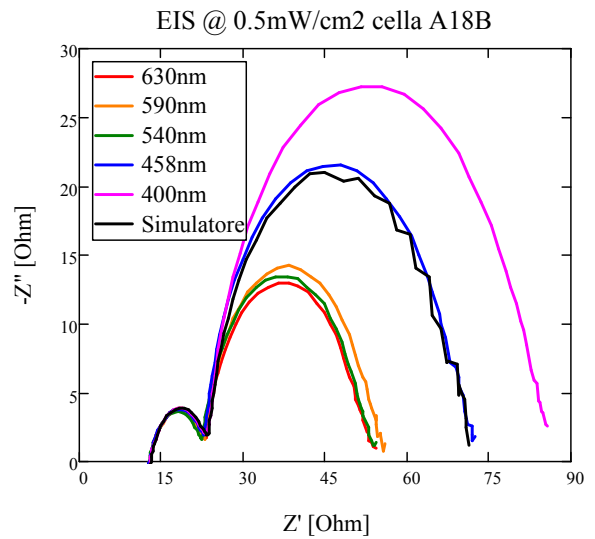
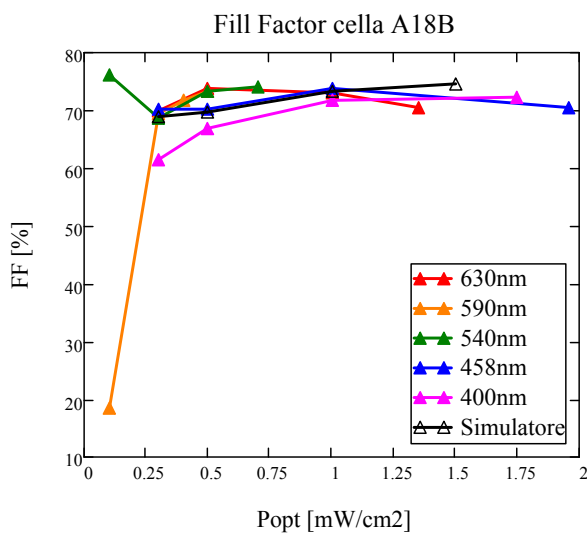
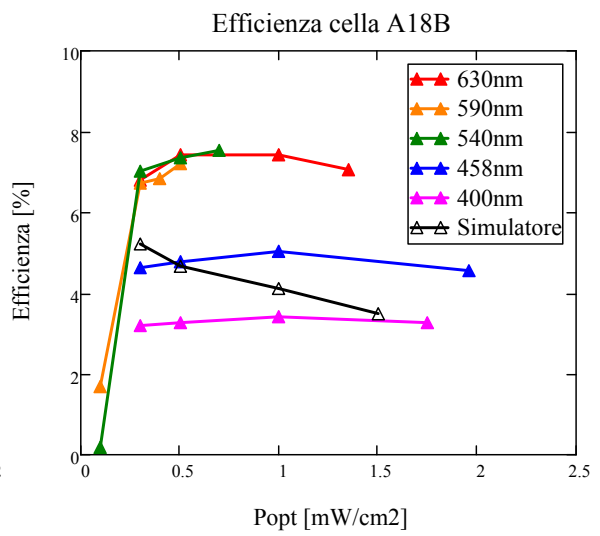
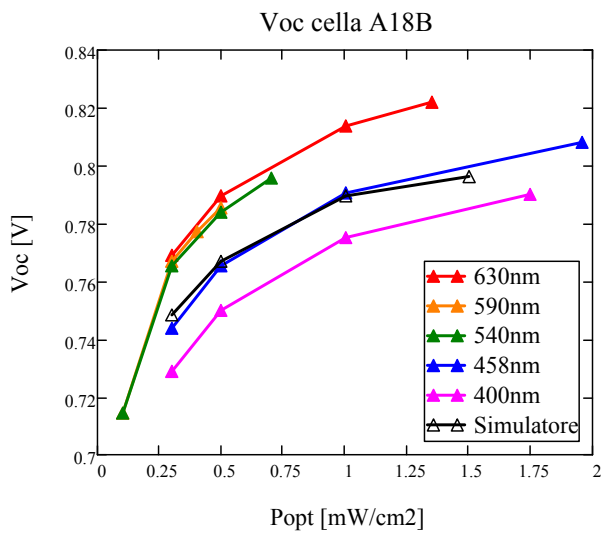
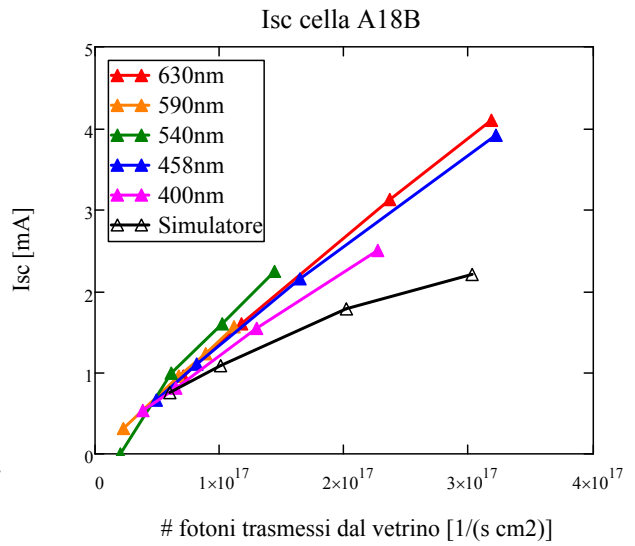
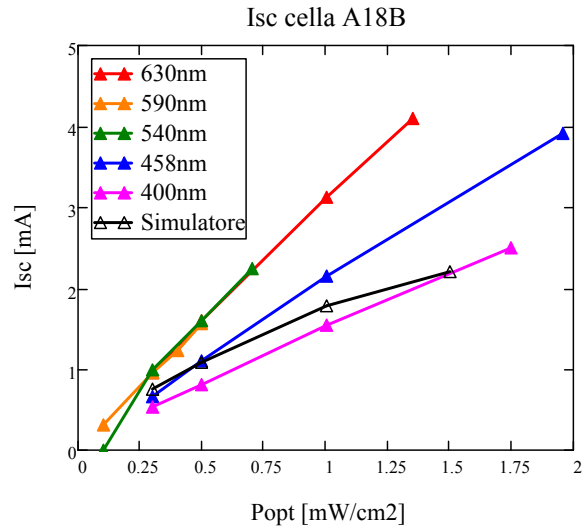
Vengono inoltre confrontati gli andamenti dei parametri di ciascuna cella per ogni lunghezza d'onda. Tutti i parametri vengono normalizzati rispetto ai valori assunti in seguito alla classica caratterizzazione con simulatore solare ad 1Sun che precede le misure.

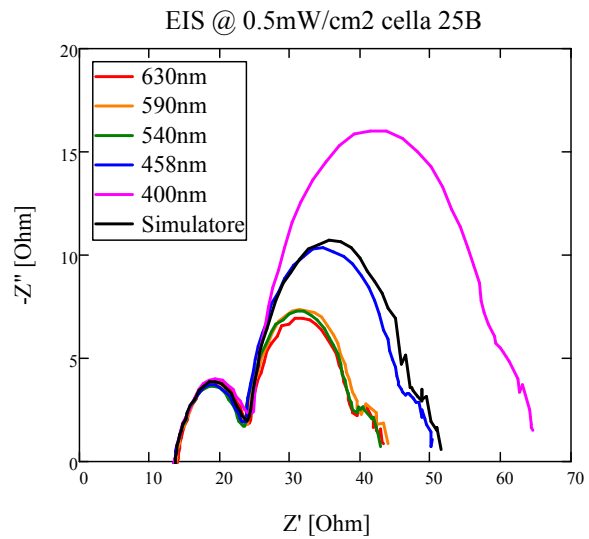
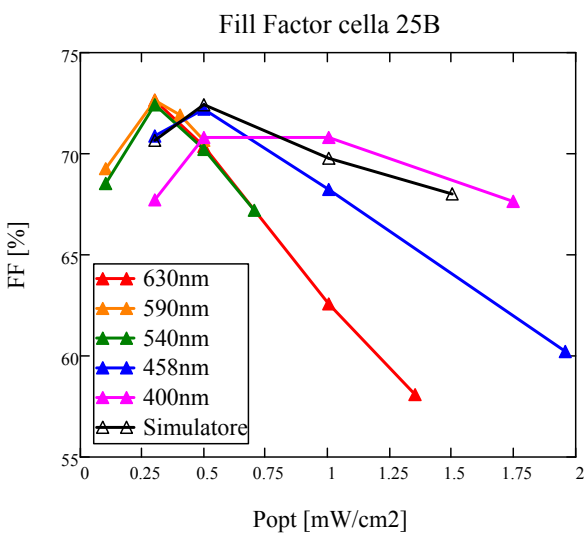
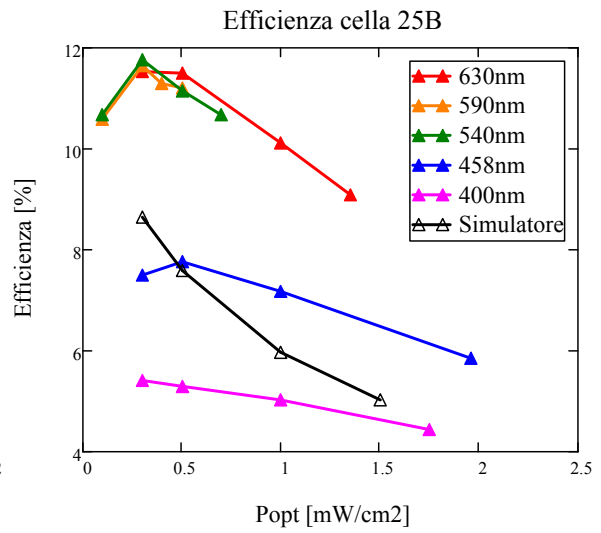
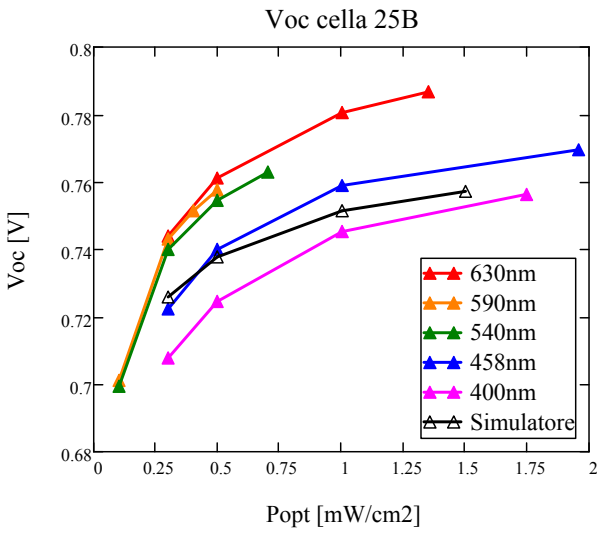
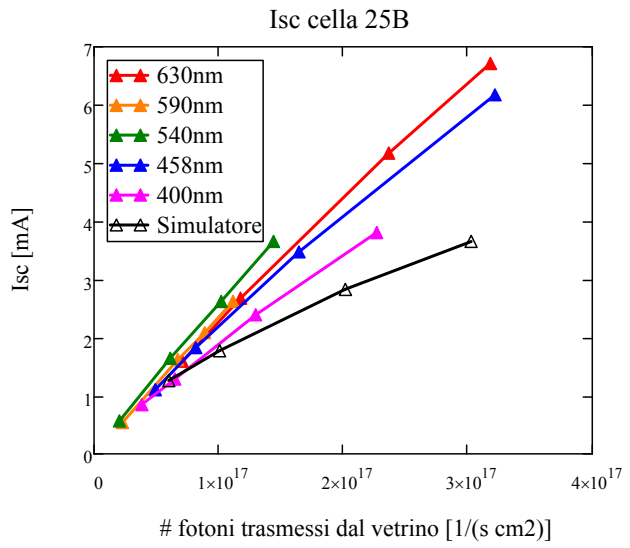
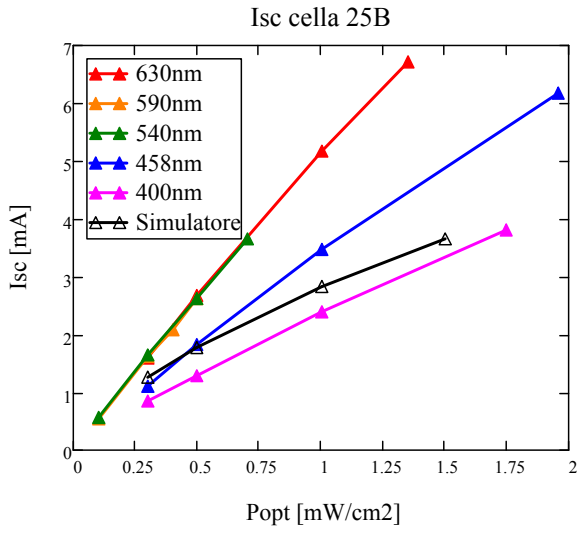
Come già anticipato, l'illuminazione a potenze ottiche molto basse con i led ambra, verde e viola ha portato, in molti dispositivi, a correnti di cortocircuito estremamente basse e caratteristiche I-V pressoché piatte. Nella tabella che segue vengono evidenziate (con il simbolo ✖) quali celle hanno presentato tale problema e relativamente a quale misura.

		16A	16B	A18A	A18B	25A	25B
Ambra 0.1 Sun	Isc						
	I-V	✖	✖		✖	✖	
Verde 0.1 Sun	Isc		✖	✖	✖		
	I-V	✖	✖	✖	✖		
Viola 0.3 Sun	Isc						
	I-V			✖	✖		

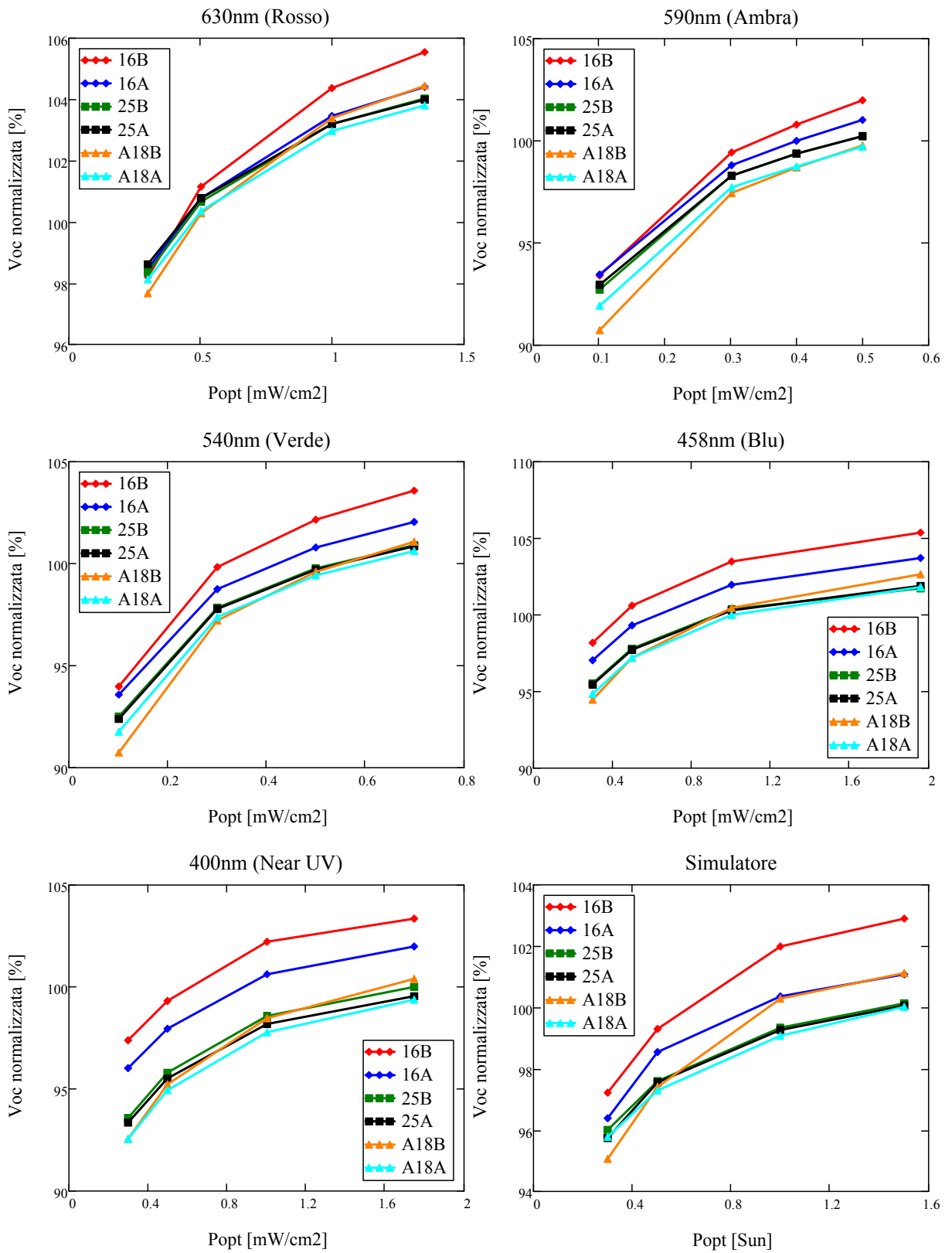
Andamenti dei parametri elettrici delle celle 16B, A18B e 25B al variare di λ e P_{opt}



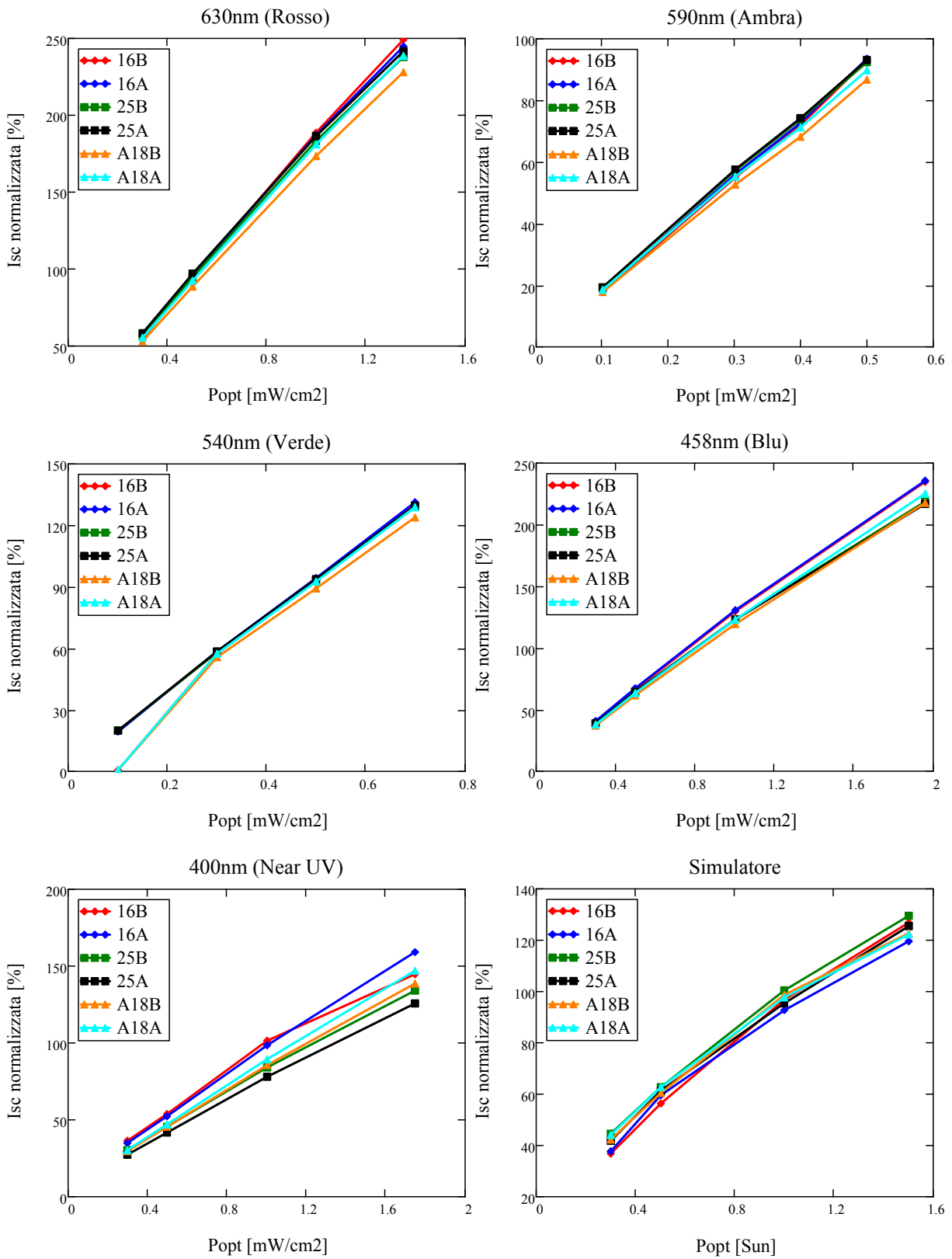




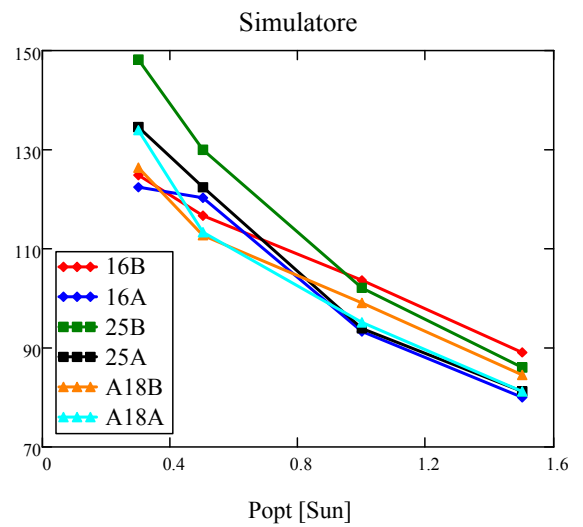
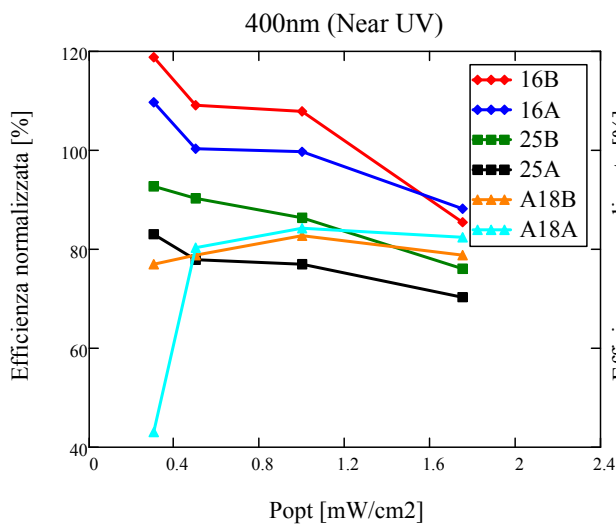
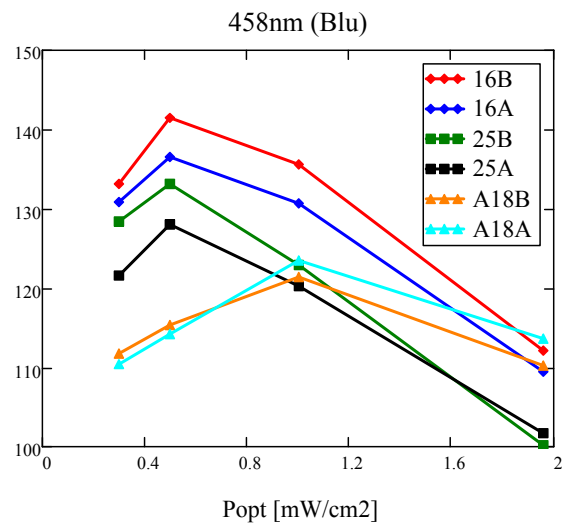
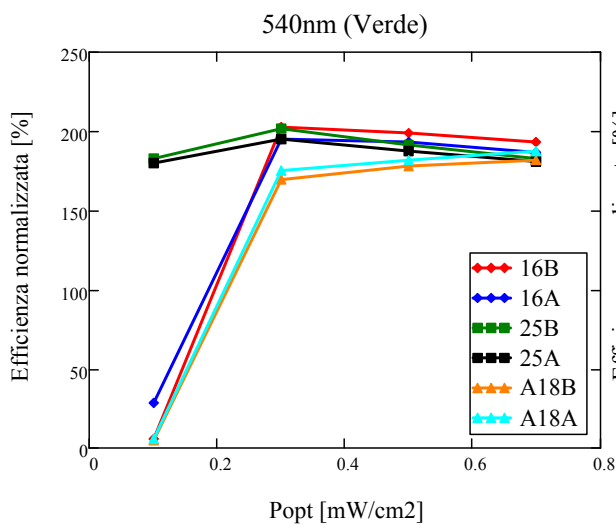
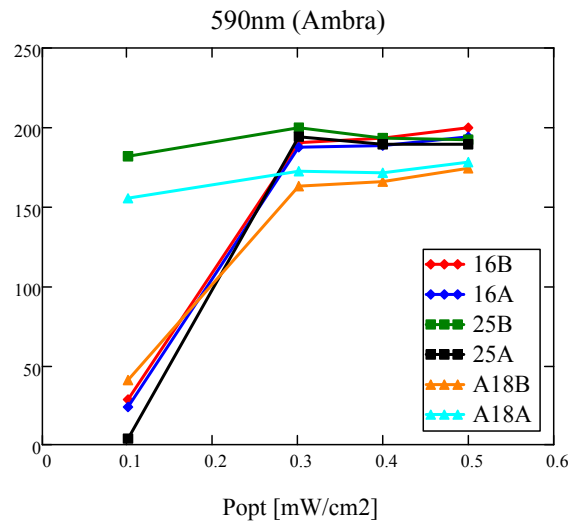
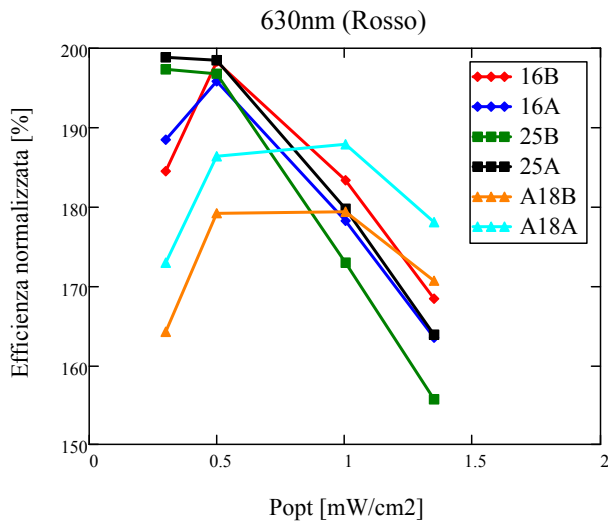
Andamenti di V_{oc} delle celle dei vetri 16, A18 e 25 per ogni λ e al variare di P_{opt}



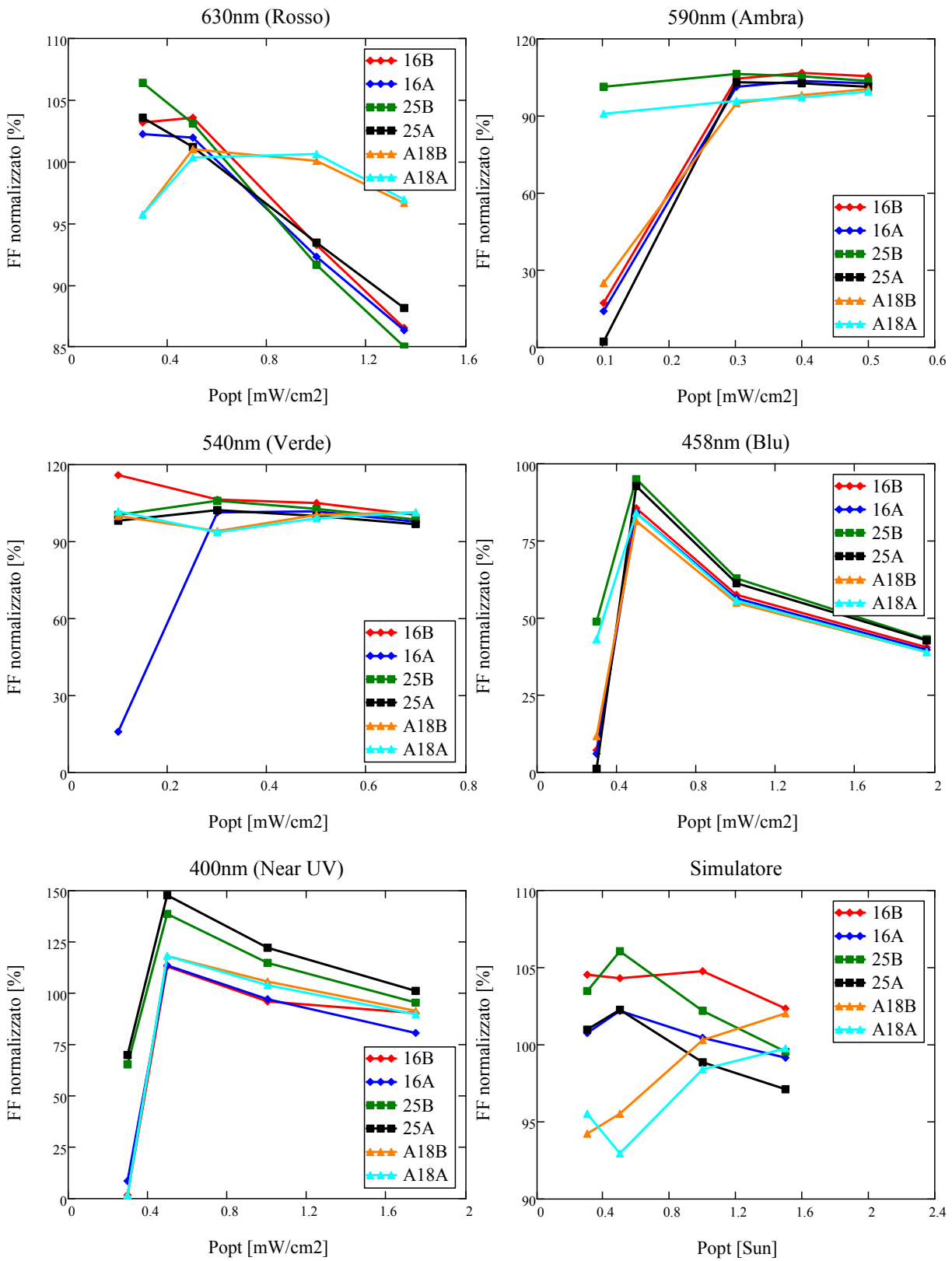
Andamenti di I_{sc} delle celle dei vetri 16, A18 e 25 per ogni λ e al variare di P_{opt}



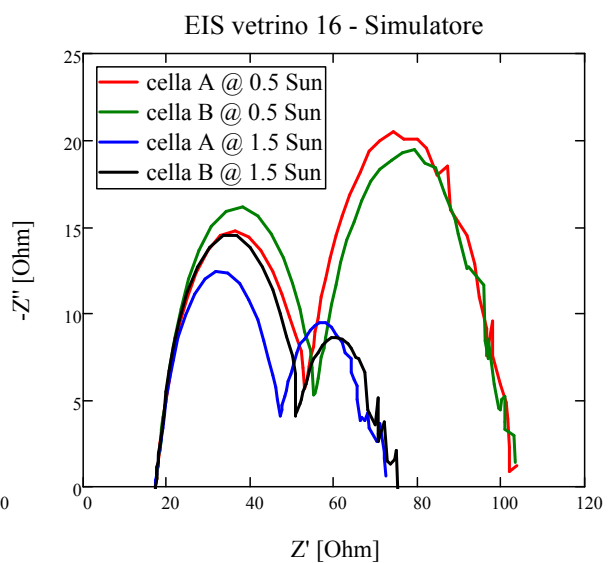
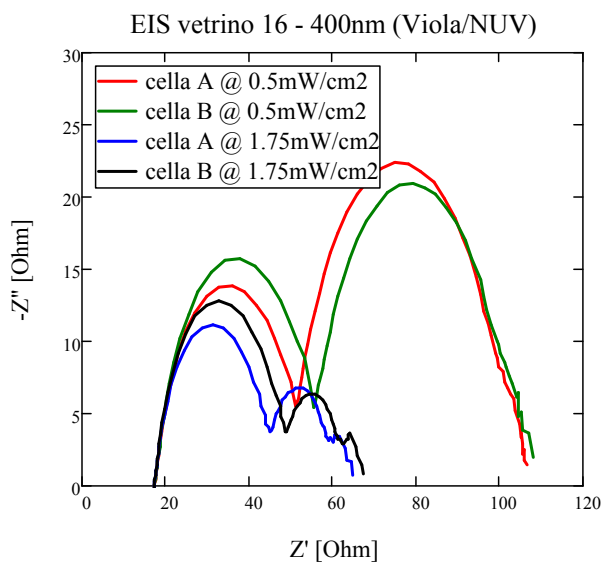
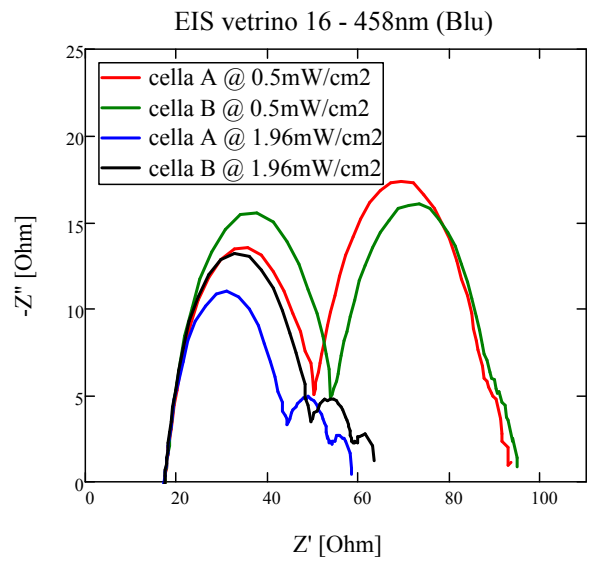
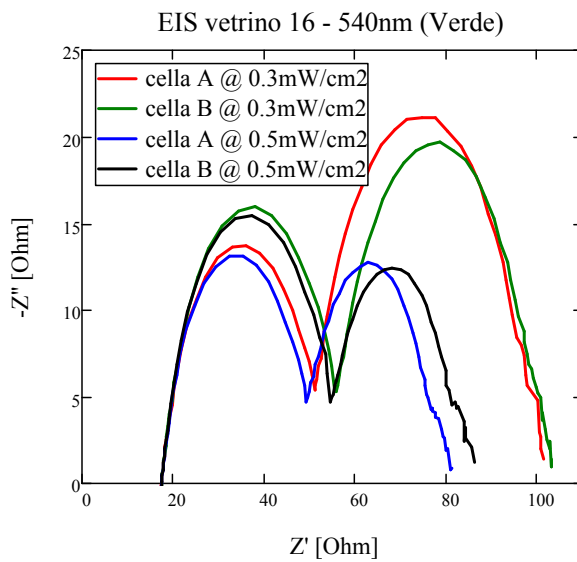
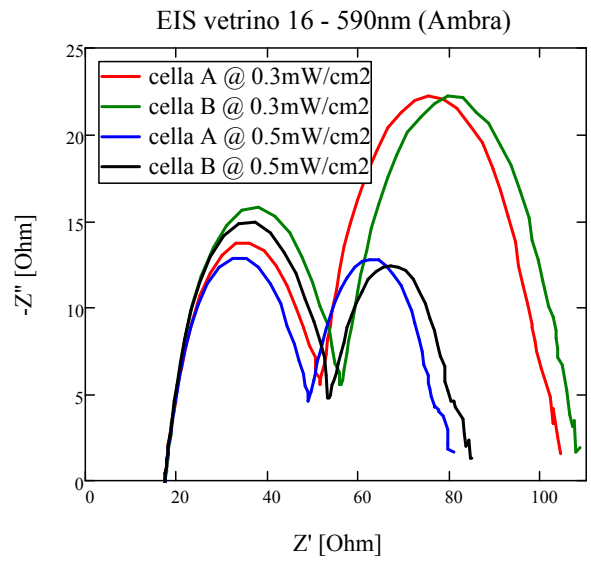
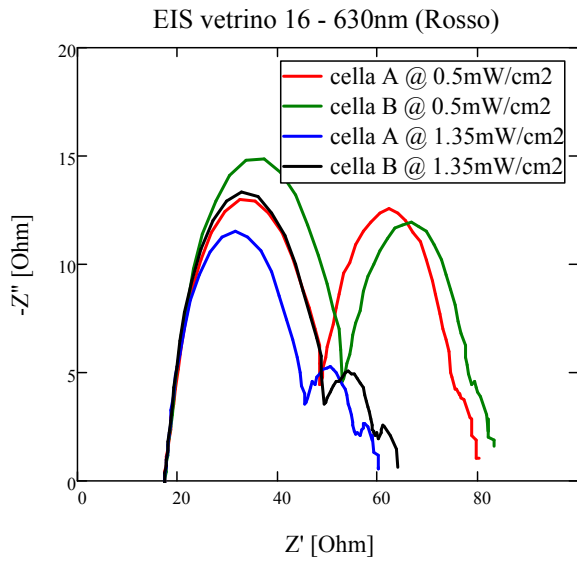
Andamenti dell'efficienza delle celle dei vetri 16, A18 e 25 per ogni λ e al variare di Popt



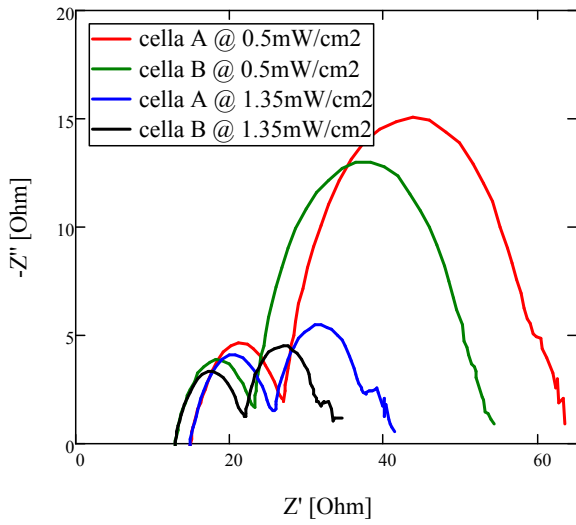
Andamenti del FF delle celle dei vetrini 16, A18 e 25 per ogni λ e al variare di Popt



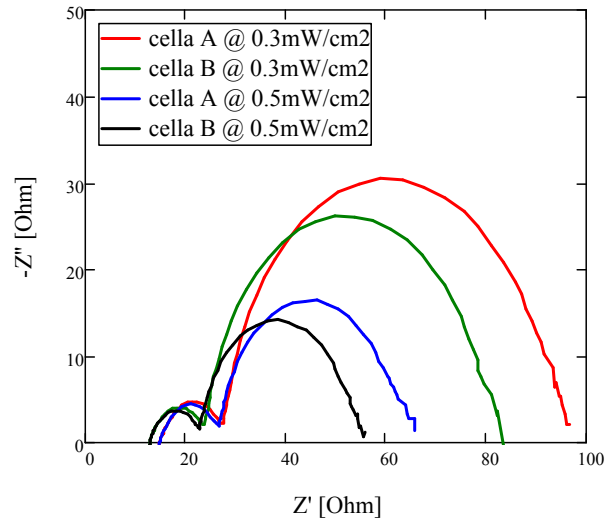
EIS delle celle dei vetriini 16, A18 e 25 per due diversi valori di potenza ottica



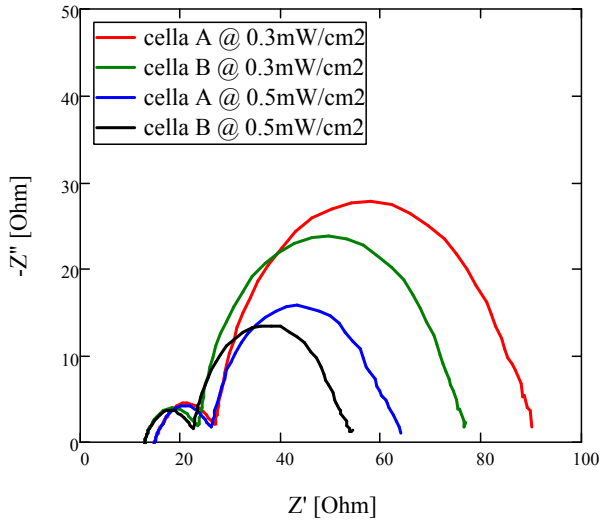
EIS vetrino A18 - 630nm (Rosso)



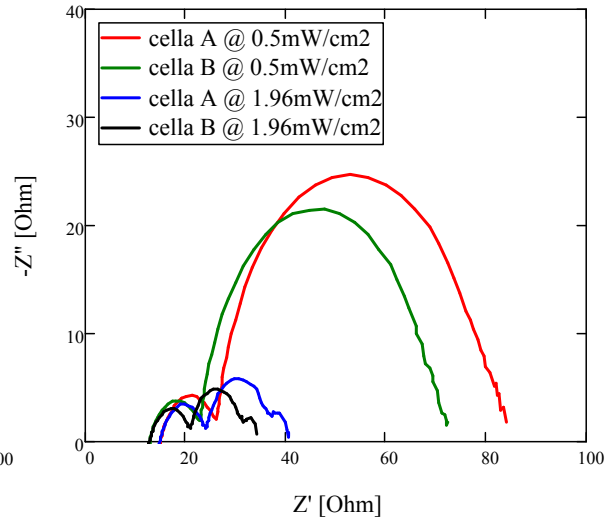
EIS vetrino A18 - 590nm (Ambra)



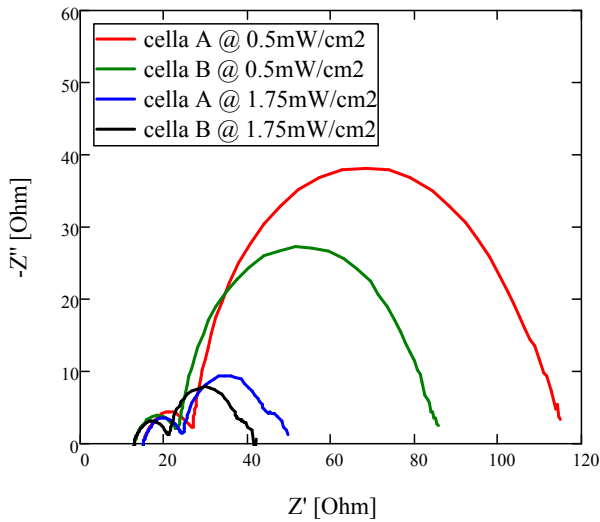
EIS vetrino A18 - 540nm (Verde)



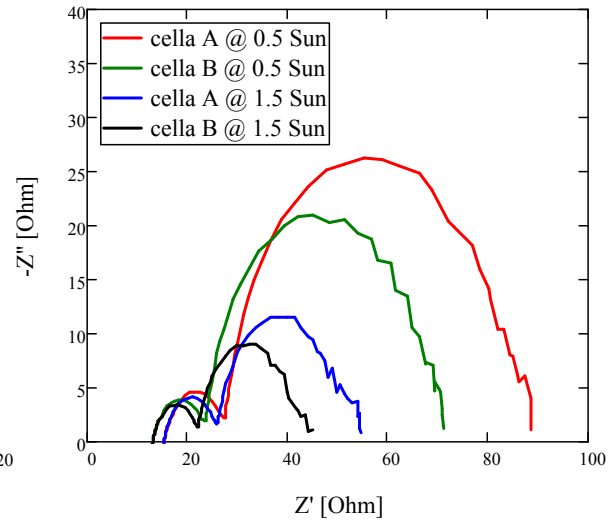
EIS vetrino A18 - 458nm (Blu)

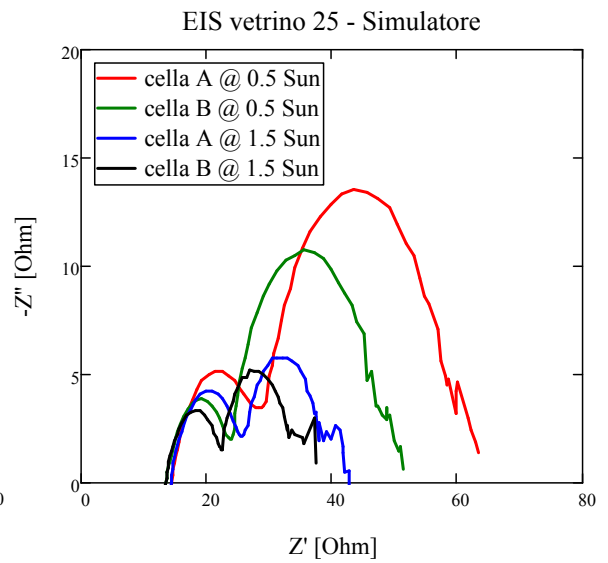
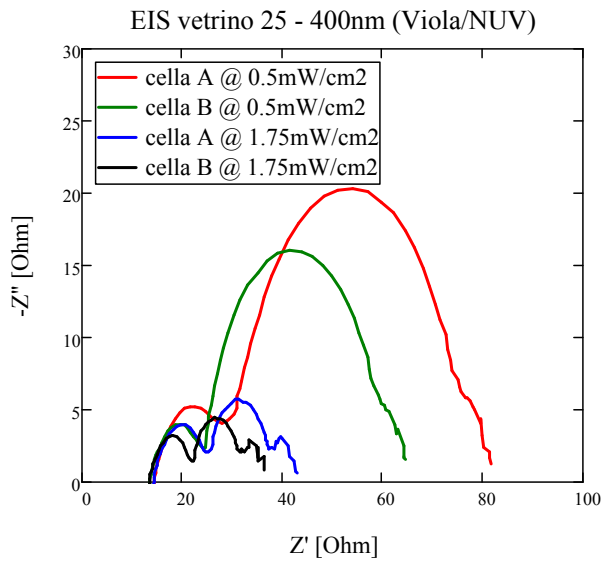
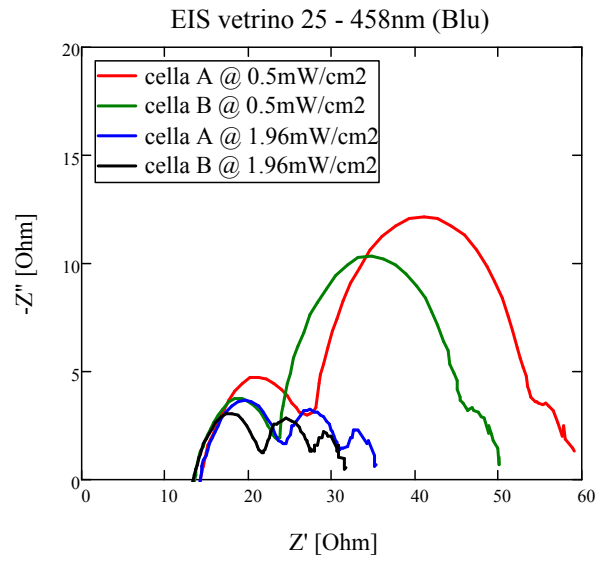
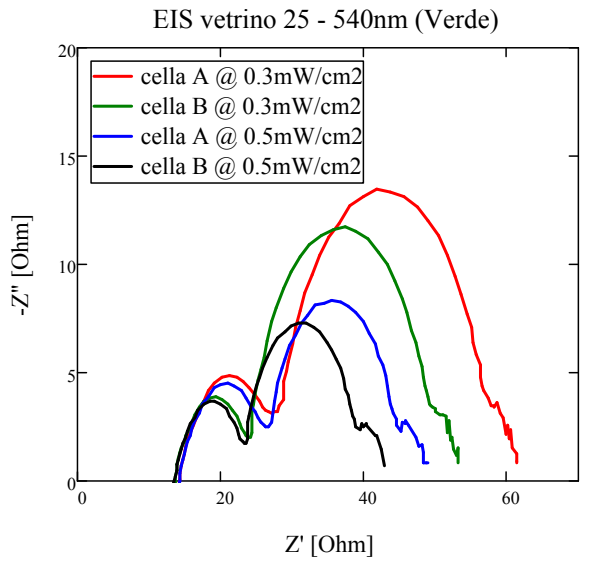
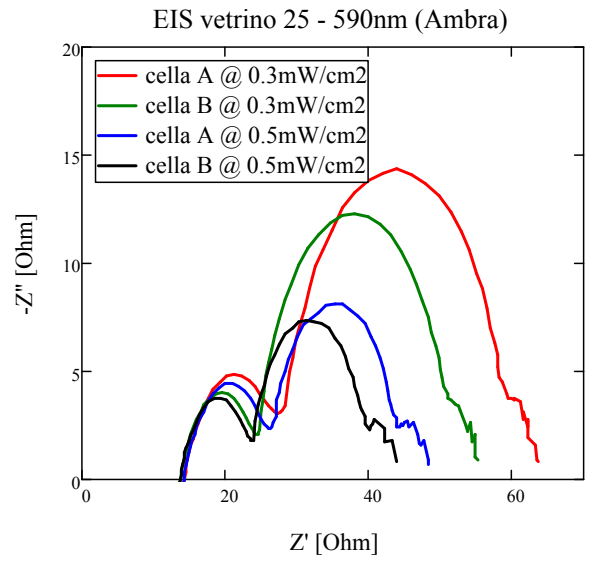
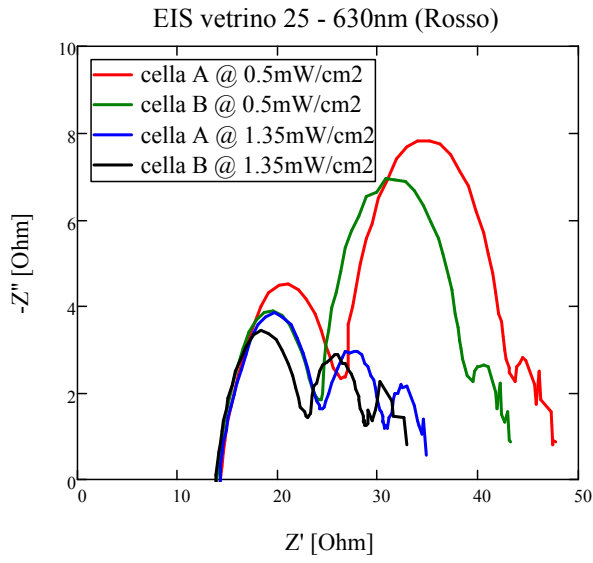


EIS vetrino A18 - 400nm (Viola/NUV)



EIS vetrino A18 - Simulatore





BIBLIOGRAFIA

- [1] Peter Würfel, *Physics of Solar Cell – From Principles to New Concepts*, WILEY-VCH, 2005
- [2] Mario Pagliaro, Giovanni Palmisano, Rosaria Ciriminna, *Flexible Solar Cell*, WILEY-VCH, 2008
- [3] Frank Dimroth and Sarah Kurtz, *High-Efficiency Multijunction Solar Cells*, MRS Bulletin, 32, pp 230-235, January 2011
- [4] Mario Pagliaro, Giovanni Palmisano, Rosaria Ciriminna, *Il nuovo fotovoltaico*, Dario Flaccovio Editore, 2008.
- [5] Sam-Shajing Sun, Niyazi Serdar Sariciftci, *Organic Photovoltaics – Mechanisms, Materials, and Devices*, Taylor & Francis, 2005
- [6] Christoph Brabec, Niyazi Serdar Sariciftci, Hummelen, *Plastic solar cells*, Advanced Functional Materials, Volume 11, Issue 1, pp 15–26, February, 2001
- [7] Christoph Brabec, Vladimir Dyakonov, Jürgen Parisi, Niyazi Serdar Sariciftci, *Organic photovoltaic: concepts and realization*, Springer, 2003
- [8] Travis L. Benanti, D Venkataraman, *Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology*, Photosynthesis Research, Volume 87, Number 1, pp 73-81, 2006
- [9] Jenny Nelson, *Organic photovoltaic films*, Materials Today, May 2002.
- [10] Lars Mattias Andersson, *Electronic Transport in polymeric solar cells and transistors*, Linköping University, 2007
- [11] Michael Grätzel, *Review: Dye sensitized solar cells*, Journal of Photochemistry and Photobiology, 4, pp 145–153, 2003

- [12] Michael Grätzel, *The Advent of Mesoscopic Injection Solar Cell*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Volume 14, Issue 5, pp 429–442, August 2006
- [13] Aldo di Carlo, *Dye sensitized solar cells: toward a low cost photovoltaics*, Padova, 15 Gennaio 2009
- [14] Aldo di Carlo, *DSC: Production, applications and market opportunity*, Padova, 18 Gennaio 2011
- [15] Aldo di Carlo, Andrea reale, Thomas m. Brown, Francesca Brunetti, *La rivoluzione della plastica nel settore del fotovoltaico*, Il Nuovo Saggiatore, volume 26, no 5-6, 2010
- [16] Henry J. Snaith, Lukas Schmidt-Mende, *Advances in Liquid-Electrolyte and Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells*, Advanced Material, Volume 19, Issue 20, pp 3187–3200, October 2007
- [17] A. F. Nogueira, C. Longo, M. A. De Paoli, *Polymers in dye sensitized solar cells: overview and prospective*, Coordination Chemistry Reviews, Volume 248, Issues 13-14, pp 1455-1468, July 2004
- [18] Fan-Tai Kong, Song-Yuan Dai, and Kong-JiaWang, *Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells*, Advances in OptoElectronics, 2007
- [19] Janne Halme, Paula Vahermaa, Kati Miettunen, Peter Lund, *Device Physics of Dye Solar Cells*, Advanced Materials, Volume 22, Issue 35, pp E210–E234, 15 September 2010
- [20] Chien Chon Chen, Shih Hsun Chen, Shao Fu Chang, Mann Juin Kao, Wern Dare Jehng, Sheng Jen Hsieh, *Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells (DSC) by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*, The electrochemical society, 2010
- [21] M. Liberatore, F. Decker, L. Burtone, V. Zardetto, T. M. Brown, A. Reale, A. Di Carlo, *Using EIS for diagnosis of dye-sensitized solar cells performance*, Journal of applied electrochemistry, Volume 39, Number 11, pp 2291-2295, 2009

- [22] R. Kern, R. Sastrawan, J. Ferber, R. Stangl, J. Luther, *Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye-sensitized solar cells operated under open circuit conditions*, *Electrochimica Acta*, Volume 47, Issue 26, pp 4213-4225, 9 October 2002
- [23] Naoki Koide, Liyuan Han, *Measuring methods of cell performance of dye-sensitized solar cells*, *Review of scientific instruments*, Volume 75, Number 9, September 2004