

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA
ELETTRONICA

Studio dei fenomeni di
ricombinazione in celle solari
DSC

Laureando:

Alberto Comin

Relatore:

Ing. Andrea Cester

Anno accademico 2013/2014

Introduzione

L'energia è sicuramente uno dei problemi dell'umanità più pressante ed è direttamente collegato anche all'ambiente. I combustibili fossili continuano ad essere le fonti principali di produzione energetica; ma lo sfruttamento intensivo di petrolio, carbone e gas naturale sta causandone l'inevitabile esaurimento oltre a renderne meno conveniente l'estrazione a causa di metodi sempre più costosi. L'impatto ambientale devastante e la prospettiva di un esaurimento di queste fonti energetiche, ha prodotto un grande interesse nei confronti delle fonti rinnovabili. Fra le varie fonti l'energia solare risulta essere quella con le maggiori potenzialità ma anche attualmente la meno sfruttata rispetto all'immensa quantità di energia che la sorgente dona.

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

Due sono le vie che si stanno percorrendo per un rilancio della tecnologia fotovoltaica, la prima riguarda un miglioramento delle prestazioni delle celle (multigiunzione e concentrazione) l'altra un abbattimento dei costi di realizzazione usando materiali a basso costo facilmente reperibili e processi di produzione semplici (organico e ibrido). Seppur con miglioramenti significativi le efficienze raggiungibili dalle celle organiche non sono ancora paragonabili a quelle che si possono ottenere con le tecnologie di più ampia diffusione, ma il continuo studio può portare ad una graduale maturazione tecnologica, in particolare delle celle fotoelettrochimiche DSC (attualmente efficienza record è del 15%).

Il principale punto debole presentato da questa tecnologia e anche dalle altre tecnologie fotovoltaiche organiche riguarda l'affidabilità e la durabilità dei dispositivi. Risulta quindi indispensabile uno studio dei fenomeni di degrado che intaccano

queste celle in modo tale da migliorarne la loro stabilità nel tempo, questi fenomeni possono essere sia interni alla cella che dovuti a fattori esterni, ma il fine ultimo è di riuscire ad ottenere una durata media superiore a 20 anni in modo tale da poterne consentire successivamente una commercializzazione su vasta scala.

Sommario

Il presente lavoro di tesi che è stato svolto presso il laboratorio MOSLAB del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università degli Studi di Padova e si basa sullo studio dei fenomeni di ricombinazione di celle solari DSC, sulla loro caratterizzazione in modo tale da valutarne l'affidabilità. Le celle analizzate provengono dal laboratorio OLAB dell'Università di Tor Vergata di Roma.

Vengono inizialmente introdotti alcuni principi base dell'elettronica organica e dei composti basati sul carbonio, viene inoltre introdotta la ricombinazione con una trattazione sintetica del modello SHR. Nel secondo capitolo vengono illustrate le varie tipologie di celle fotovoltaiche e introdotte le figure di merito fondamentali per questo tipo di dispositivi. Nel terzo capitolo vengono analizzate in dettaglio le celle solari DSC spiegando il loro funzionamento e i vari componenti di cui sono formate.

Nel capitolo quarto viene descritto il setup di misura adottato per l'esecuzione delle misure, viene determinato un modello più adatto al particolare tipo di celle che si stanno analizzando e introdotti tutti i meccanismi che stanno alla base della ricombinazione in queste celle solari nonché i metodi di misura per poterli valutare.

Infine nel quinto e sesto capitolo sono presentati i risultati delle misure riguardanti celle solari DSC di area 0.25cm^2 e 4cm^2 effettuate nel periodo di tesi, nelle quali sono incluse oltre alle caratterizzazioni anche le misure di decadimento della tensione di circuito aperto.

Indice

Introduzione	3
Sommario	6
Indice delle Figure	11
1. Introduzione all'elettronica organica	14
1.1 L'atomo di carbonio.....	18
1.2 Sistemi coniugati.....	22
1.3 Modello a bande.....	24
1.4 Interazioni radiazione-materia	27
1.5 Meccanismi di conduzione elettrica.....	30
1.6 Interfacce nei semiconduttori organici	33
1.7 Stati localizzati e ricombinazione superficiale.....	37
2. Il fotovoltaico.....	41
2.1 Tecnologie fotovoltaiche	47
2.2 Figure di merito di una cella solare	58
3. Celle solari organiche DSSC	63
3.1 Principio di funzionamento	66
3.2 Il semiconduttore	68
3.3 Il colorante.....	70
3.4 L'elettrolita	76
3.5 Il catalizzatore.....	78
4. Tecniche di misura su celle solari DSSC	79
4.1 Misure di caratterizzazione elettrica	80
4.2 Determinazione del modello circuitale	83
4.3 Analisi dei meccanismi di ricombinazione nelle celle solari DSSC.....	88
4.4 Open Circuit Voltage Decay OCVD	92
4.5 Applied Bias Voltage Decay ABVD	95
4.6 Tempo di vita degli elettroni in celle solari DSC.....	98
5. Misurazioni effettuate su celle 0.5x0.5cm	103
5.1 Confronto caratterizzazione Luglio 2013-Marzo 2014	105
5.2 Misure in dark.....	116
5.3 OCVD.....	119
6. Misurazioni effettuate su celle 1x4cm	121
6.1 Caratterizzazione celle 1x4cm Aprile 2014.....	123
6.2 Caratterizzazione celle 1x4cm con variazione dell'intensità.....	133

6.3 OCVD.....	140
6.4 Confronto OCVD-ABVD-EIS.....	143
Conclusioni	151
Bibliografia.....	153

Indice delle Figure

Figura 1-1 Confronto fra plot gamut di un oled rispetto ad altre tecnologie	16
Figura 1-2 Configurazione elettronica del carbonio	19
Figura 1-3 Ibridazione del carbonio.....	20
Figura 1-4 Ibridazione sp	20
Figura 1-5 Ibridazione sp ²	21
Figura 1-6 Ibridazione sp ³	21
Figura 1-7 Alternanza di legami singoli e doppi nella catena di poliacetilene	22
Figura 1-8 Risonanza nel benzene	22
Figura 1-9 Orbitali molecolari nella molecola di benzene.....	24
Figura 1-10 Formazione del dipolo di interfaccia grazie all'IDIS.....	35
Figura 1-11 Formazione di un polarone negativo secondo il modello ICT	35
Figura 1-12 Quattro processi che interagiscono con stati localizzati	37
Figura 2-1 Perdite energetiche dovute alla conversione	42
Figura 2-2 Confronto fra fonti di energia rinnovabile	42
Figura 2-3 I fenomeni di scattering diminuiscono la radiazione diretta e aumentano quella diffusa	43
Figura 2-4 Confronto fra distribuzione spettrale della radiazione solare con AM0 e AM1.5	45
Figura 2-5 Confronto fra le tre generazioni fotovoltaiche in termini di efficienza-\$/m ²	47
Figura 2-6 Confronto fra le diverse produzioni di celle fotovoltaiche.....	48
Figura 2-7 Pannelli fotovoltaici in Si monocristallino e policristallino.....	49
Figura 2-8 Strati costituenti una cella solare a film sottile	49
Figura 2-9 Produzione attuale di celle solari a film sottile	50
Figura 2-10 Struttura di una cella in seleniuro di rame indio e gallio CIGS.....	52
Figura 2-11 Esempio di una cella multigiunzione in cui i diversi materiali assorbono parti di spettro solare diverse	54
Figura 2-12 Schema di un sistema a concentrazione	56
Figura 2-13 Evoluzione delle tecnologie fotovoltaiche da 1975 ad oggi.....	57
Figura 2-14 Schematizzazione di una cella solare illuminata con carico R.....	58
Figura 2-15 Modello equivalente di una cella solare	59
Figura 2-16 Effetto dell'aumento della resistenza serie e della diminuzione della resistenza parallelo sulla caratteristica I-V	59
Figura 2-17 Caratteristiche P-V e J-V con determinazione del punto di massima potenza	60
Figura 3-1 Struttura schematica di una cella DSSC.....	65
Figura 3-2 Schematizzazione del principio di funzionamento di una cella DSSC	67
Figura 3-3 Struttura nano porosa del biossido di titanio.....	68
Figura 3-4 Struttura molecolare di alcuni coloranti a base di Rutenio.....	71
Figura 3-5 Prestazioni raggiunte dai tre coloranti di Figura 3-4	71
Figura 3-6 Spettro di assorbimento del N719	72
Figura 3-7 Colorante utilizzato da Gratzel nel 1991	73
Figura 4-1 Modello circuitale di una cella solare generica	83
Figura 4-2 Modello circuitale di una cella solare dsc	84
Figura 4-3 Ripartizione delle diverse impedenze nel diagramma di Nyquist	85
Figura 4-4 Parte immaginaria dell'impedenza i picchi (verso il basso) consentono di ricavare le tre diverse pulsazioni.....	86
Figura 4-5 Diversi passi che intercorrono nella ricombinazione di un elettrone in una cella solare DSC.....	89
Figura 4-6 Tre processi che modificano il tempo di vita di un elettrone in una cella solare DSC	90

Figura 4-7 Esempio di OCVD fra due celle di cui una degradata (cell B) e confronto dei parametri	93
Figura 4-8 Incidenza della temperatura nella misura di OCVD/ABVD.....	97
Figura 5-1 Vetrino con tre celle solari DSC 0.5x0.5cm	103
Figura 5-2 Parametri vetrino 1 0.5x0.5cm (12/07/2013)	105
Figura 5-3 Parametri vetrino 2 0.5x0.5cm (23/07/2013)	106
Figura 5-4 Parametri vetrino 3 0.5x0.5cm (23/07/2013)	107
Figura 5-5 Parametri vetrino 4 0.5x0.5cm (23/07/2013)	108
Figura 5-6 P_{out} 0.5x0.5cm Luglio 2013	109
Figura 5-7 Parametri vetrino 1 0.5x0.5cm (13/03/2014)	110
Figura 5-8 Parametri vetrino 2 0.5x0.5cm (13/03/2014)	111
Figura 5-9 Parametri vetrino 3 0.5x0.5cm (13/03/2014)	112
Figura 5-10 Parametri vetrino 4 0.5x0.5cm (17/03/2014)	113
Figura 5-11 P_{out} 0.5x0.5cm Marzo 2013	114
Figura 5-12 Confronto parametri 0.5x0.5cm Luglio 2013/Marzo 2014	115
Figura 5-13 Caratteristica J-V inversa in dark (J in scala log).....	116
Figura 5-14 Caratteristica J-V in dark dopo il voltage sweep in inversa.....	117
Figura 5-15 Cella 0.5x0.5cm che ha subito elettrolisi.....	117
Figura 5-16 OCVD vetrino 2 celle 0.5x0.5cm	119
Figura 5-17 OCVD vetrino 4 celle 0.5x0.5cm	120
Figura 6-1 Esempio di vetrino con cinque celle 1x4cm	121
Figura 6-2 Parametri vetrino 1 1x4cm (7/04/2014)	124
Figura 6-3 Parametri vetrino 3 1x4cm (4/04/2014)	126
Figura 6-4 Parametri vetrino 4 1x4cm (7/04/2014)	128
Figura 6-5 P_{out} vetrini 1x4cm Aprile 2014	129
Figura 6-6 Confronto parametri celle 1x4cm (7/04/2014).....	131
Figura 6-7 Caratterizzazione vetrino 1 cella 3 1x4cm con variazione dell'intensità.....	134
Figura 6-8 Caratterizzazione vetrino 3 cella 3 1x4cm con variazione di intensità	136
Figura 6-9 Caratterizzazione vetrino 4 cella 3 1x4cm con variazione di intensità (14/04/2014).....	138
Figura 6-10 OCVD vetrino 1 celle 1x4cm	140
Figura 6-11 OCVD vetrino 3 celle 1x4cm	141
Figura 6-12 OCVD vetrino 4 celle 1x4cm	142
Figura 6-13 Confronto fra OCVD e ABVD.....	143
Figura 6-14 OCVD con diverse intensità di illuminazione.....	144
Figura 6-15 Confronto OCVD con led bianchi, UV e verdi	146
Figura 6-16 Confronto fra OCVD e EIS con diverso bias	147
Figura 6-17 Confronto fra OCVD ed EIS in dark e sotto 1 sun vetrino 4 cella 3	148
Figura 6-18 Confronto fra OCVD ed EIS in dark e sotto 1 sun (vetrino 1)	149

1. Introduzione all'elettronica organica

L'elettronica molecolare è un ramo tecnologico relativamente nuovo ed emergente, che riguarda l'esplorazione di materiali organici e biologici in dispositivi elettronici e optoelettronici.

L'elettronica organica è quindi un ramo dell'elettronica che sfrutta le proprietà conduttive di alcuni materiali organici quali polimeri coniugati, plastiche e piccole molecole. L'aggettivo "organica" viene 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 e non richiedono in generale gli estremi controlli adottati dalle tecnologie al silicio per l'atmosfera delle camere di deposizione o vuoti molto spinti.

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.

Questa grande varietà di strutture consente all'elettronica organica di avere due diversi approcci nella realizzazione di un dispositivo, ovvero l'approccio "top-down" e l'approccio "bottom-up". L'approccio "top-down" è quello utilizzato nell'industria microelettronica, tramite processi di taglio, fotolitografia, etching, che permette quindi di realizzare un componente partendo da materiali di grandi dimensioni. Nell'approccio "bottom-up" invece, proprio dell'elettronica organica, il dispositivo può essere "assemblato" atomo su atomo o molecola su molecola, o costituito anche dalle singole molecole tenute assieme dalle forze intermolecolari [2].

Il primo esempio di grande successo di materiale organico applicato all'elettronica sono i cristalli liquidi, ma il passaggio dalla loro scoperta al loro utilizzo come display è stato molto lungo, infatti la loro classificazione è avvenuto negli anni '20, ma il loro primo utilizzo come display avvenne negli anni '60.

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

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

Le prestazioni che si riescono a raggiungere attualmente 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. In conclusione i composti organici posseggono proprietà fisiche e chimiche

molto diverse dai semiconduttori usuali, rendendoli quindi degli ottimi candidati per l'esplorazione di nuovi dispositivi elettronici ed optoelettronici.

Ad esempio la grande diffusione attuale degli OLED soprattutto come display per apparecchiature elettroniche è dovuto a proprietà che dispositivi inorganici non hanno, ad esempio la flessibilità, un angolo di visione superiore e una gamma di colori maggiore (Figura 1-1).

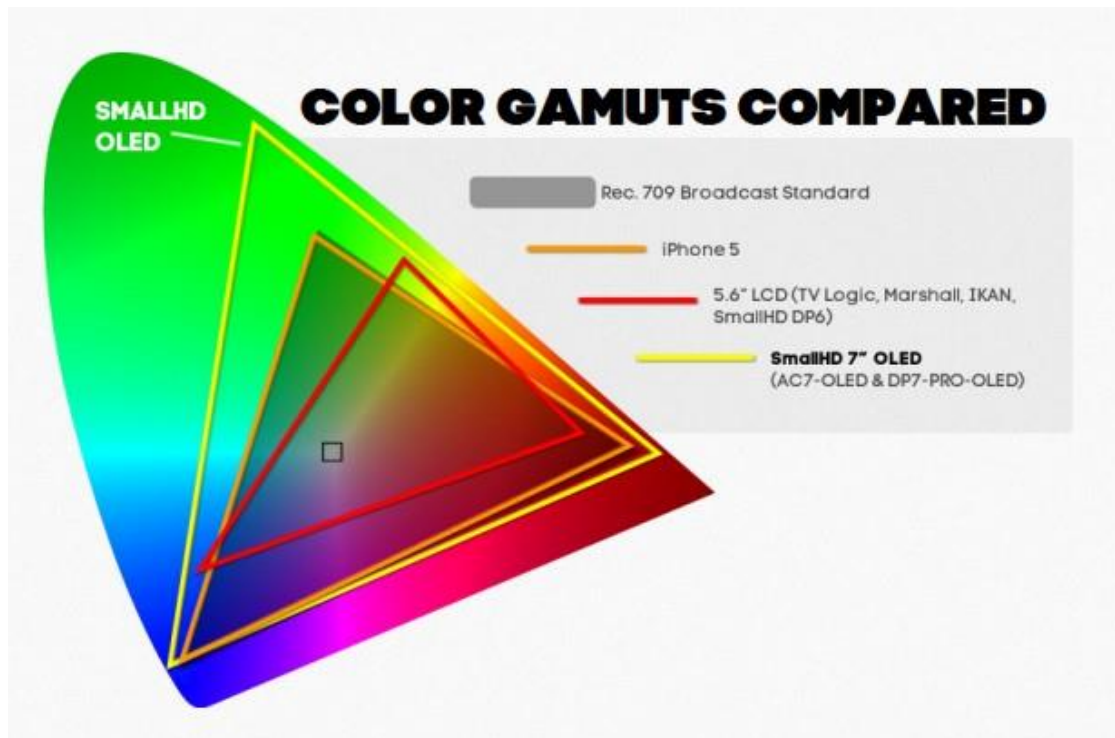


Figura 1-1 Confronto fra plot gamut di un oled rispetto ad altre tecnologie

Come già detto soprattutto nel campo della processazione veloce dei segnali non sostituiranno il silicio, ma in aree di elettronica più di nicchia dove il silicio e gli altri semiconduttori inorganici non possono competere troveranno il loro utilizzo. Un esempio sono i cristalli liquidi oppure sensori bio-chimici. Inoltre ad esempio la tecnologia CMOS incontra sempre più barriere fisiche-tecnologiche nella costruzione di dispositivi, l'approccio "bottom-up" possibile con l'elettronica organica potrebbe essere una valida alternativa in futuro. Inoltre come detto precedentemente un altro fattore che può far diventare l'elettronica organica sempre più studiata sono i costi

molto inferiori a quelli dell'elettronica inorganica, sia per i materiali che per i processi di fabbricazione che altrimenti potrebbero limitare la diffusione di alcuni dispositivi.

1.1 L'atomo di 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.

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 (Figura 1-2). 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 (Figura 1-3).

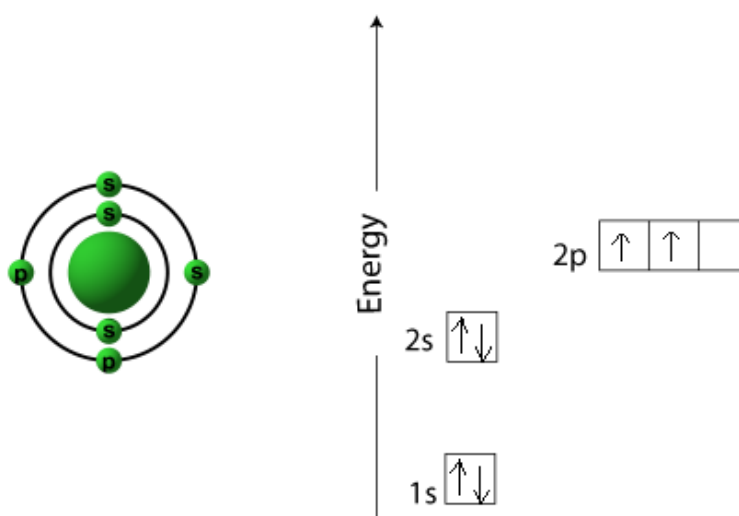


Figura 1-2 Configurazione elettronica del carbonio

Questo processo, ovviamente, richiede una spesa di energia e non può avvenire spontaneamente nel caso in cui l'atomo di carbonio sia isolato. Diversamente accade 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 .

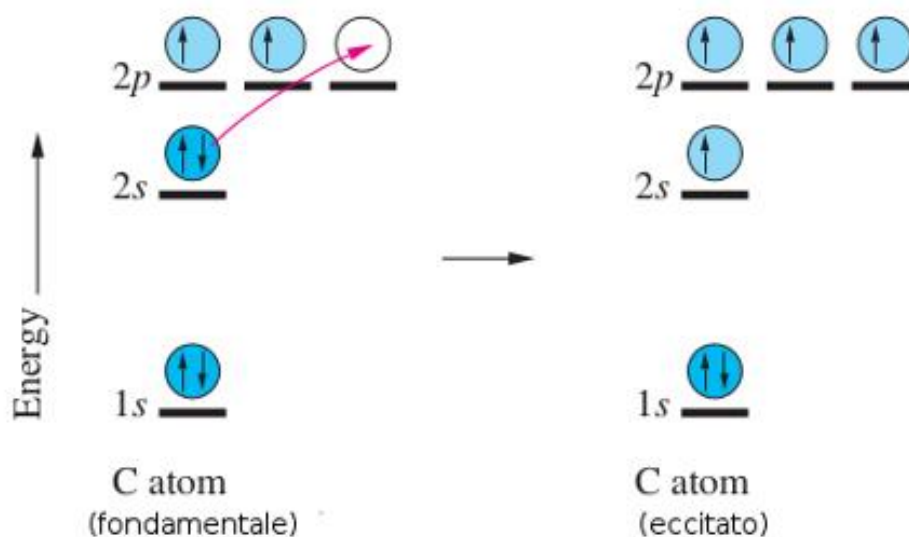


Figura 1-3 Ibridazione del carbonio

Ibridazione sp

Quando si combina l'orbitale atomico $2s$ con un orbitale atomico $2p$ (p_x) 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 ortogonalmente rispetto all'asse su cui si trovano quelli ibridi (Figura 1-4 in giallo gli orbitali p , in viola gli sp).

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).

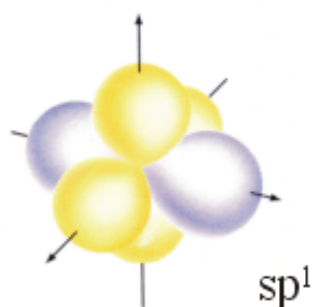


Figura 1-4 Ibridazione sp

Ibridazione sp^2

Questo tipo di ibridazione si forma quando si combinano un orbitale 2s e due orbitali 2p (p_x e p_y), 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 1-5).

L'ibridazione sp^2 è tipica dei composti contenenti 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.

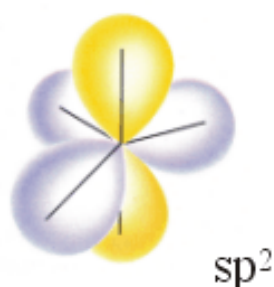


Figura 1-5 Ibridazione sp^2

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 1/4 delle caratteristiche dell'orbitale s e 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 1-6). 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).

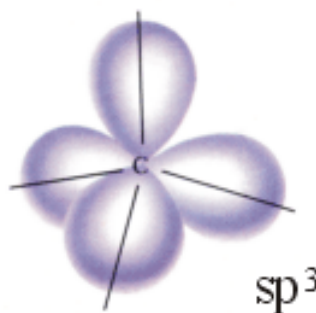


Figura 1-6 Ibridazione sp^3

1.2 Sistemi coniugati

Un sistema coniugato è un insieme di atomi uniti da legami covalenti in cui si alternano legami doppi e legami singoli in una molecola organica. La struttura di queste molecole può essere formata da catene più o meno lunghe di atomi di carbonio oppure da anelli di atomi di carbonio. Ad esempio una catena polimerica coniugata è il poliacetilene (Figura 1-7), mentre un esempio di sistema ciclico coniugato è il benzene.



Figura 1-7 Alternanza di legami singoli e doppi nella catena di poliacetilene

In un sistema coniugato gli orbitali p non ibridi, si estendono su tutta la molecola, formando un sistema di orbitali molecolari con molteplici livelli energetici in grado di accogliere tutti gli elettroni. Le molecole che possiedono questo tipo di struttura vengono anche definite molecole coniugate. Di conseguenza anche gli elettroni contenuti in questi orbitali sono delocalizzati in tutta la catena o anello. Essi cioè non appartengono a un legame o a un atomo particolare, ma a tutto il gruppo. Poiché gli elettroni appartengono a tutto il gruppo, si possono muovere liberamente lungo tutta la catena.

Questo processo di delocalizzazione elettronica viene chiamato risonanza. In un anello di benzene ad esempio non è possibile determinare a priori dove siano localizzati i legami doppi e quelli singoli, le due strutture possibili sono equiprobabili.

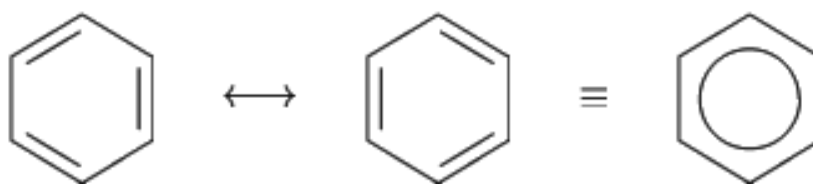


Figura 1-8 Risonanza nel benzene

La struttura molecolare, che si pone a metà tra le due configurazioni limite, viene allora definita ibrido di risonanza (Figura 1-8).

1.3 Modello a bande

Come già detto precedentemente, 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. Prendendo ad esempio un sistema coniugato come la molecola del benzene, essa è costituita da sei atomi di carbonio, quindi possiede sei legami σ e tre 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 può essere osservata in Figura 1-9.

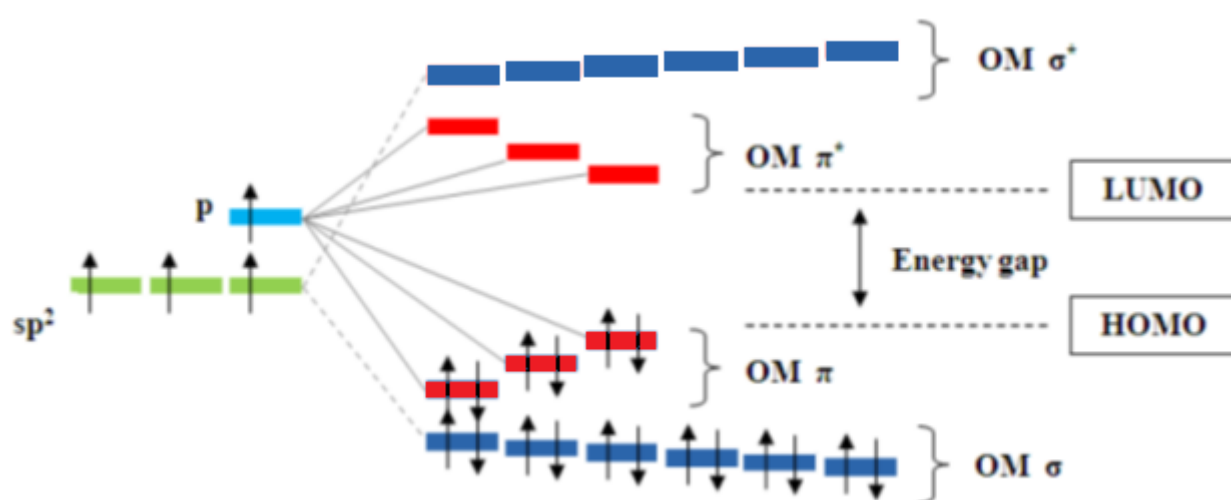


Figura 1-9 Orbitali molecolari nella molecola di benzene

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 ovvero: $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$.

Il valore di E_g dipende dall'estensione dei legami π , ossia dal grado di sovrapposizione degli orbitali p_z 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.

Nel momento in cui due (o più) molecole coniugate sono messe a contatto, tenute assieme da deboli forze di Van der Waals, gli orbitali molecolari tendono a sovrapporsi parzialmente. Quando due orbitali molecolari sono messi in interazione l'uno con l'altro essi si combinano a formare una struttura più complessa detta orbitale intermolecolare in analogia a quanto succede tra due orbitali atomici in un legame covalente. 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 e chiamata banda di trasporto degli elettroni o banda non occupata.

Un modello a bande così definito assomiglia molto al modello utilizzato solitamente per semiconduttori inorganici, bisogna quindi sottolinearne le differenze.

La prima è che essendo le molecole tenute assieme da forze di Van der Waals o da interazioni dipolo-dipolo, sono molto meno forti di quelle di un legame covalente, di conseguenza l'elettrone in un orbitale intermolecolare è maggiormente legato alla propria molecola e non completamente delocalizzato su tutto il gruppo di molecole.

La seconda è che a causa della delocalizzazione degli elettroni la separazione fra i livelli energetici negli orbitali molecolari è molto piccola, solitamente meno di 1eV a differenza dei reticoli inorganici che raggiungono valori di 20eV.

Infine la terza differenza è che l'energia degli orbitali intermolecolari dipende anche dalla direzione reciproca tra le molecole (ad esempio parallele piuttosto che in linea), un legame è tanto più forte quanto maggiore è il livello di sovrapposizione degli

orbitali e maggiore sarà anche la delocalizzazione dei portatori situazione che non ha un analogo nel caso inorganico.

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

1.4 Interazioni 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. 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: l'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 D (donatore) e una molecola A (accettore). Questo si può esprimere attraverso la relazione: $D^* + A \Rightarrow D + A^*$

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

- Il trasferimento Forster (o per risonanza) prevede il passaggio di energia da una molecola all'altra attraverso l'interazione elettromagnetica tra le molecole. La molecola D decade trasferendo tutta l'energia in eccesso alla molecola A senza emissione di luce, in modo risonante. Perché questo meccanismo sia possibile è necessario che lo spettro di assorbimento della molecola A sia parzialmente sovrapposto a quello di emissione della molecola D. In questo processo il tasso di trasferimento di energia è dipendente dalla distanza tra la molecola donatrice e quella accettatrice e può avvenire soltanto fra stati di singoletto.
- Nel trasferimento Dexter (o risonanza di scambio) 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 passa allo stato fondamentale di D. 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 tre 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 (polarone elettronico);
- La struttura della molecola carica viene modificata, si deforma portando alla variazione delle lunghezze di legame (polarone molecolare).
- L'interazione della carica in A con le molecole adiacenti provoca una deformazione reticolare che si estende a più molecole del reticolo (polarone reticolare).

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.

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 e ne è parte integrante.

1.5 Meccanismi di conduzione elettrica

Come sottolineato nel paragrafo 1.3, rispetto ai materiali inorganici, in quelli organici bisogna considerare la non completa delocalizzazione dell'elettrone, l'ampiezza più stretta delle bande fra i livelli energetici e l'anisotropia del legame intermolecolare. Da queste considerazioni si evince che la conduzione elettrica è strettamente legata alle proprietà chimiche e alla morfologia dei materiali utilizzati.

Riassumendo nei materiali organici gli elementi fondamentali del reticolo sono le molecole, gruppi di molecole o polimeri, quindi in generale molto grandi, le molecole sono tenute assieme da deboli legami di Van der Waals che permettono solo modeste interazioni a corto raggio. Il trasporto di carica è affidato ai polaroni, cioè eccitoni carichi, la carica elettrica è quindi localizzata nella molecola che la ospita, i livelli energetici dei polaroni includono anche l'energia associata alla deformazione reticolare, quindi per spostare un polarone va inclusa l'energia elettrostatica del portatore e l'energia elastica della deformazione.

Quindi in base a queste considerazioni, avvalorate da constatazioni sperimentali, mettono in luce come la mobilità nei materiali organici aumenti con la temperatura, con il campo elettrico e con il numero di portatori contrariamente a quanto accade nei semiconduttori tradizionali.

Anche se diffusione e deriva sono alla base del trasporto di carica nei materiali organici come in quelli inorganici, i meccanismi fisici alla base del trasporto stesso sono molto diversi e non completamente noti. Diverse teorie sono state sviluppate negli anni per spiegare la conduzione nei materiali organici e ognuna descrive accuratamente alcuni aspetti del trasporto.

Il modello che ha riscosso maggior successo è il VRH (Variable Range Hopping).

Secondo il modello hopping proposto da Mott, il portatore di carica si muove lungo il reticolo "saltando" per effetto tunnel tra stati energeticamente e spazialmente vicini distribuiti in modo uniforme su tutto il reticolo eseguendo quindi in pratica un

cammino percolativo. Il modello si adatta perfettamente ai materiali organici dove il portatore è quasi vincolato all'interno della singola molecola.

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 tre meccanismi:

- L'effetto tunnel per superare la barriera di potenziale
- La temperatura che fornisce l'energia necessaria a compensare il divario fra i due livelli
- Il campo elettrico esterno che piega le bande e quindi agevola lo spostamento del portatore

Un altro modello che risulta utile analizzare è il modello MTR (Multiple Trapping and Release) in cui 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.

1.6 Interfacce nei semiconduttori organici

Verranno ora analizzati in dettaglio i fenomeni che si verificano all'interfaccia fra semiconduttori organici e metalli con i relativi modelli, particolarmente utili per comprendere affondo le dinamiche di ricombinazione nelle celle solari DSSC.

In un contatto metallo-semiconduttore ideale può essere utilizzato il modello di Shottky-Mott in cui viene implicitamente assunto che non vi siano stati di interfaccia, ovvero che lo spessore dell'interfaccia sia nullo in modo tale che non vi sia caduta fra i due materiali, inoltre si assume anche un livello del vuoto continuo. Con queste assunzioni le barriere di potenziale per elettroni e lacune sono date dalla differenza fra banda di conduzione e livello di Fermi e fra livello di Fermi e banda di valenza rispettivamente.

Nelle interfacce fra metallo e semiconduttore organico queste ipotesi non sono mai verificate, bisogna considerare ciò che avviene nella sottile regione di interfaccia fra metallo e organico, in cui in generale possono accadere vari fenomeni:

- Effetto “push-back”
- Dipoli molecolari e di interfaccia
- Stati di interfaccia
- Trasferimento di portatori

L'effetto push-back consiste in una variazione della funzione lavoro del metallo dovuta alla repulsione elettrostatica tra la nuvola elettronica del metallo e quella del materiale con cui è a contatto che tende a comprimere la nuvola elettronica spingendola verso l'interno del reticolo del metallo, riducendo il dipolo alla superficie e la funzione lavoro del metallo stesso. In pratica quindi ogni interfaccia metallo-organico avrà un proprio offset caratteristico nella funzione lavoro proprio della coppia metallo-organico in esame.

Un dipolo molecolare elettrico si viene a verificare quando due atomi sono congiunti tramite un legame covalente, il valore del momento di dipolo risultante dipenderà dalla carica indotta dallo sbilanciamento della nuvola e dalla lunghezza del legame. In prossimità dell'interfaccia quindi a causa di questo dipolo vi sarà un piegamento di bande che avrà diverso verso a seconda di come è orientato il dipolo stesso. Per semplicità anche questo piegamento di bande che corrisponde a una discontinuità del livello del vuoto può essere considerato come una variazione della funzione lavoro del metallo considerando il corretto orientamento.

Sulla superficie di un materiale di dimensioni finite si formano molti livelli energetici con proprietà elettroniche differenti da quelle degli stati presenti nel volume del materiale che costituiscono la sua struttura a bande. Nei semiconduttori la presenza di stati superficiali contribuisce a determinare il piegamento di bande alle interfacce e la posizione del livello di Fermi. In un semiconduttore inorganico l'interfaccia è ricca di legami pendenti, tanto che normalmente vengono passivati con idrogeno in modo tale da migliorare il funzionamento del dispositivo. Nei semiconduttori organici questo non avviene, perché sono solidi molecolari in cui i legami dello scheletro di carbonio vengono "automaticamente" passivati con l'idrogeno o con altri gruppi funzionali. Questo risulta essere in buona approssimazione vero per interfacce di eterogiunzioni di semiconduttori organici, le interfacce metallo-organico invece sono ricche di stati, principalmente a causa di due motivi. La prima causa può essere per la presenza di impurità nel semiconduttore dovuta a ossidazione o altre reazioni chimiche tra le molecole e il metallo. La seconda può essere invece dovuta a un'interazione elettrostatica tra metallo e semiconduttore, infatti la coda della funzione d'onda del metallo può penetrare nel semiconduttore interagendo con il primo strato molecolare. In questo modo si può avere in corrispondenza dei primi 1-2 strati molecolari una grande dispersione delle bande HOMO e LUMO con le loro code che possono invadere pesantemente il gap.

Questo fenomeno secondo il quale la presenza del metallo induce stati permessi all'interno del gap è noto come IDIS (Induced Density of Interface States) e la sua intensità è proporzionale alla distanza fra semiconduttore e metallo.

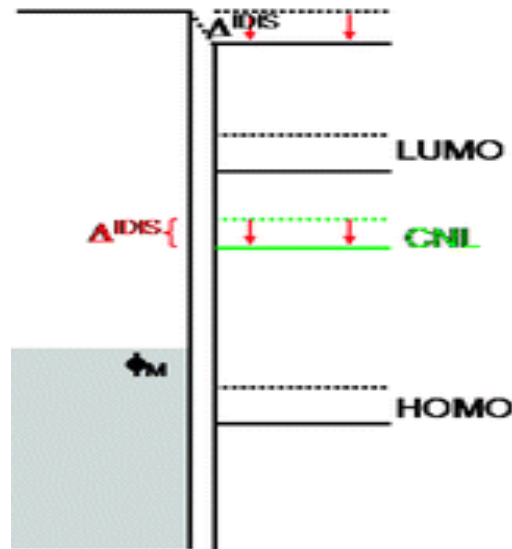


Figura 1-10 Formazione del dipolo di interfaccia grazie all'IDIS

La variazione dei livelli energetici dovuti all'IDIS produce a sua volta una carica superficiale all'interfaccia che determina la formazione di un dipolo di interfaccia per raggiungere l'equilibrio (Figura 10-1).

Per concludere la trattazione esiste un altro importante fenomeno che gioca un ruolo determinante nel definire la posizione del livello di Fermi. Questo fenomeno detto ICT (Integer Charge Transfer) viene a verificarsi quando il metallo ha una funzione lavoro molto elevata (uguale o superiore alla profondità dell'HOMO) oppure molto bassa (uguale o inferiore alla profondità del LUMO).

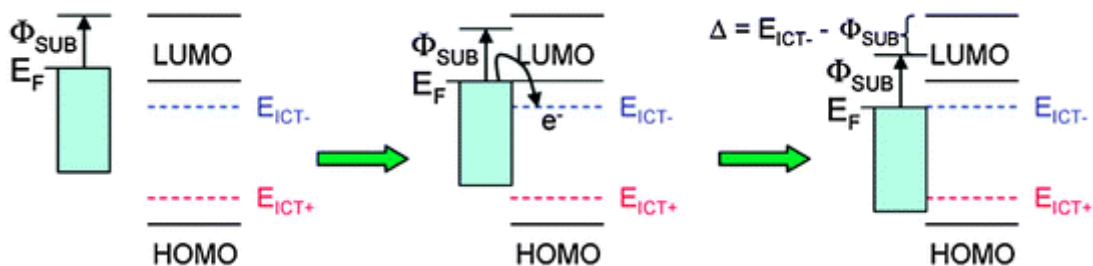


Figura 1-11 Formazione di un polarone negativo secondo il modello ICT

Quando la situazione è quella descritta allora può avvenire uno scambio di carica che coinvolge direttamente i livelli energetici dei polaroni superficiali localizzati dentro le code di stati HOMO e LUMO. In queste condizioni il livello di Fermi risulta bloccato all'interfaccia all'energia di formazione del polarone.

In questo caso si ha quindi un trasferimento fisico di portatori per effetto tunnel attraverso l'interfaccia metallo/organico a stati superficiali polaronici, non è quindi un fenomeno induttivo (Figura 1-11).

1.7 Stati localizzati e ricombinazione superficiale

La trattazione che segue riguarda sinteticamente lo studio della generazione e ricombinazione attraverso stati localizzati e centri di ricombinazione derivata in origine da Shockely, Read e Hall, molto spesso abbreviata in ricombinazione SHR [9]. In particolare dell'intera trattazione si considererà soltanto la parte riguardante la cattura e l'emissione da parte di stati localizzati e la ricombinazione superficiale, questo perché sono questi i due processi che interessano nello studio della ricombinazione in celle solari DSC, che sono di tipo ibrido ovvero hanno una parte organica e una inorganica, ovvero il semiconduttore trasportatore di elettroni il TiO_2 è soggetto a queste dinamiche.

In generale il TiO_2 sia in forma di rutilo che anatase presenta un gap indiretto, ciò sta a significare che sono necessarie tre particelle per ottenere ricombinazione, elettrone, lacuna e fonone in modo tale da variare il momento. Questi eventi sono meno probabili rispetto alle interazioni a due particelle e avvengono in luoghi specifici detti stati localizzati in cui sono possibili queste transizioni e che si trovano fra le bande di conduzione e valenza a causa di imperfezioni nel reticolo, dovute a vacanze o impurità per esempio.

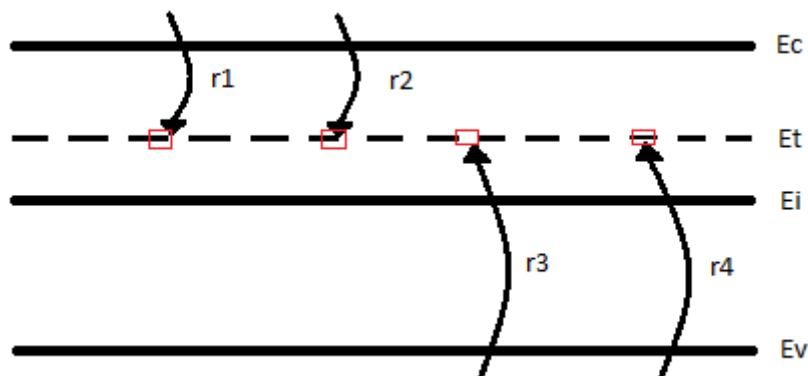


Figura 1-12 Quattro processi che interagiscono con stati localizzati

In Figura 1-12 sono indicati i quattro processi che permettono alle cariche libere di interagire con gli stati localizzati. In particolare nella figura si nota una densità di

questi stati N_t ad un livello energetico E_t all'interno della banda proibita. Questi stati sono di tipo accettore, quindi normalmente neutri quando vuoti e negativi quando pieni, ma analogamente lo stesso processo può essere spiegato anche per il tipo donatore.

Il primo processo r_1 , ovvero la cattura di un elettrone riguarda un elettrone che scende dalla banda di conduzione in uno stato localizzato. Il tasso con cui questo processo avviene è proporzionale alla densità di elettroni n in banda di conduzione, alla densità di stati localizzati vuoti e alla probabilità che un elettrone che sta passando vicino allo stato localizzato venga catturato. La densità di stati localizzati vuoti è data dalla densità di stati totale N_t moltiplicato per uno meno la probabilità che questi siano occupati $f(E_t)$. La probabilità per unità di tempo che un elettrone sia catturato da uno stato localizzato è data dal prodotto della velocità termica degli elettroni v_{th} e da un parametro detto sezione di cattura σ_n ovvero descrive l'efficacia dello stato localizzato nel catturare l'elettrone. Il tasso totale di cattura degli elettroni da parte degli stati localizzati risulta allora:

$$r_1 = n\{N_t[1 - f(E_t)]\}v_{th}\sigma_n$$

Il secondo processo è l'inverso della cattura degli elettroni, ovvero l'emissione di elettroni. L'emissione di un elettrone da uno stato localizzato nella banda di conduzione avviene con un tasso che è dato dal prodotto della densità di stati occupati da elettroni $N_t f(E_t)$ per la probabilità e_n che un elettrone faccia il salto:

$$r_2 = [N_t f(E_t)]e_n$$

All'equilibrio termico i due processi devono essere uguali, di conseguenza si ricava che:

$$e_n = v_{th}\sigma_n n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right)$$

Da cui si ricava che la probabilità di emissione da uno stato localizzato diventa più probabile quando la sua energia è più vicina alla banda di conduzione in quanto $E_t - E_i$ aumenta.

Relazioni analoghe descrivono l'interazione fra stati localizzati e banda di valenza quindi in modo analogo si ricavano il terzo processo, cioè cattura della lacuna e il quarto cioè emissione di una lacuna:

$$r_3 = [N_t f(E_t)] p v_{th} \sigma_n$$

$$r_4 = \{N_t [1 - f(E_t)]\} e_p$$

Ed allo stesso modo visto per gli elettroni si ottiene la probabilità di emissione di una lacuna:

$$e_p = v_{th} \sigma_p n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right)$$

La quale aumenta tanto più quanto lo stato localizzato è vicino alla banda di valenza. All'equilibrio termico ogni processo è bilanciato dal suo inverso quindi $r_1=r_2$ e $r_3=r_4$, ma fuori equilibrio $r_1 \neq r_2$ e $r_3 \neq r_4$ per cui uno dei due processi può dominare rispetto al suo inverso. In generale comunque uno stato localizzato è efficiente soltanto in un verso, quindi come trappola oppure come centro di ricombinazione ovvero ad esempio considerando le lacune con un aumento di r_4 oppure di r_1 non di entrambi. Se lo stato localizzato si trova vicino a metà gap sarà probabilmente un efficiente centro di ricombinazione, se invece è vicino ad una delle due bande probabilmente sarà una trappola per portatori. Questa seconda situazione è proprio quella che si presenta nel TiO_2 in cui vi sono stati localizzati poco sotto la banda di conduzione e che quindi si comportano come trappole per elettroni.

Fino ad ora si è considerato il caso che gli stati localizzati, sia che essi si comportino come trappole o come centri di ricombinazione, siano uniformemente distribuiti nel bulk del materiale semiconduttore. Sulla superficie del semiconduttore però vi è un'abbondanza di stati localizzati aventi energie all'interno dell'intera banda proibita. Anche con tecniche di passivazione adottate ad esempio sul silicio, questi vengono ridotti, ma comunque la loro presenza non è trascurabile e va ad aggiungersi a quelli presenti nel bulk. La cinetica della generazione e ricombinazione è molto simile a quella che avviene nel bulk, ma c'è una eccezione. Mentre per gli stati localizzati nel

bulk veniva usata la densità di stati per unità di volume N_t (cm^{-3}), alla superficie si deve necessariamente usare N_{st} (cm^{-2}) ovvero la densità di stati superficiali per unità di area. Questo perché questi centri sono distribuiti su uno spessore di pochi strati atomici per cui una descrizione in termini di superficie è più corretta rispetto ad una per unità di volume.

2. Il fotovoltaico

Fra i dieci problemi principali dell'umanità dei prossimi 50 anni, elencati dal premio Nobel Richard Smalley nel 2003/2004, il primo è l'energia. Questo perché le riserve di combustibili fossili sono limitate e man mano che i giacimenti di più facile estrazione si esauriscono, le tecnologie per l'estrazione diventano più complesse e più costose. Riserve di carbone abbondano nei paesi che hanno più bisogno di energia: Stati Uniti, Cina, India e Russia e con una serie di reazioni chimiche denominato processo Fischer-Tropsch esso può essere convertito in petrolio. Il carbone che è in realtà recuperabile con un ritorno economico ed energetico conveniente non è però così abbondante, senza dimenticare che esso oltre ad aver un minor contenuto energetico del petrolio è anche il combustibile fossile più inquinante.

Di conseguenza per cercare di risolvere almeno in parte questo grande problema occorre trovare una fonte di energia alternativa che possa avere un ritorno economico ed energetico per cui sia conveniente utilizzarla.

Le fonti di energia rinnovabili sono chiaramente le più indicate ed in generale possono essere distinte nelle seguenti categorie:

- Energia idroelettrica
- Energia eolica
- Biomasse e bioenergia (etanolo, biodiesel)
- Energia geotermica
- Energia solare

Oltre a trovare fonti energetiche alternative un altro passo sulla strada del pieno sostentamento energetico è il miglioramento dei sistemi di conversione. Si stima infatti che oltre il 10% dell'energia elettrica globale venga completamente persa a causa dell'inefficienza dei sistemi di conversione (Figura 2-2). Questo significa che le

perdite di conversione superano attualmente di un ordine di grandezza l'energia eolica e solare a livello mondiale.

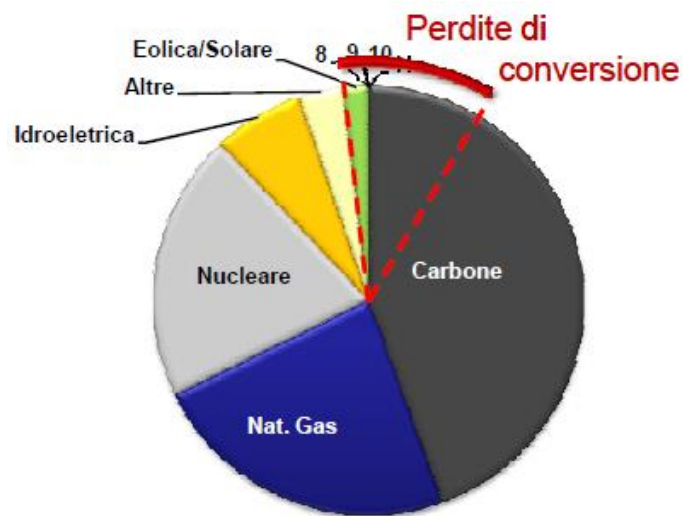


Figura 2-1 Perdite energetiche dovute alla conversione

Nonostante questo va considerato il fatto che l'intera umanità consuma oltre 15 miliardi di Watt l'anno (15TW), il sole con la sua radiazione ne deposita sulla superficie terrestre 120000 TW. Questo dato fa capire quanto poco venga sfruttata l'energia solare a fronte delle sue potenzialità (Figura 2-2). Per fare questo però è necessario migliorare le efficienze delle celle solari e ridurre i costi in termini di Wp/m² in modo da poterla rendere una tecnologia diffusa.

Type	Resource (EJ/year)	Implemented (EJ/year)	Percentage Explored
Solar	2,730,000	0.31	0.0012%
Wind	2,500	4.0	0.16%
Geothermal	1,000	1.2	0.10%
Hydro	52	9.3	18%

Figura 2-2 Confronto fra fonti di energia rinnovabile

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 come detto precedentemente; 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 acqueo, 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.

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 (Figura 2-3).

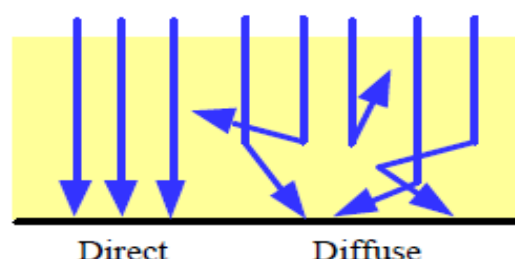


Figura 2-3 I fenomeni di scattering diminuiscono la radiazione diretta e aumentano quella diffusa

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 $0.2 \mu\text{m}$ e $2.5 \mu\text{m}$ e la sua composizione spettrale è:

- $0.2 \mu\text{m} - 0.38 \mu\text{m}$: ultravioletto (6,4% dell'energia totale presente nello spettro);
- $0.38 \mu\text{m} - 0.78 \mu\text{m}$: visibile (48%);
- $0.78 \mu\text{m} - 2.5 \mu\text{m}$: 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 $300\text{W}/\text{m}^2$. Il valore $1\text{kW}/\text{m}^2$ (o equivalentemente $100\text{mW}/\text{cm}^2$, 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 ϕ l'angolo che il sole forma con la superficie terrestre, detto angolo di elevazione solare, in un determinato punto, h lo spessore dell'atmosfera. Allora la distanza d percorsa dalla luce nell'atmosfera è pari a:

$$d = \frac{h}{\sin\phi}$$

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

Sulla superficie terrestre è matematicamente espresso come:

$$AM = \frac{1}{\sin\phi}$$

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

$\phi=90^\circ$ AM = 1 (AM1) e $d = h$;

$\phi=30^\circ$ AM = 2 (AM2) e $d = 2h$;

$\phi=42^\circ$ AM = 1.5 (AM1.5).

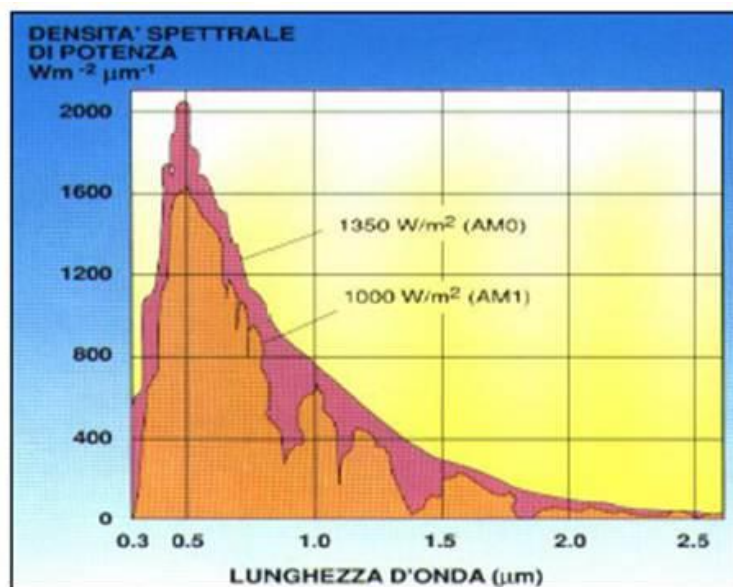


Figura 2-4 Confronto fra distribuzione spettrale della radiazione solare con AM0 e AM1.5

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

In Figura 2-4 si può notare il confronto fra la distribuzione spettrale della radiazione solare al suolo AM1.5 e fuori dall'atmosfera AM0. La presenza di numerose buche nello spettro relativo all'indice AM1.5 non presenti in quello AM0 sono dovute all'assorbimento delle molecole che compongono l'atmosfera.

2.1 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.

Attualmente le tecnologie fotovoltaiche possono essere suddivise nelle seguenti grandi famiglie (Figura 2-5):

- Silicio cristallino (prima generazione)
- Thin-Film (seconda generazione)
- Multigiunzione (terza generazione)
- Tecnologie emergenti (organic, quantum-dot, ecc)

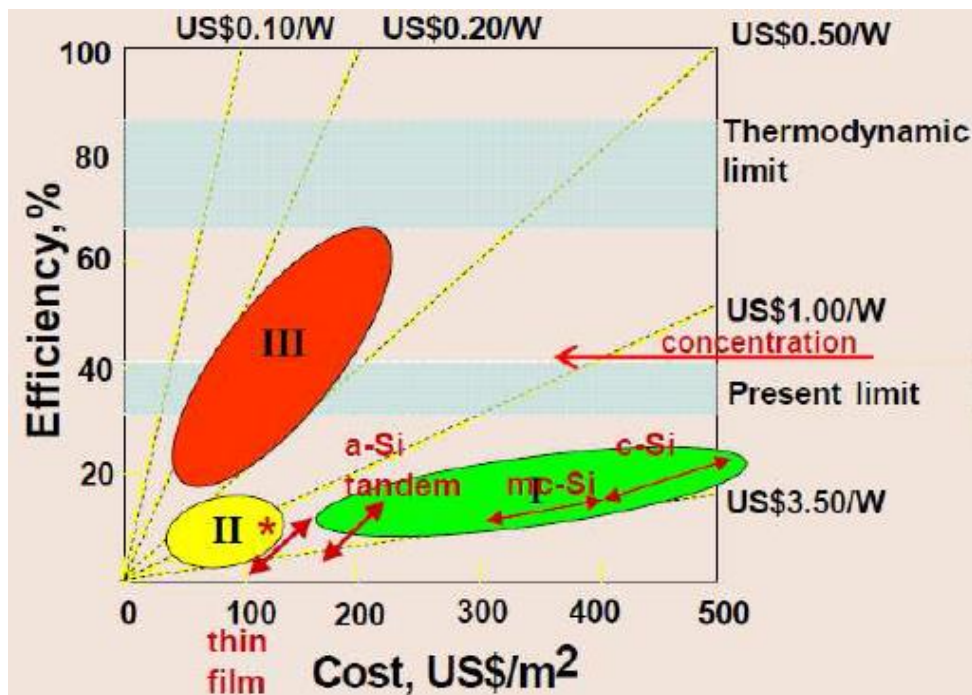


Figura 2-5 Confronto fra le tre generazioni fotovoltaiche in termini di efficienza- $\$/m^2$

La maggior parte del mercato del fotovoltaico (circa il 90%) attualmente si basa su pannelli il cui materiale fotoattivo è costituito da silicio (Figura 2-6). Questi a loro volta si suddividono ulteriormente in diverse varietà con prestazioni e prezzi differenti.

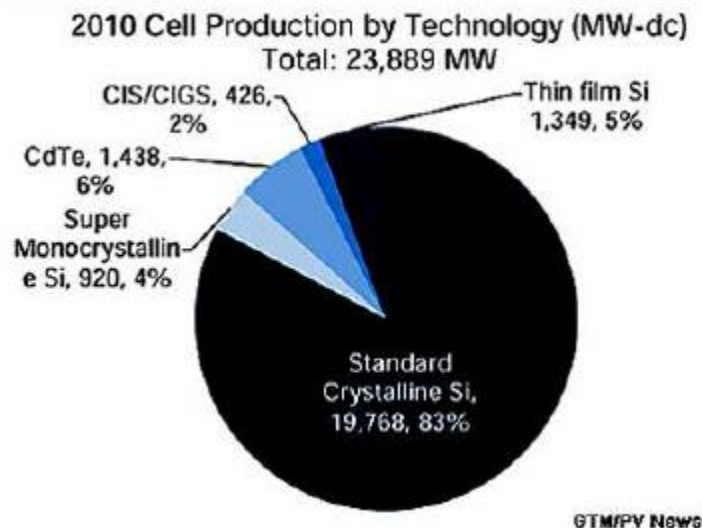


Figura 2-6 Confronto fra le diverse produzioni di celle fotovoltaiche

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%.

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 (Figura 2-7).



Figura 2-7 Pannelli fotovoltaici in Si monocristallino e policristallino

Le tecnologia a film sottile (thin-film) è una categoria di fotovoltaico realizzata mediante la deposizione di molteplici strati sottili di spessore compreso tra il micrometro e la decina di nanometri su un substrato plastico o di vetro o metallico (Figura 2-8).

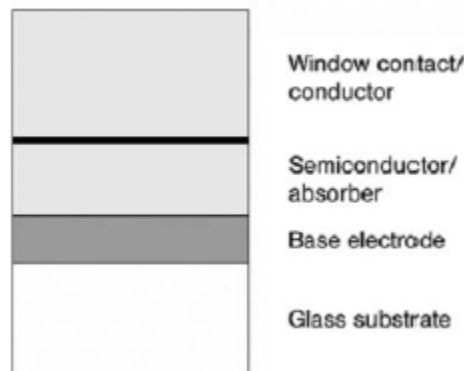


Figura 2-8 Strati costituenti una cella solare a film sottile

Questi strati molteplici di materiale costituiscono giunzioni singole, doppie o multiple che danno origine all'effetto fotovoltaico. Le celle vengono ricavate dagli strati precedentemente realizzati mediante l'utilizzo di appositi laser. Il substrato è non rigido per consentire la realizzazione di lunghe lamine poco pesanti che possano essere arrotolate e facilmente installate.

Tra le varie tipologie di applicazioni a film sottile in commercio di seguito sono elencati le principali in base al materiale utilizzato nella realizzazione della giunzione (Figura 2-9):

- Silicio Amorfo;
- Tellururo di Cadmio;
- Seleniuro di Rame Indio e Gallio (CIGS);
- Organiche;
- Dye-sensitized.

I vantaggi della produzione delle celle a thin-film si possono riassumere in due punti:

- Processi di fabbricazione semplici, totalmente automatizzati e facilmente adattabili a nuove innovazioni (deposizione chimica da vapore);
- Realizzazione di una circuiteria a struttura monolitica integrata: non è necessario l'assemblaggio di ogni singola cella.

Si evince che le applicazioni a film sottile vantano un costo assai inferiore rispetto alle altre controparti.

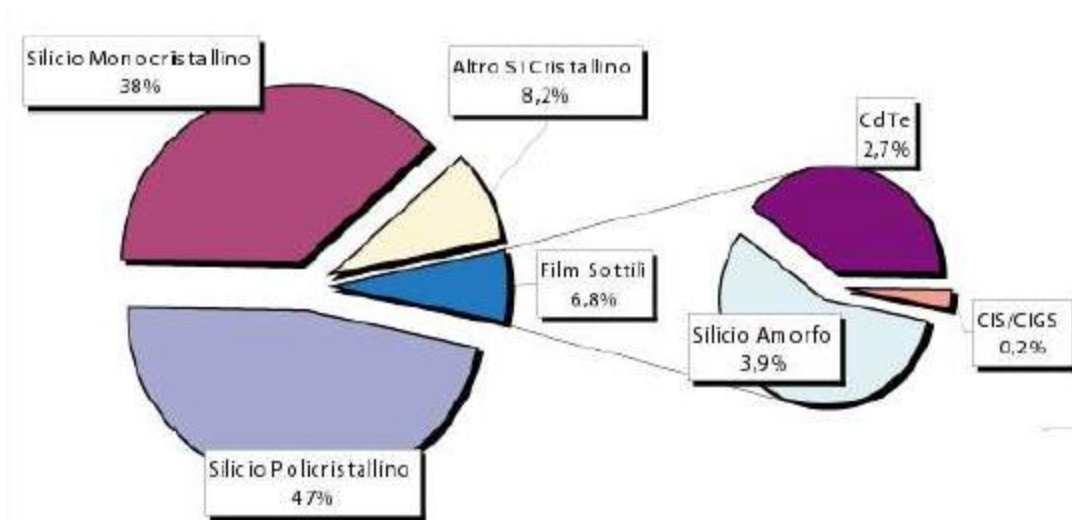


Figura 2-9 Produzione attuale di celle solari a film sottile

Ciò viene compensato, però, da un rendimento inferiore. Nonostante il mercato sia ancora dominato dalla tecnologia basata sul Silicio cristallino, le tecnologie thin-film stanno trovando sempre maggiori applicazioni specialmente in ambito architettonico

grazie alla loro semplicità di installazione e produzione, al minor impatto visivo fornito e al leggero peso che ne consente l'applicazione estensiva su tetti.

Il Tellururo di Cadmio (CdTe) è un composto formato dal Tellurio e dal Cadmio con caratteristiche simili al Silicio. Grazie alle sue proprietà di semiconduttore di tipo p è facile realizzare una eterogiunzione pn accostandolo al Solfuro di Cadmio (CdS). Con eterogiunzione si intende una giunzione tra materiali aventi gap energetici diversi. I principali vantaggi di questa applicazione sono:

- Costi inferiori sia a livello di materiale sia di produzione rispetto al Silicio amorfo;
- Semplicità di riciclaggio pari a quasi il 95% del materiale;
- Maggiore assorbimento dell'energia luminosa e resa più elevata rispetto al Silicio amorfo in condizioni di luminosità diffusa o diretta;
- Maggiore stabilità nel tempo rispetto al Silicio amorfo.

Il suo utilizzo risale solamente all'ultimo decennio. Le sue applicazioni non sono esenti da svantaggi. A temperatura ambiente il semiconduttore è stabile ma in particolari situazioni lavorative emana esalazioni tossiche. Per ovviare a questo problema viene incapsulato in lastre tipicamente di vetro in grado di resistere anche in situazioni di incendio.

La tecnologia basata sul Seleniuro di Rame Indio e Gallio, comunemente abbreviata in CIGS, risale ad una ventina di anni fa, nonostante le proprietà siano sotto studio da quasi la metà dello scorso secolo. La struttura base è caratterizzata da un substrato di vetro su cui viene realizzata una eterogiunzione formata da CIGS come semiconduttore intrinseco di tipo p e un semiconduttore di tipo n quale l'Ossido di Zinco (ZnO) drogato con Alluminio (Figura 2-10). Spesso un sottile strato neutro separa le due regioni per aumentare l'efficienza e la robustezza della giunzione.

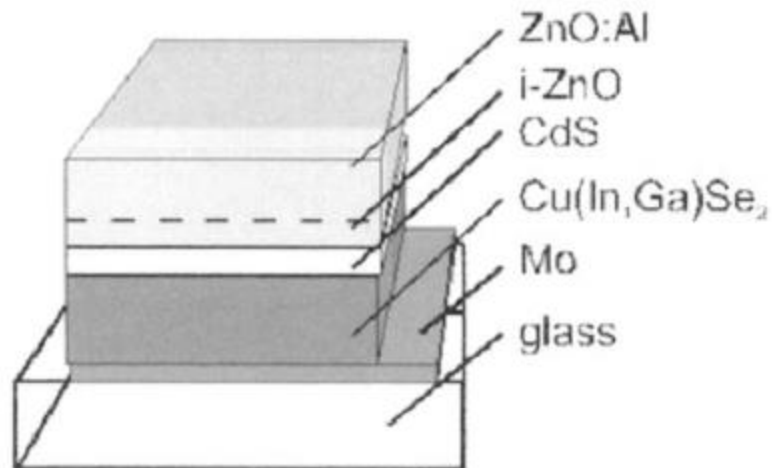


Figura 2-10 Struttura di una cella in seleniuro di rame indio e gallio CIGS

In ambito thin-film è il materiale semiconduttore che permette attualmente di ottenere la maggiore efficienza nella conversione della luce riuscendo quasi a concorrere con il Silicio policristallino. Il problema della tossicità esiste anche in questo composto ma in quantità nettamente inferiore al Tellururo di Cadmio.

Le celle fotovoltaiche organiche sono caratterizzate da una parte fotoattiva basata sui composti organici del Carbonio. Hanno una struttura comune fra tutte le tipologie: un substrato di vetro o plastica fa da supporto a strati sottili contenenti i materiali fotoattivi frapposti tra due elettrodi conduttivi.

Esistono due sottotipologie di celle solari organiche:

- Organiche: la parte attiva è totalmente organica o polimerica.
- Ibride: il materiale organico viene mescolato con un materiale inorganico capace di una buona conduzione di elettroni. Vengono uniti assieme in una eterogiunzione fotoattiva. Il materiale organico funge da fornitore di cariche mentre l'inorganico ne agevola la trasmissione sino agli elettrodi. Di questa categoria fanno parte le celle solari DSSC oggetto dell'intera tesi e trattate nel capitolo 3.

Il pregio dei materiali fotovoltaici organici è che essi possono essere depositati su larghe aree o su pellicole in soluzione liquida mediante processi tipici dell'industria della stampa quali l'ink jet printing e lo screen printing (simile alla serigrafia). Si tratta

di processi additivi in cui gli scarti di materiale sono notevolmente esigui. Inoltre, a differenza di molte applicazioni a film sottile, non vi è rischio nella maggior parte dei casi di esalazioni tossiche rendendo la presenza di strati contenitivi superflua.

Nelle celle solari a quantum well, un semiconduttore con un piccolo gap energetico viene inserito tra due fette di semiconduttore con un gap energetico maggiore. Le celle solari a pozzo quantico vengono realizzate con semiconduttore appartenenti al terzo gruppo della tavola periodica degli elementi (ad esempio: Gallio, Indio e l'Alluminio) e al quinto gruppo (ad esempio: Fosforo, Arsenico, Antimonio). Una scelta tipica è quella di utilizzare i composti GaAs e AlGaAs. In particolare questi ultimi due composti sono caratterizzati da un gap energetico diverso. Se i due semiconduttori vengono posti a contatto, gli elettroni nella banda di conduzione del GaAs non riescono a propagarsi nella regione AlGaAs.

La differenza tra i due gap energetici funge da barriera quantica. Tornando ai composti scelti come esempio, inserendo uno strato sottile di GaAs tra due strati molto spessi di AlGaAs si viene a creare una trappola per i portatori del primo.

Gli effetti del confinamento quantico hanno luogo quando lo spessore del pozzo diventa paragonabile alla lunghezza di coerenza dei portatori. Di conseguenza gli elettroni nella banda di conduzione e le lacune nella banda di valenza del semiconduttore GaAs sono confinati nel pozzo e possono occupare un numero discreto di livelli energetici e muoversi solamente in due dimensioni. E' possibile utilizzare questi portatori intrappolati per generare energia. Ovviamente il salto degli elettroni nella banda di conduzione e delle lacune nella banda di valenza avviene grazie all'effetto fotovoltaico irradiando di luce il pozzo quantico.

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 37% (Figura 2-11). 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. 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.

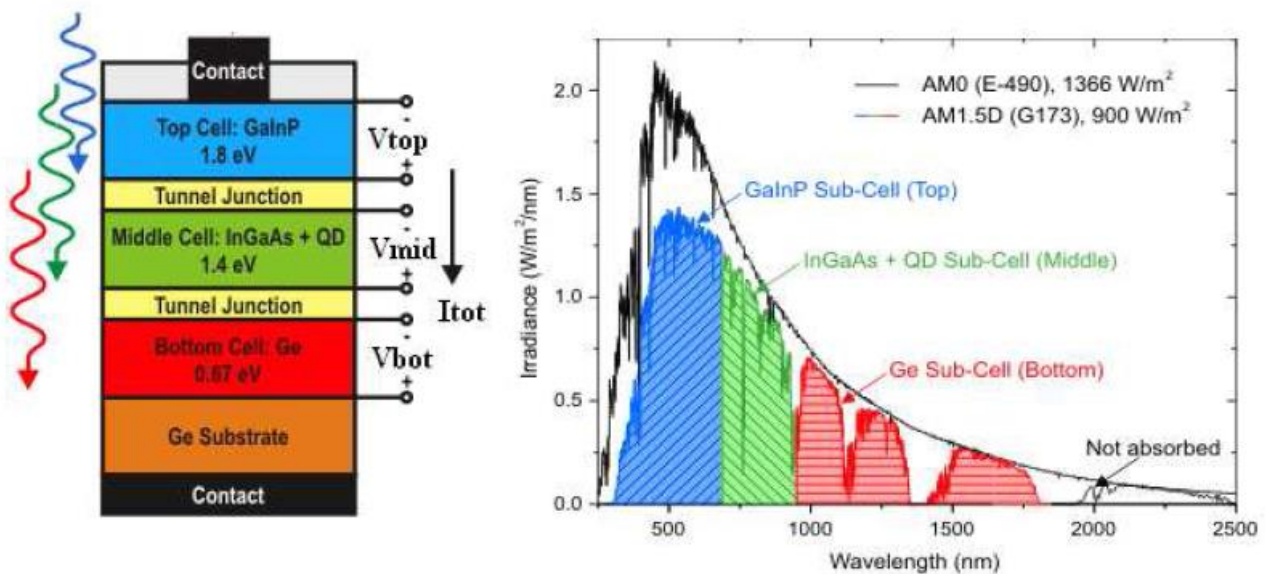


Figura 2-11 Esempio di una cella multigiunzione in cui i diversi materiali assorbono parti di spettro solare diverse

Negli ultimi anni per applicazioni di nicchia quali satelliti o il solare a concentrazione che necessitano di alto rendimento al posto del Silicio viene utilizzato proprio l'Arseniuro di Gallio. Questo composto semiconduttore ha molteplici pregi rispetto al Silicio godendo di una più alta saturazione di velocità degli elettroni, più alta mobilità degli elettroni e soffrendo di un minor rumore termico. Ciò comporta notevoli pregi:

- Migliore conversione della radiazione dello spettro solare in energia elettrica;
- Strati di materiali più sottili per ottenere effetto fotovoltaico;
- Maggiore tolleranza alle alte temperature e minor degradazione che si traducono in una maggiore robustezza e durata della cella.

Il motivo principale per cui questo semiconduttore non ha soppiantato il Silicio è che risulta molto più difficile da produrre ed è molto più raro. I costi di una cella superano di tre-cinque volte una ottima cella in Silicio monocristallino.

Esistono due principali applicazioni di celle al GaAs: celle a singola giunzione, celle a tripla giunzione.

La principale differenza tra le due applicazioni è che la cella a tripla giunzione riesce a sfruttare meglio lo spettro solare dato che ogni giunzione è specializzata nella conversione di una determinata parte dello spettro. La fabbricazione delle celle GaAs avviene per deposizione chimica da vapore similmente a quanto avviene per le celle a film sottile.

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

multigiunzione) 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.

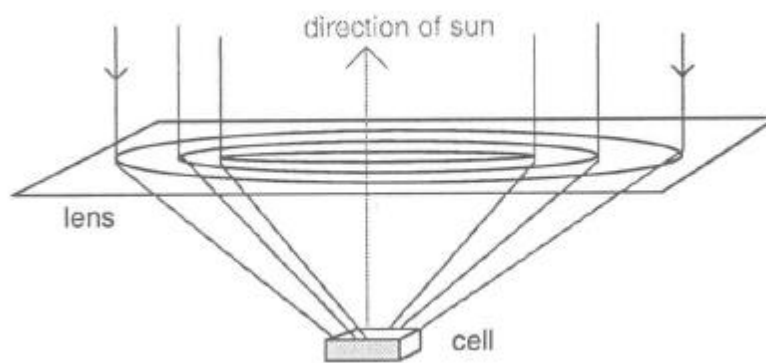


Figura 2-12 Schema di un sistema a concentrazione

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 superare il 40% (Figura 2-12). Si riporta in figura 2-13 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 ai record ottenuti in laboratorio realizzati con singole celle: l'efficienza del modulo fotovoltaico, ottenuto dalla connessione di più celle, risulta necessariamente inferiore.

Best Research-Cell Efficiencies

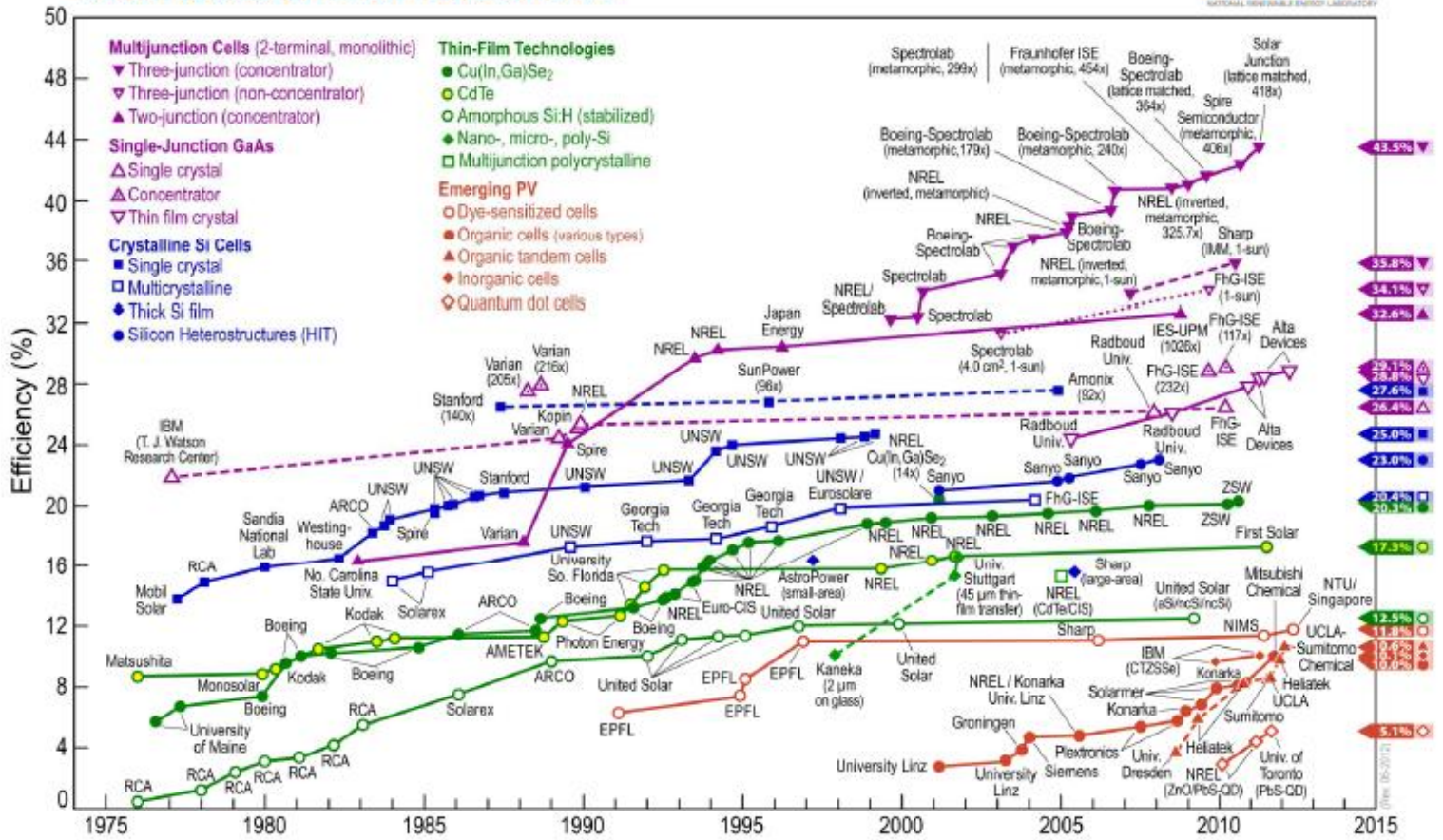


Figura 2-13 Evoluzione delle tecnologie fotovoltaiche da 1975 ad oggi

2.2 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 connesso, la corrente I assume valori compresi tra 0 e I_{sc} , generando una caduta di tensione V legata alla relazione $V = R \cdot I$. 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 $I_{dark}(V)$ (Figura 2-14).

La corrente che circola sul carico è quindi data da:

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

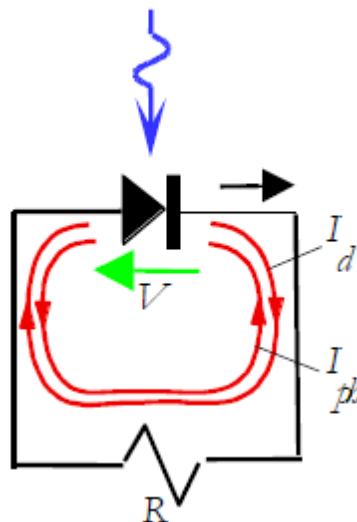


Figura 2-14 Schematizzazione di una cella solare illuminata con carico R

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

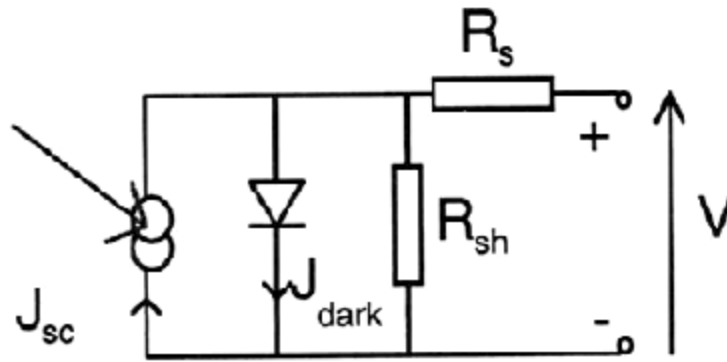


Figura 2-15 Modello equivalente di una cella solare

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 (shunt) 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 (Figura 2-15).

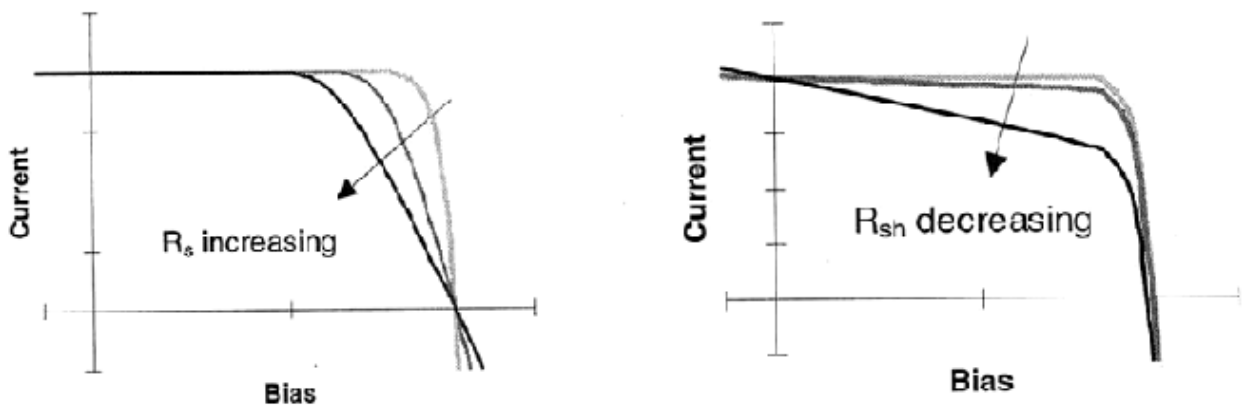


Figura 2-16 Effetto dell'aumento della resistenza serie e della diminuzione della resistenza parallelo sulla caratteristica I-V

La corrente estratta considerando le non idealità della cella risulta (Figura 2-16):

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

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:

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

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} di conseguenza $P_{\max} = J_{\max} \cdot V_{\max}$ (Figura 2-17).

Una figura di merito di notevole interesse è data dal fattore di quadratura o fill factor (FF) espresso da:

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

Il FF fornisce informazioni sulla “quadratura” della caratteristica J-V (o analogamente I-V).

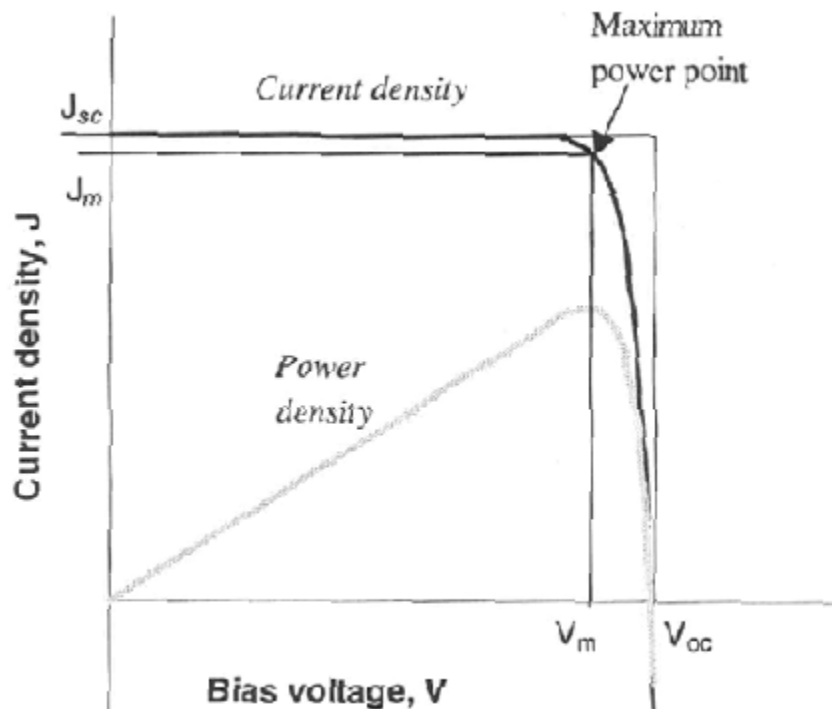


Figura 2-17 Caratteristiche P-V e J-V con determinazione del punto di massima potenza

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.

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.

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

Oltre ad un rendimento elettrico è possibile definire un'efficienza quantica esterna EQE (External Quantum Efficiency) definita come il rapporto fra il numero di coppie elettrone lacuna estratte ed il numero di fotoni incidenti e un'efficienza quantica interna IQE (Internal Quantum Efficiency) definita come il rapporto tra il numero di coppie elettrone lacuna estratte ed il numero di fotoni assorbiti nello strato attivo della cella.

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

IQE misura l'efficienza del processo di generazione della carica ed è legato principalmente al tasso di dissociazione degli eccitoni.

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

L'efficienza quantica esterna ed interna sono legate dalla relazione $EQE = \alpha \cdot IQE$ dove α indica il rapporto fra la radiazione assorbita nello strato attivo e la radiazione totale incidente.

3. Celle solari organiche DSSC

Le celle solari dye sensitized (DSSC o DSC), inventate da Michael Gratzel 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 su cui è depositato 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 diffuso 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/tri-ioduro, 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 deposto 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. In Figura 3-1 è riportato uno schema della struttura di una cella DSSC.

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.

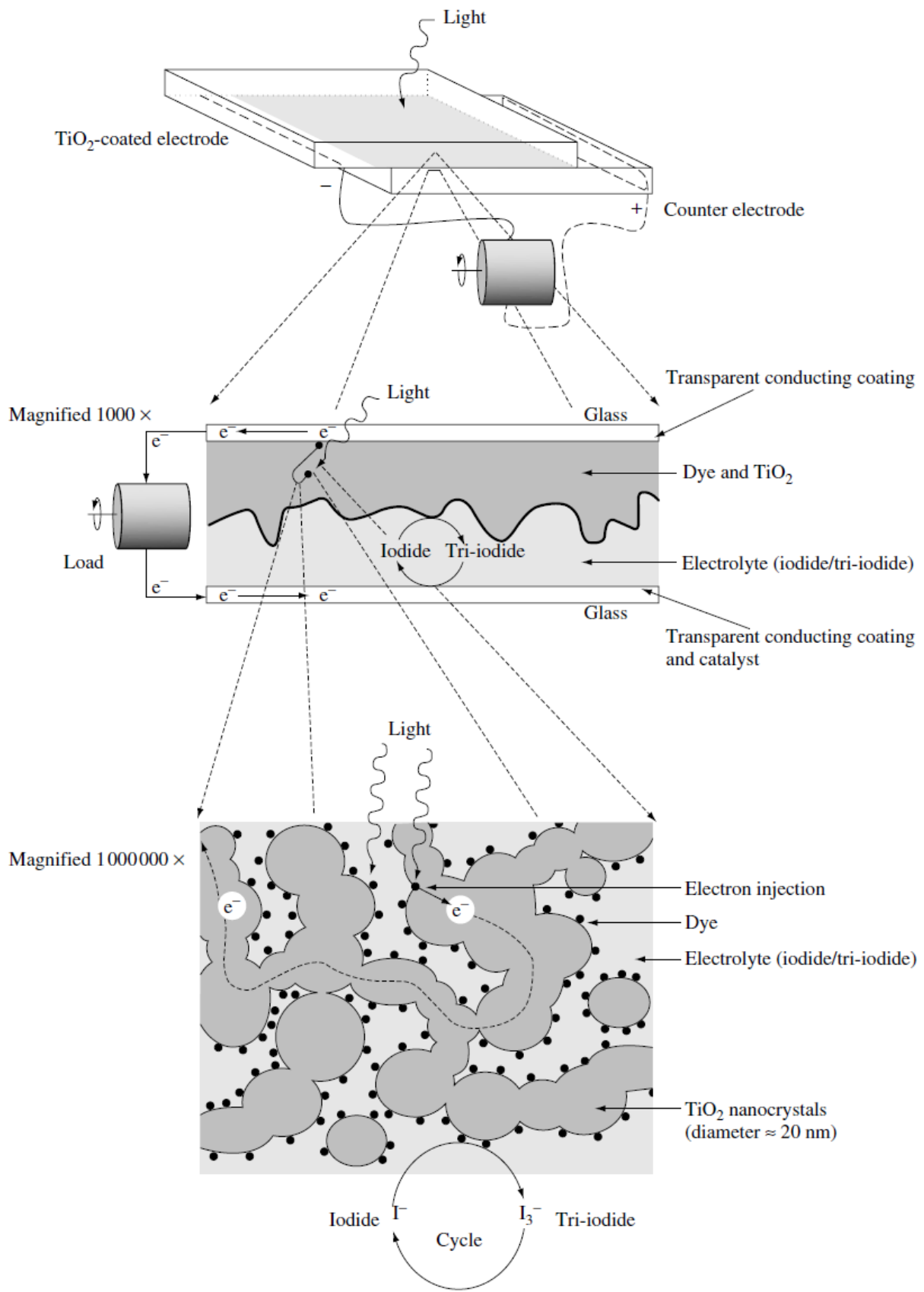


Figura 3-1 Struttura schematica di una cella DSSC

3.1 Principio di funzionamento

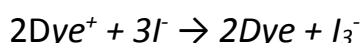
Dopo aver introdotto brevemente gli strati che costituiscono la cella, si vedrà ora in maggior dettaglio quali sono i processi che consentono la conversione energetica.

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 tri-ioduro generato migra per diffusione verso il controlettrodo e, una volta raggiunto, si riduce acquistando elettroni forniti dal circuito esterno. In seguito alla

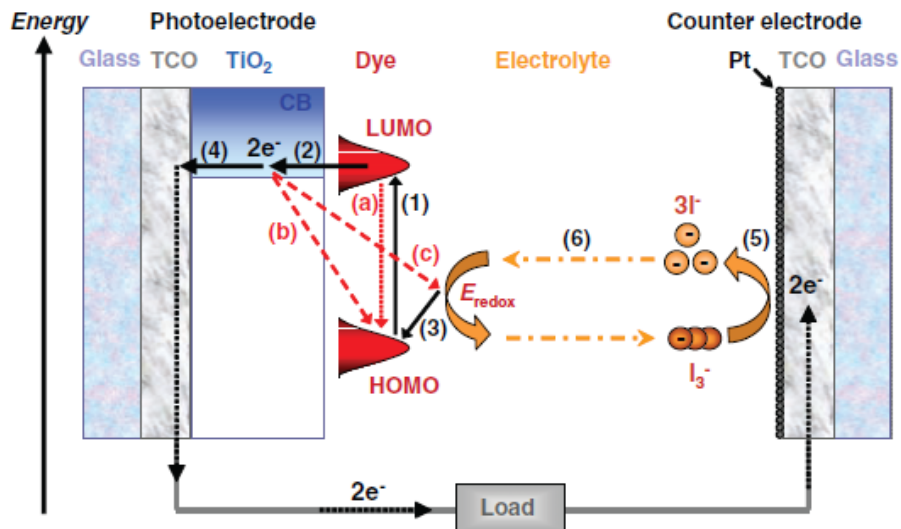
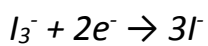


Figura 3-2 Schematizzazione del principio di funzionamento di una cella DSSC

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.

3.2 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 nano porosa 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.

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

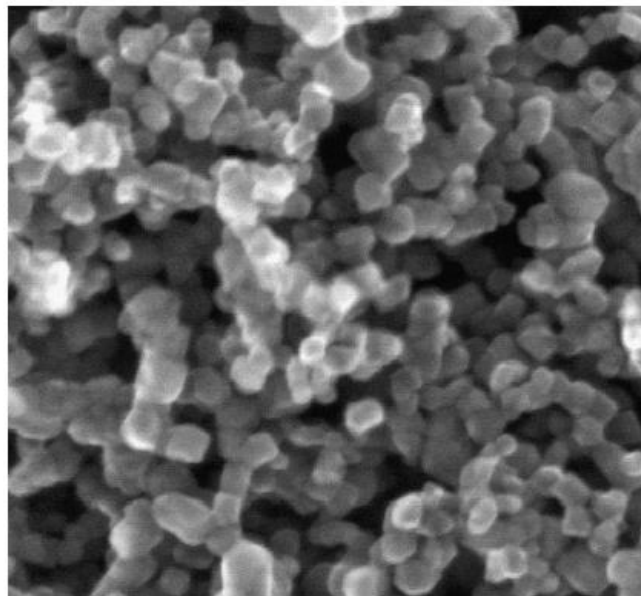


Figura 3-3 Struttura nano porosa del biossido di titanio

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.

3.3 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 solare 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 10⁸ 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.

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 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 e inorganici (più precisamente metallorganici).

I pigmenti inorganici, che comprendono metalli complessi, hanno una maggior

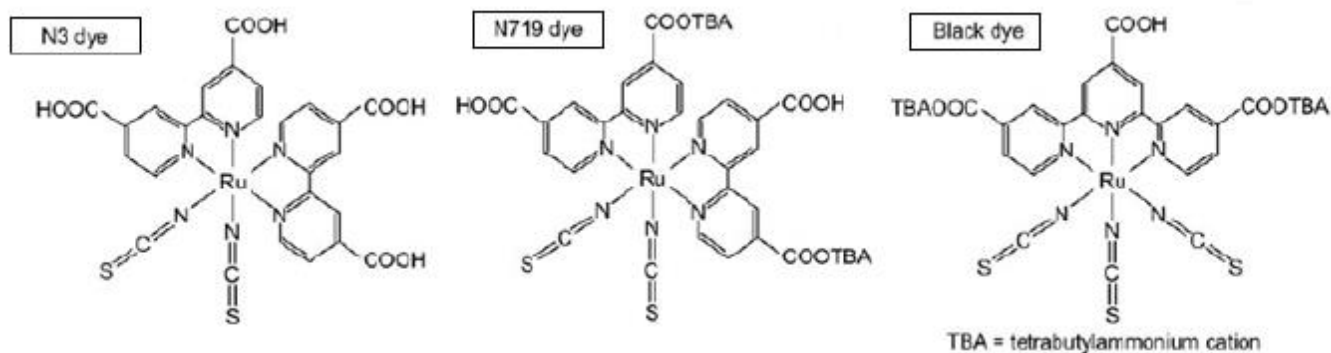


Figura 3-4 Struttura molecolare di alcuni coloranti a base di Rutenio

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 bipyridile di rutenio. Tra i coloranti del primo

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

Figura 3-5 Prestazioni raggiunte dai tre coloranti di Figura 3-4

gruppo, i quali consentono un'ottimizzazione dell'iniezione degli elettroni grazie al gruppo carbossilato, troviamo l'N3, l'N719 ed il "black dye" (Figura 3-4). Questi pigmenti sono quelli che assicurano prestazioni migliori.

Come si può osservare dalla Figura 3-5 dove sono messe a confronto le prestazioni di questi tre coloranti, spicca l'N719 in particolare per la V_{oc} decisamente maggiore

rispetto agli altri e un FF ed efficienza leggermente migliori. Proprio questo particolare colorante sarà studiato in modo più approfondito essendo quello utilizzato nelle celle DSC analizzate.

Le celle analizzate in laboratorio, provenienti dall'Università di Tor Vergata, hanno come fine ultimo quello di essere utilizzate come elemento decorativo ad esempio posizionandole all'esterno delle finestre degli edifici, potendo diventare un elemento architettonico e contemporaneamente provvedere al sostentamento energetico dell'edificio. Dovendo quindi essere posizionate su delle finestre chiaramente devono permettere di poter vedere all'esterno dell'edificio, devono quindi avere un certo grado di trasparenza, cosa che va a discapito del rendimento della cella perché vuol dire che parte della radiazione visibile deve riuscire ad attraversare la cella senza essere assorbita, ma può rendere la cella un buon investimento sia sotto l'aspetto architettonico che energetico.

L'N719 è di colore rosso, ciò significa che tenderà ad assorbire tutto lo spettro del visibile tranne il rosso ottenendo una discreta trasparenza, con le ottime qualità esposte nella Figura 3-5, anche in confronto alla black-dye che essendo nera assorbe tutto lo spettro del visibile e quindi non può essere scelta come colorante per queste celle. Lo spettro di assorbimento del l'N719 è riportato in Figura 3-6, un picco di

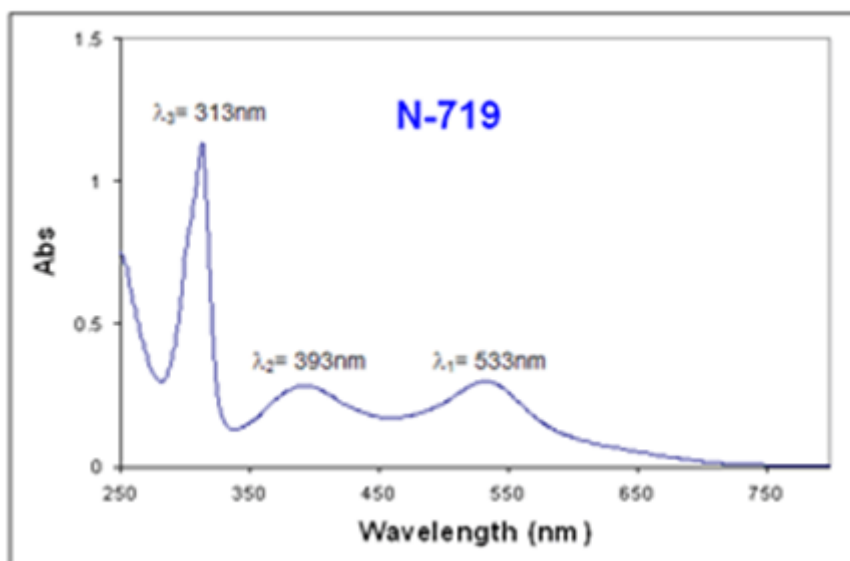


Figura 3-6 Spettro di assorbimento del N719

assorbimento nel UV a 313nm, di fatto non sfruttabile, e due picchi a 393nm nel vicino UV e a 533nm nel verde, per poi decrescere fortemente oltre i 650nm, dove appunto nella zona del rosso non si ha assorbimento ma riflessione.

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.

Con i coloranti polinucleari al bipyridile 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.

Nella prima cella DSSC del 1991, Gratzel utilizzò un colorante con tre centri di rutenio (Figura 3-7), attualmente i coloranti a base di rutenio utilizzano un unico centro di rutenio (come visto in Figura 3-5), risultando in molecole più semplici ed essendo il

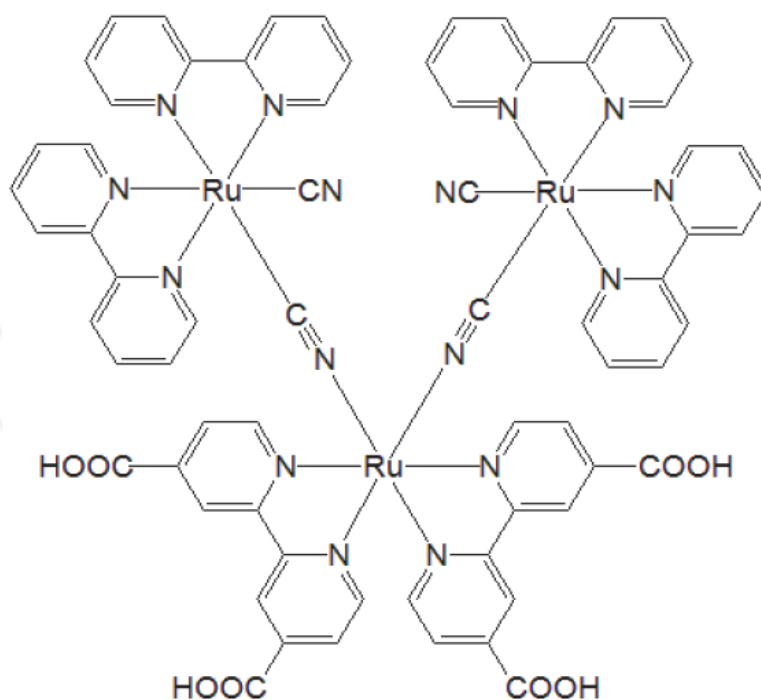


Figura 3-7 Colorante utilizzato da Gratzel nel 1991

rutenio particolarmente raro e costoso, più a basso costo. Per migliorare le prestazioni del colorante si è allora scelta, dopo osservazioni sperimentali la strada della protonazione.

Nell'ingegnerizzazione della molecola di colorante la protonazione, ovvero l'aggiunta di protoni alla molecola di colorante, viene utilizzata perché è stato osservato come il numero di protoni nella molecola di colorante al rutenio vada a spostare il livello di Fermi in fase di assorbimento. Quando una molecola di colorante che contiene dei gruppi carbossilici assorbe la radiazione luminosa questi gruppi che fanno da ancoraggio per la molecola con il TiO_2 trasferiscono la maggioranza degli elettroni sulla superficie del TiO_2 e la carica positiva sulla superficie fa spostare il livello di Fermi in direzione positiva. Il campo elettrico associato al dipolo di interfaccia generato dalla carica positiva serve da aiuto all'iniezione di elettroni dal colorante eccitato verso la banda di conduzione del TiO_2 aumentando quindi la corrente fotogenerata. D'altra parte però lo spostamento del livello di Fermi ha diminuito il gap fra il livello di Fermi stesso e la coppia redox ioduro/triioduro con conseguente diminuzione della tensione di circuito aperto. Per contro se il colorante non è stato sottoposto a protonazione risulterà avere una maggiore tensione di circuito aperto, ma una minore corrente di corto circuito perché l'iniezione non viene favorita. Di conseguenza risulta esserci un grado di protonazione ottimo per il colorante in cui il prodotto fra tensione di circuito aperto e corrente di corto circuito è più alto massimizzando quindi l'efficienza della cella.

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.

3.4 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 TiO_2 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 buone prestazioni. 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.

Una soluzione alternativa all'utilizzo di un elettrolita liquido è quella di utilizzare un elettrolita solido, dando vita alle Solid State DSSC con efficienze ottenute da Michael Graetzel del 15% nel 2013. In questo tipo di celle solari il liquido ionico è sostituito da una perovskite, materiale chiamato così perché ha la struttura cristallina dell'ossido di calcio e titanio CaTiO_3 . La famiglia delle perovskiti è ampia ed intensamente studiata per trovare l'elettrolita solido più adatto, il più comunemente usato è $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ dove si può notare uno dei svantaggi più comuni delle perovskiti utilizzate attualmente ovvero la presenza del piombo.

Le celle solari che utilizzano le perovskiti hanno V_{oc} più elevate delle comuni DSC con elettrolita liquido arrivando a 1V, 1.5V. Questo tipo di soluzione risulta essere molto promettente ed in continuo sviluppo non essendo ancora la sua affidabilità nel tempo sufficiente ad un utilizzo commerciale.

3.5 Il catalizzatore

Il catalizzatore depositato sul controlettrodo ha la funzione di accelerare il processo di riduzione degli ioni tri-ioduro. 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.

4. Tecniche di misura su celle solari DSSC

Nei prossimi paragrafi verranno illustrate le tecniche di misura che sono implementate in laboratorio oltre alla determinazione di un modello circuitale proprio di questo tipo di celle solari.

Per tutte le tecniche di misura che seguiranno quando sarà necessaria una fonte di illuminazione sarà utilizzata una matrice di led bianchi 10x10 per un totale di 100W calibrato in modo tale da fornire sulla cella solare la potenza ottica di 1Sun (se non indicato diversamente).

I due strumenti principali con cui verranno effettuate le tecniche di misura che seguono sono un Agilent E5263A per le misure di V_{oc} , J_{sc} e I-V mentre uno Solartron 1260 per le misure di impedenza. Questo secondo strumento risulta particolarmente adatto per le misure di EIS su celle solari DSC grazie alla possibilità di poter fornire piccoli segnali di frequenza molto bassa (fino a 50mHz) il che permette di indagare i fenomeni che riguardano ad esempio il trasporto per diffusione nell'elettrolita il quale è un fenomeno decisamente più lento di quelli presenti negli altri tipi di celle solari. Questi due strumenti sono interfacciati tramite scheda GPIB e controllati tramite un apposito programma in MATLAB.

Seguono ora i diversi tipi di misura che vengono effettuate sulle celle solari DSC in laboratorio.

4.1 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,
- spettroscopia di impedenza (EIS).

Queste misure vengono effettuate in seguito ad una preliminare esposizione di 3 minuti 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 possibili tra loro le diverse caratterizzazioni, impedendo che l'ordine di esecuzione vada ad influire sui risultati.

Dopo aver effettuato le misurazioni i dati raccolti vengono elaborati, in particolare la V_{oc} e la I_{sc} vengono ricavate facendo una media fra i valori misurati, mentre la caratteristica I-V viene espressa come caratteristica J-V ovvero dividendo la corrente per l'area della cella in modo da ottenere la densità di corrente, questo perché consente di confrontare i risultati ottenuti fra celle di dimensioni diverse.

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 delle spring probe. 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.

La sorgente luminosa è costituita in generale da una matrice 10x10 di led bianchi per un totale di 100W. Tramite l'utilizzo di una cella di riferimento al silicio (Newport

Reference Cell and Meter 91150V) è stata fatta una calibrazione in modo tale da garantire l'altezza corretta alla quale si ottiene 1 sun di potenza ottica sulla cella sottoposta a misura.

Le misure di V_{oc} e I_{sc} avvengono semplicemente imponendo ai capi della cella rispettivamente una corrente e una tensione nulla.

La caratteristica I-V viene ricavata applicando tensioni normalmente comprese tra V_{oc} e zero e misurando la corrente erogata dalla cella (teoricamente i punti di inizio e fine della caratteristica sono scelti dall'operatore, utile come si vedrà nel capitolo 5 per le misurazioni effettuate in inversa).

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 che si rende visibile con un fenomeno di isteresi nella curva I-V.

La cella viene in seguito connessa, tramite collegamento a 4 cavi, all'impedenzometro (Solartron Impedance/gain-phase analyzer 1260) per la misura EIS. Utilizzando due cavi per l'anodo e due per il catodo, due (uno per il catodo e uno per l'anodo) hanno la funzione di force ovvero impongono il punto di lavoro della cella (solitamente V_{oc}) mentre gli altri due hanno la funzione di sense, ovvero forniscono un contributo di piccolo segnale che agendo nell'intorno del punto di lavoro permette di eseguire la misura di spettroscopia di impedenza.

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 100kHz-500kHz tipicamente. Per ottenere una migliore precisione della diagramma ottenuto, sia ad alte che a basse frequenze, la

misura EIS viene eseguita sia con accoppiamento DC (nell'intervallo 50mHz e 1Hz), che con accoppiamento AC (nell'intervallo 1Hz e 300kHz).

Il diagramma di Nyquist dell'impedenza equivalente che si ricava dalla misura di EIS per una cella DSC è caratterizzato da tre lobi, nel paragrafo successivo quando verrà spiegato il modello circuitale che si utilizza per questo particolare tipo di celle, ogni lobo verrà fatto corrispondere ad una parte della struttura della cella.

4.2 Determinazione del modello circuitale

Nel paragrafo 2.2 era stato riportato il circuito equivalente che descrive il funzionamento di una generica cella fotovoltaica.

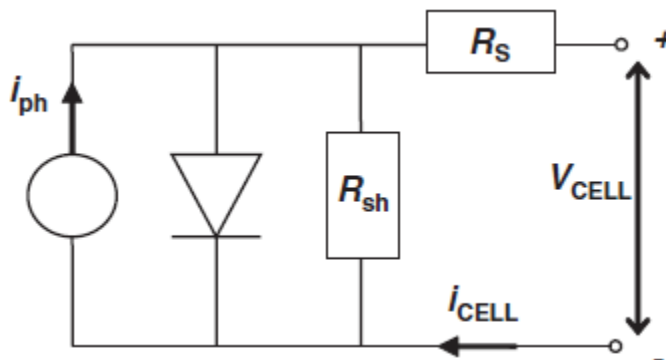


Figura 4-1 Modello circuitale di una cella solare generica

A tale modello corrisponde la seguente equazione:

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

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_{sh} 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.

Il modello equivalente di una cella DSC risulta essere più complesso rispetto a quello di una generica cella solare (figura 4-2) se però si considera r_T molto piccola (che è la resistenza serie che incontrano gli elettroni spostandosi nel TiO_2) è possibile semplificare il modello, in cui l'impedenza presentata dalla cella può essere scomposta in quattro parti essenziali.

Si possono in particolare identificare una resistenza serie e tre impedenze in parallelo.

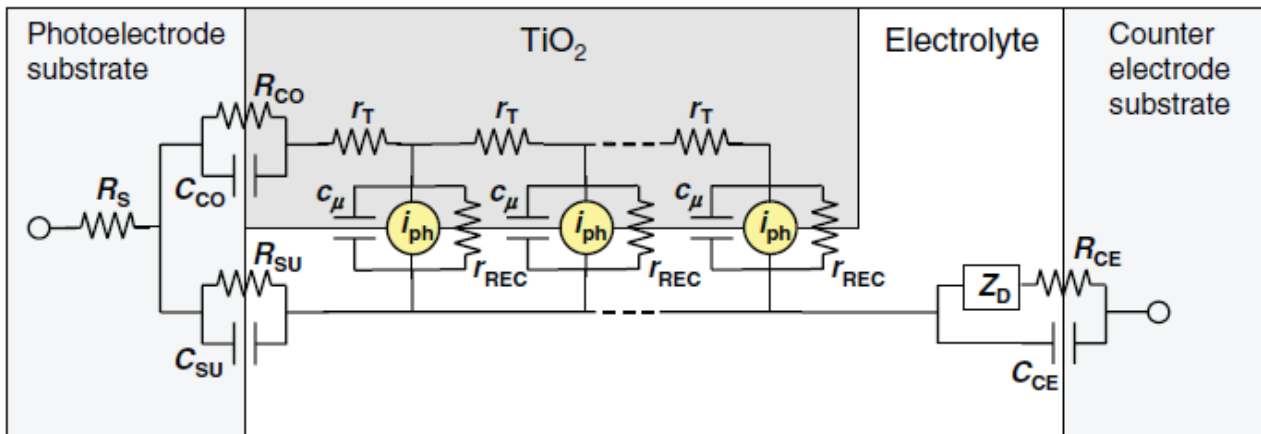


Figura 4-2 Modello circuitale di una cella solare dsc

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:

$$Z_{tot} = \frac{R_{ce}}{1 + \frac{j\omega}{\omega_{ce}}} + \frac{R_{TiO_2}}{1 + \frac{j\omega}{\omega_{TiO_2}}} + \frac{R_D}{1 + \frac{j\omega}{\omega_D}} + R_s$$

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 in cui si ritrovano rispettivamente (da sinistra verso destra): trasferimento di carica dal controlettrodo all'elettrolita (alte frequenze), trasferimento di carica all'interfaccia ossido semiconduttore/colorante (medie frequenze), alla diffusione delle specie ioniche nell'elettrolita (basse frequenze).

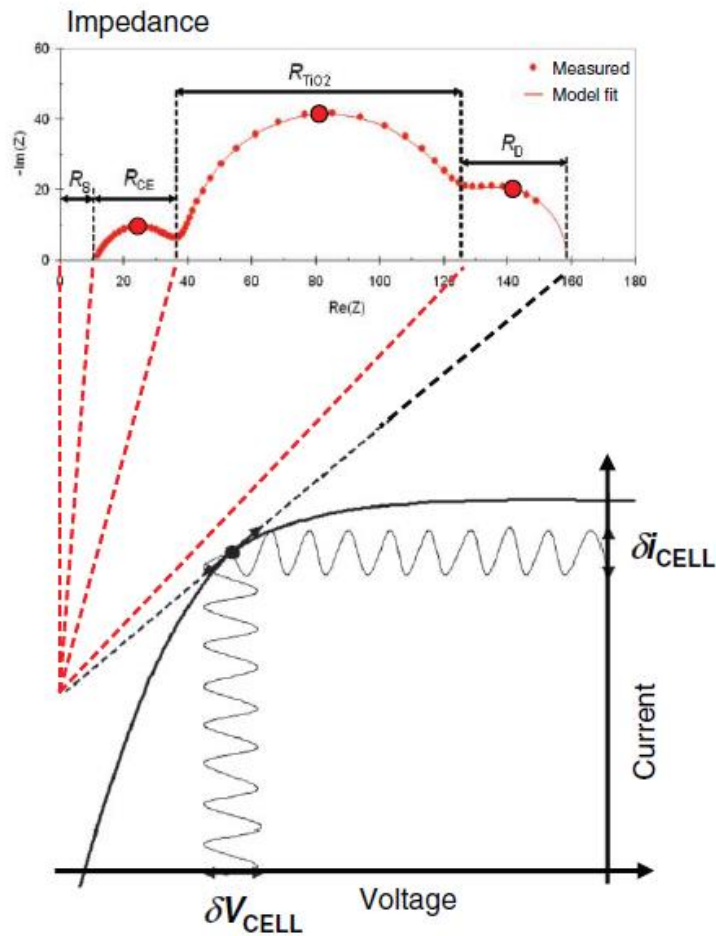


Figura 4-3 Ripartizione delle diverse impedenze nel diagramma di Nyquist

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. Questo in generale non è mai verificato come si può vedere anche nell'esempio riportato ogni impedenza influisce sulle altre, ma solitamente ricavare con buona approssimazione la costante di tempo o la sola componente resistiva può essere fatto. 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 4-4).

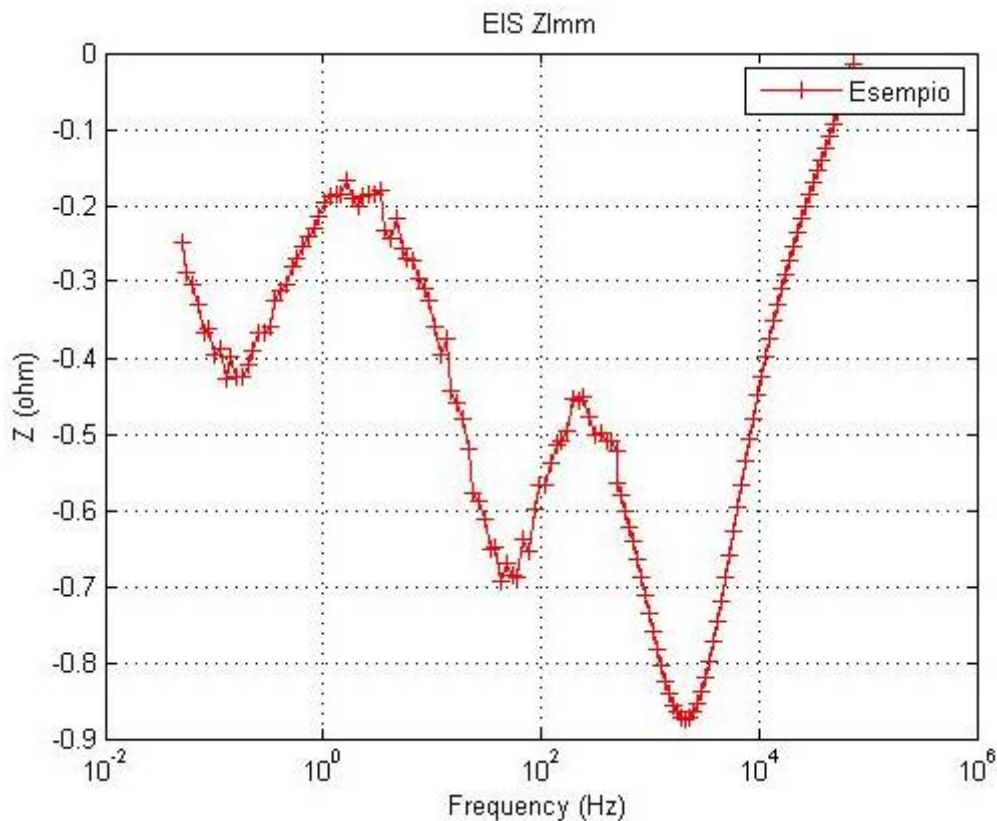


Figura 4-4 Parte immaginaria dell'impedenza i picchi (verso il basso) consentono di ricavare le tre diverse pulsazioni

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 o che dalla valutazione di parametri come V_{oc} , J_{sc} e efficienza.

Le misurazioni di spettroscopia di impedenza risultano essere uno strumento di fondamentale importanza proprio grazie alla discriminazione delle varie componenti della cella nelle diverse impedenze parallelo. Questo risulta essere possibile soprattutto per l'effettiva grande differenza di frequenza alla quale lavorano le diverse sezioni della cella. Nell'esempio nella figura precedente si può osservare come

vi siano ordini di grandezza fra una pulsazione e l'altra il che rende la determinazione della regione o delle regioni della cella interessate dalla degradazione agevole.

4.3 Analisi dei meccanismi di ricombinazione nelle celle solari DSSC

In questo paragrafo viene ripreso lo studio effettuato da Juan Bisquert, professore di fisica applicata all'Università Jaume I di Castellón in Spagna, e del suo gruppo fotovoltaico e di optoelettronica riguardante la ricombinazione in celle solari DSC [4]-[8].

In qualsiasi tipo di cella solare la luce genera portatori che con una certa probabilità possono incontrare il portatore di segno opposto e ricombinare. La ricombinazione implica quindi la dissipazione di energia che era stata ottenuta tramite l'assorbimento di fotoni, in calore che va a riscaldare la cella solare. Analizzare e capire i meccanismi che stanno alla base della ricombinazione è quindi essenziale, perché la ricombinazione è un aspetto critico per l'efficienza di una cella solare.

La presenza di ricombinazione riduce la potenza in uscita ottenibile dalla cella solare ed è essenziale mantenere i processi di ricombinazione al minimo livello compatibilmente al tipo di tecnologia che viene utilizzata.

Nelle celle solari DSC gli elettroni che sono stati iniettati in banda di conduzione del TiO_2 da parte delle molecole di colorante fotoeccitato, hanno a questo punto due elementi con cui ricombinare ovvero la specie redox dell'elettrolita, oppure il colorante ossidato stesso. Fra i due processi quello che risulta essere molto più veloce (alcuni ordini di grandezza) e quindi più efficiente per quanto riguarda la ricombinazione (quindi maggiormente dannoso per la l'efficienza della cella) è la ricombinazione con l'elettrolita, mentre la ricombinazione con il colorante ossidato risulta essere molto più lenta e quindi non viene studiata e inclusa nello studio della ricombinazione.

Il trasferimento di elettroni dalla banda di conduzione del TiO_2 nanoporoso al liquido ionico è un fenomeno complesso che comprende una combinazione di diversi fenomeni. Come prima cosa bisogna considerare che ci sono molti stati elettronici in cui un elettrone può essere iniettato, questo perché sia la banda di conduzione che

gli stati di interfaccia del TiO_2 presentano una distribuzione molto ampia in energia. Come seconda cosa le specie redox dell'elettrolita sono modellabili come una distribuzione gaussiana il cui massimo a causa di fluttuazioni termiche si può spostare variando quindi il livello di energia in cui si ha la massima probabilità di incontrare una specie accettrice.

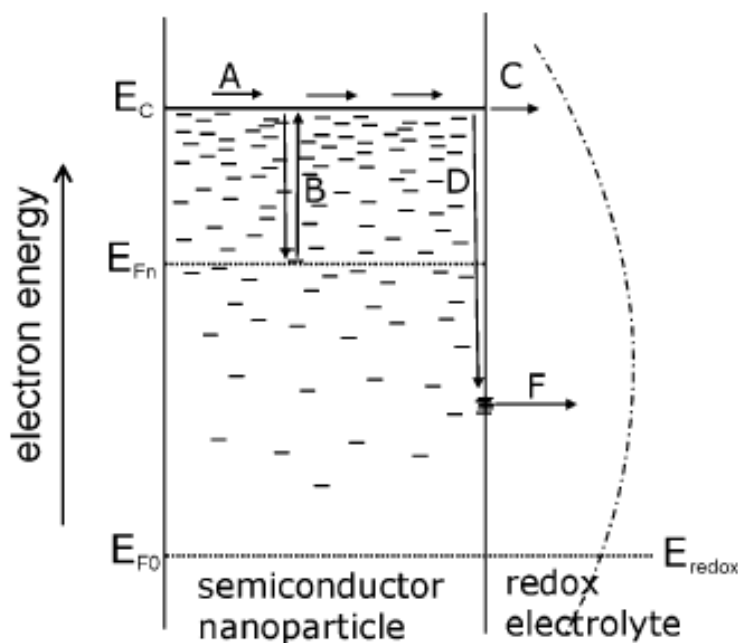


Figura 4-5 Diversi passi che intercorrono nella ricombinazione di un elettrone in una cella solare DSC

In figura 4-5 E_{F0} indica la posizione del livello di Fermi al buio che viene equilibrato dal potenziale redox E_{redox} delle specie accettrici nell'elettrolita. E_{Fn} è il livello di Fermi degli elettroni sotto illuminazione e E_C è il livello della banda di conduzione del TiO_2 .

Vengono ora indicati i passi coinvolti con cui gli elettroni vengono trasportati nel TiO_2 fino ad essere poi ricombinati con le specie ioniche nell'elettrolita in una cella solare DSC. Il passo A indica il trasporto di elettroni in banda di conduzione del TiO_2 , il passo B indica una cattura e un successivo rilascio termico da parte di una distribuzione esponenziale di stati localizzati all'interno del band-gap. Questi stati è stato appurato che sono posizionati sotto la banda di conduzione del TiO_2 di circa 0.6eV e hanno un'azione di intrappolamento e successivo rilascio degli elettroni. Il passo C indica il

trasferimento di elettroni dalla banda di conduzione del TiO_2 direttamente nei livelli energetici fluttuanti delle specie redox, che dunque ricombinano. Il passo D indica una cattura da parte di stati di interfaccia degli elettroni dalla banda di conduzione del TiO_2 che successivamente con il passo F vengono ricombinati con le specie redox in corrispondenza del massimo della gaussiana che modella gli stati accettori nel liquido ionico.

Sono quindi tre i processi che vanno a modificare sensibilmente il tempo di vita degli elettroni:

- Trasferimento diretto dalla banda di conduzione di TiO_2 alle specie accettrici dell'elettrolita;
- Intrappolamento e rilascio in stati localizzati dentro al band-gap del TiO_2 ;
- Trasferimento a stati di interfaccia e ricombinazione con l'elettrolita.

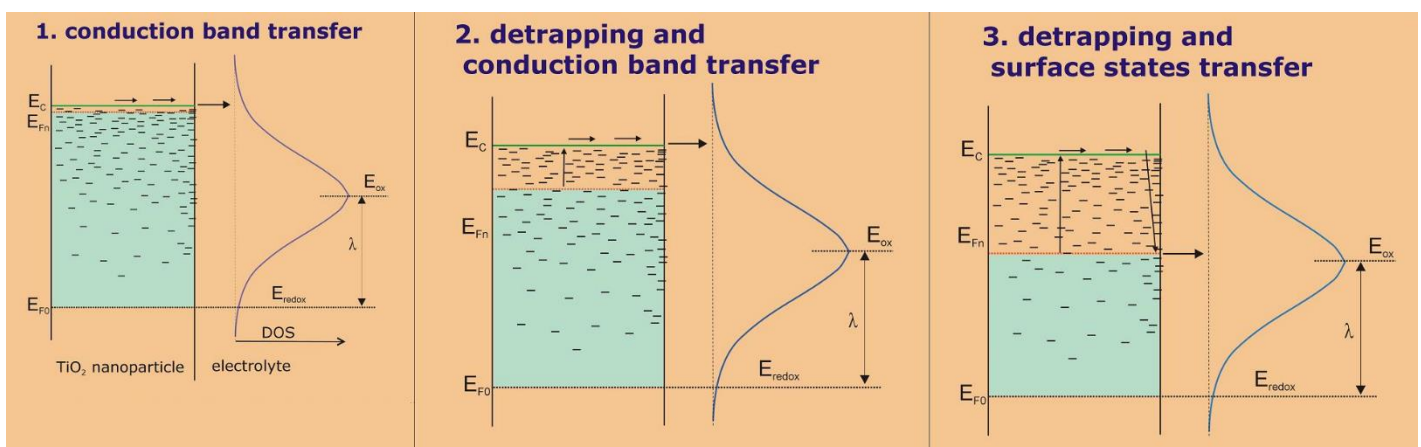


Figura 4-6 Tre processi che modificano il tempo di vita di un elettrone in una cella solare DSC

Determinato ora un modello schematico che sintetizza i tre fenomeni che stanno alla base della ricombinazione nelle celle solari DSC, si può cercare di trovare un metodo di misura che consenta di individuare con la maggior chiarezza possibile ciascuno di questi tre fenomeni.

Nel prossimo paragrafo verrà spiegato il setup di misura della tecnica Open Circuit Voltage Decay (OCVD) che ha appunto lo scopo di distinguere i tre fenomeni di ricombinazione.

4.4 Open Circuit Voltage Decay OCVD

Per indagare i fenomeni di ricombinazione che affliggono le celle solari DSC ed avere conferma del modello esposto nel paragrafo 4.4 viene introdotta la misura del decadimento della tensione di circuito aperto, in inglese open circuit voltage decay, successivamente abbreviato come OCVD.

L'idea che sta alla base della misura non è complicata, ovvero se in condizione di circuito aperto, sotto illuminazione la cella solare fornisce una certa differenza di potenziale ai suoi capi, nel momento in cui l'illuminazione viene a mancare, l'eccesso di portatori al suo interno deve essere necessariamente rimosso per ricombinazione. La rapidità con cui avviene il decadimento della tensione ai capi della cella solare è direttamente collegato al tempo di vita degli elettroni, tramite l'espressione:

$$\tau = -\frac{kT}{q} \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1}$$

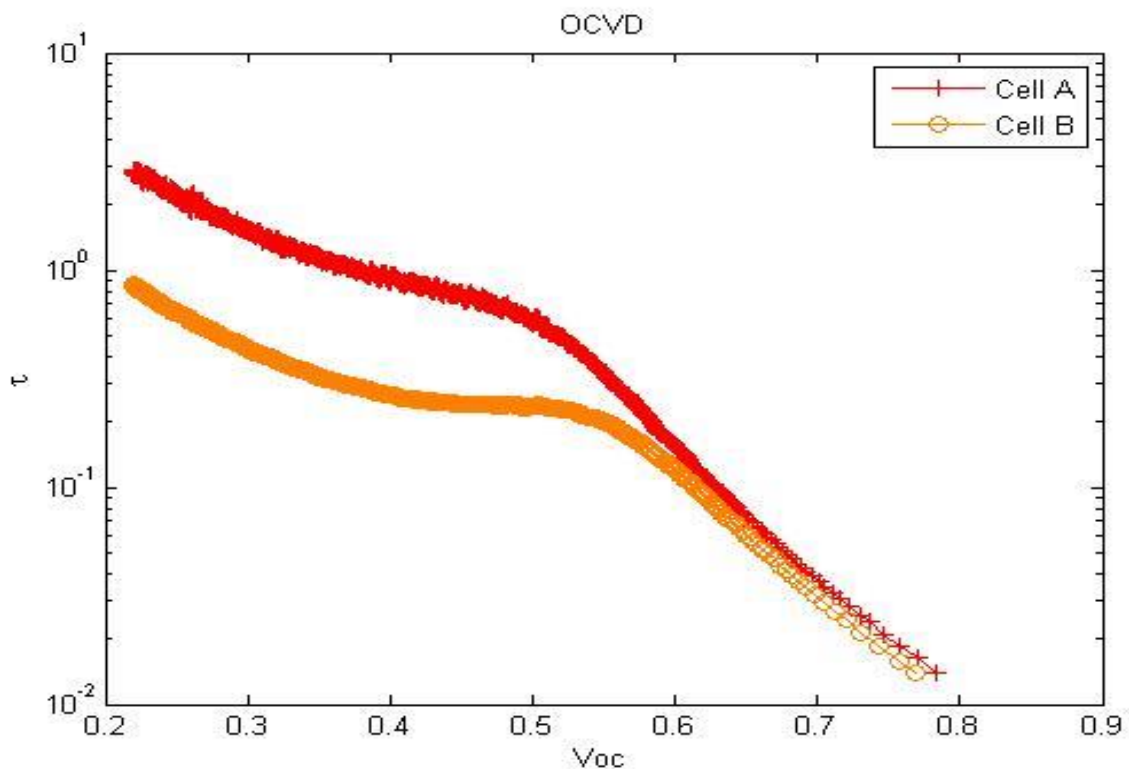
In cui k è la costante di Boltzmann, T è la temperatura espressa in gradi Kelvin e q è la carica dell'elettrone.

Il punto critico dell'intera misura è l'istante in cui viene tolta l'illuminazione, per evitare i rallentamenti che il software impone nello spegnimento della matrice di led 10x10, si è scelta un'acquisizione continua e nell'elaborazione dei dati seguente avviene soltanto sui dati successi allo spegnimento del led.

Dopo una misurazione di V_{oc} quindi, elaborando successivamente i dati con MATLAB in cui principalmente si va a effettuare un'operazione di derivata nel tempo della tensione di circuito aperto, è possibile realizzare un grafico tempo di vita- V_{oc} in scala logaritmica che permette di individuare le tre cause di ricombinazione esposte nel paragrafo 4.4.

Per valori elevati di tensione di circuito aperto si osserva un tempo di vita costante e questo viene associato agli elettroni liberi in banda di conduzione che ricombinano direttamente con l'elettrolita.

Per valori intermedi di tensione di circuito aperto si nota invece un aumento esponenziale del tempo di vita degli elettroni, questo lo si associa ai fenomeni di intrappolamento e rilascio di carica che avvengono nel TiO_2 discussi nel paragrafo 4.4 che quindi vanno a rallentare in modo molto forte il processo di ricombinazione. Infine per valori bassi di tensione di circuito aperto si osserva una parabola inversa che si associa ai fenomeni di ricombinazione tramite stati di interfaccia fra TiO_2 ed elettrolita.



Cell	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
A	0.74	6.79	3.57	70.75
B	0.74	5.77	1.34	31.28

Figura 4-7 Esempio di OCVD fra due celle di cui una degradata (cell B) e confronto dei parametri

Come si può osservare nell'esempio riportato in Figura 4-7 le tre zone possono essere individuate, soprattutto nella cella B che risulta degradata rispetto alla cella A, con sufficiente chiarezza.

Si noti come il grande distacco fra le due curve soprattutto nelle ultime due zone, a cui corrisponde quindi una differenza anche tripla nel tempo di vita, si ripercuota nei parametri della cella solare, determinandone un FF e un'efficienza decisamente minore.

4.5 Applied Bias Voltage Decay ABVD

Come è stato spiegato nel paragrafo 4.5, la tecnica di misura Open Circuit Voltage Decay, sostanzialmente implica un certo tempo di esposizione per la cella solare in modo tale che entri a regime, nel frattempo si misura la sua tensione di circuito aperto e quando si toglie l'illuminazione se ne misura il diminuire nel tempo.

La tecnica di misura Applied Bias Voltage Decay (ABVD), funziona in modo molto simile, con la differenza che invece di fornire alla cella una fonte di illuminazione in modo tale che possa rendere disponibile la propria V_{oc} ai suoi capi, viene imposto un Bias di tensione di valore pari alla V_{oc} della cella in esame. Come per l'OCVD viene mantenuta in acquisizione continua la V_{oc} perché dopo un certo tempo (solitamente 30 secondi), viene tolto il bias di tensione e si va a misurare come diminuisce la differenza di potenziale ai capi della cella in condizioni di circuito aperto.

Questo tipo di misura ha uno scopo ben preciso, nel paragrafo 4.4 era stato spiegato come la ricombinazione in una cella DSC avvenga tramite diversi fenomeni ma sempre fra TiO_2 ed elettrolita, questo perché non veniva considerata la ricombinazione con il colorante in quanto solitamente molto più lento come processo e quindi poco conveniente come percorso di ricombinazione.

Essendo la misura ABVD in condizioni di dark, ovvero in assenza di illuminazione, il colorante non viene ossidato per fotoeccitazione come avviene in presenza di luce e quindi come nell'OCVD. Di conseguenza non vi sono dubbi sul fatto che in questo tipo di misura il colorante non può contribuire attivamente alla ricombinazione a differenza dell'OCVD dove veniva esclusa come approssimazione da risultati ottenuti in laboratorio.

Si è allora deciso di implementare l'ABVD per avere la conferma di quanto era stato esposto nel paragrafo 4.4, se infatti i tempi di vita che si ottengono con le due misure (anche nel ABVD vale la stessa formula vista nel paragrafo 4.5 per l'OCVD) sono molto simili, ovvero le due curve tempo di vita- V_{oc} (o bias di tensione) tendono a

sovrapporsi, necessariamente ciò vorrebbe significare che effettivamente il colorante nella ricombinazione in una cella solare DSC ha un ruolo marginale non incidendo in modo significativo sul tempo di vita degli elettroni.

Ricordando la formula con cui si ricava il tempo di vita degli elettroni nel TiO₂ vista nel paragrafo 4.5, vista per l'OCVD che viene utilizzata anche per l'ABVD, ovvero:

$$\tau = -\frac{kT}{q} \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1}$$

Si nota come vi sia la dipendenza dalla temperatura e come questa sia di fatto un fattore di scala per l'intera espressione. Quindi è corretto utilizzare la stessa espressione per OCVD ed ABVD, ma bisogna considerare le condizioni in cui queste due misure avvengono: la misura di OCVD avviene sotto illuminazione, quella di ABVD avviene invece in dark. La temperatura della cella solare sottoposta ad illuminazione (sotto la matrice di led bianchi 10x10) riesce a raggiungere tranquillamente i 50°C, quindi di circa 30°C superiore alla temperatura della misura in dark, ovvero quella ambiente.

Due strade sono quindi possibili per ovviare a questo problema: utilizzare dei sensori di temperatura per avere una stima esatta della temperatura della cella sotto misura, in modo tale da utilizzare poi quella all'interno della formula, oppure utilizzare la stessa temperatura per entrambe le elaborazioni, rendendo la temperatura della cella sotto illuminazione il più possibile vicina alla temperatura ambiente con un opportuno sistema di raffreddamento.

Chiaramente la prima strada è quella che permette di avere i risultati ottimali ed è in via di sviluppo, attualmente e nelle misure che seguiranno è stato utilizzato il secondo metodo, anche perché il confronto che si andrà a fare fra OCVD e ABVD è più che altro qualitativo piuttosto che quantitativo, ciò che interessa è la verifica dell'ipotesi di colorante non partecipe alla ricombinazione come si vedrà nel capitolo 6.

In Figura 4-8 sono state messe a confronto le due situazioni esposte precedentemente, ovvero la forte dipendenza dalla temperatura nel tempo di vita degli elettroni. Come si può vedere le due curve differiscono per un fattore di scala, nell'elaborazione dei dati è stata usata la stessa temperatura (quella ambiente), ma chiaramente le condizioni operative della cella sono differenti. Questo infatti comporta lo spostamento della curva "senza raffreddamento" più in basso, se si fosse considerata la temperatura effettivamente presente sulla cella solare le due curve sarebbero sovrapposte perché ovviamente in questo caso la temperatura è più alta e la curva sarebbe stata spostata verso l'alto.

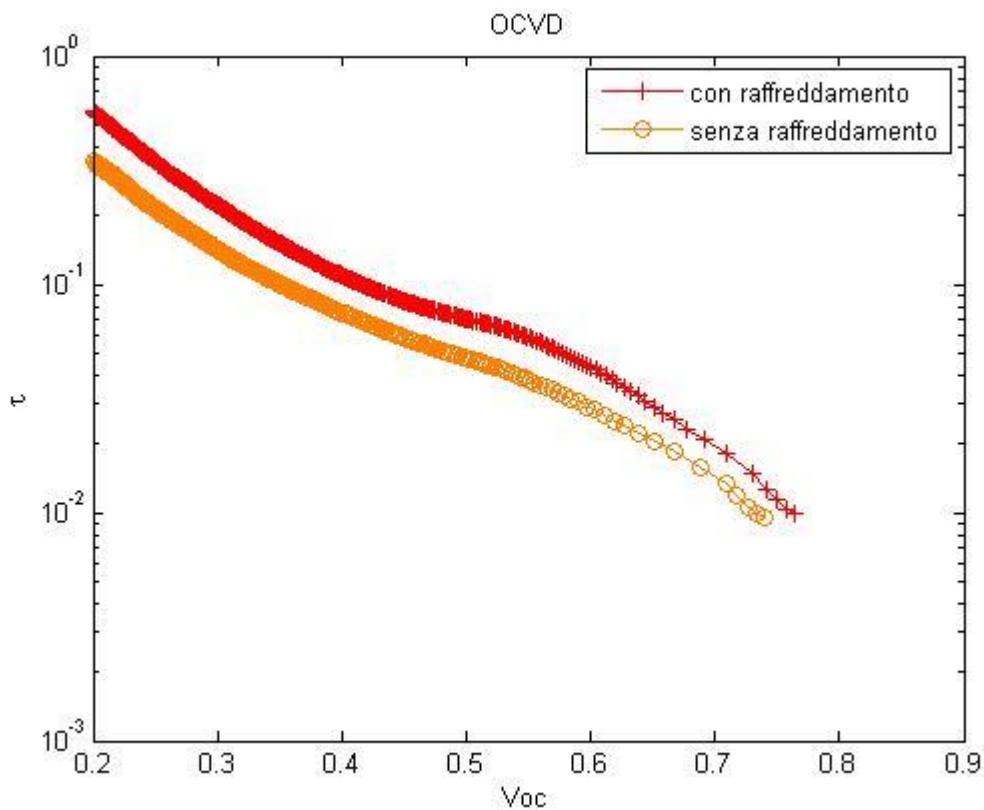


Figura 4-8 Incidenza della temperatura nella misura di OCVD/ABVD

4.6 Tempo di vita degli elettroni in celle solari DSC

In questo paragrafo verrà definito con maggior rigore il tempo di vita degli elettroni di cui si è discusso nei paragrafi 4.3 e successivi, in modo simile a quanto fatto da Bisquert in [4].

Il tempo di vita degli elettroni τ_n in una cella solare DSC è una quantità la cui importanza è centrale nella determinazione dei processi di ricombinazione della cella solare. Esso come già detto può essere misurato con tecniche che riguardano il calo della V_{oc} nel tempo (OCVD), ma anche da altri metodi come la spettroscopia di impedenza (EIS). In generale i risultati che portano i due metodi sono in buon accordo, ma non sono del tutto uguali e in seguito ne verranno risaltate le differenze.

Come primo passo si cerca di definire il tempo di vita, considerando una popolazione di elettroni in un certo stato elettronico con densità n (per unità di volume), se il tasso di ricombinazione per unità di volume è U_n allora il calo della popolazione di elettroni è dato da:

$$\frac{dn}{dt} = -U_n(n)$$

Identificando una piccola porzione della popolazione molto minore della media $\Delta n \ll n$, allora decresce con legge:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\left(\frac{\partial U_n}{\partial n}\right)\Delta n$$

L'equazione è lineare in Δn e fornisce sempre un decadimento esponenziale del tempo di vita in termini del tasso di ricombinazione $U_n(n)$ come:

$$\tau_n = \left(\frac{\partial U_n}{\partial n}\right)^{-1}$$

Molto spesso e in questo tipo di celle solari senza dubbio è necessario includere nella cinetica del calo della popolazione di elettroni un termine riguardante l'intrappolamento di carica come verrà fatto successivamente.

Le misurazioni del tempo di vita in celle solari DSC si basano essenzialmente su perturbazioni del livello di Fermi che introducono ricombinazione attraverso trasferimento di carica; questo significa che la definizione precedente di τ_n va applicata a quei tipi di misura in cui l'eccesso di carica Δn non viene estratto ai contatti. La piccola perturbazione del tempo di vita che può essere quindi misurata verrà semplicemente chiamata tempo di vita successivamente.

Segue ora una trattazione che collega il tempo di vita τ_n ad elementi circuitali equivalenti che possono essere ottenuti separatamente dalle misure di EIS.

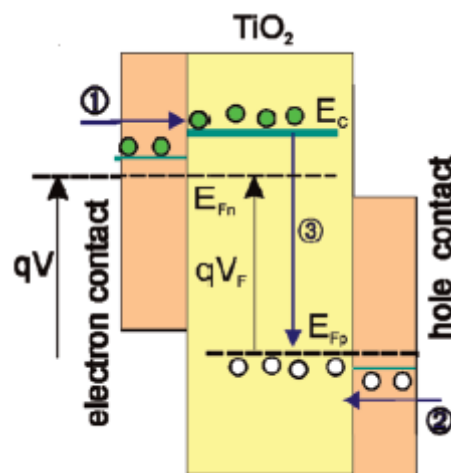


Figura 4-9 Diagramma base per la ricombinazione

Si consideri ora il modello in Figura 4-9 che può descrivere ciò che avviene in una cella solare di Silicio cristallino così come una cella solare DSC. Questo perché entrambe sono prevalentemente controllate dal singolo portatore e non vi sono effetti di carica spaziale omogenei che introducono forti campi elettrici che altrimenti dovrebbero essere considerati. Questo modello è comunque un punto di inizio essendo i due tipi di celle diversi, soprattutto nelle celle solari DSC c'è la presenza di molto più disordine a livello energetico.

Considerando quindi la figura, E_{Fn} è il (quasi) livello di Fermi degli elettroni e E_{Fp} quello delle lacune, la tensione $V_F = (E_{Fn} - E_{F0})/q$ è associata alla differenza fra i livelli di Fermi. Assumendo che il livello di Fermi delle lacune rimanga al livello di equilibrio al buio ovvero $E_{Fp} = E_{F0}$ che è il caso delle celle solari DSC con elettrolita liquido, ovvero dove il

livello E_{redox} della coppia I^-/I_3^- non viene modificato significativamente durante l'operazione.

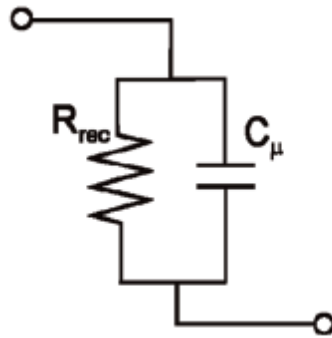


Figura 4-10 Modello R-C ottenuto dall'EIS per la ricombinazione

Può essere quindi estratto un modello molto semplice dalla Figura 4-9 in cui si ha una connessione in parallelo di un resistenza di ricombinazione R_{rec} e di una capacità chimica C_μ come in Figura 4-10. Idealmente C_μ dovrebbe essere la capacità chimica del colorante che assorbe la luce, ma nelle celle solari DSC il contributo dominante a C_μ viene dato dal materiale trasportatore di elettroni ovvero il TiO_2 .

La densità di elettroni in banda di conduzione è funzione della tensione secondo:

$$n_c = n_0 e^{(E_{Fn} - E_{F0})/k_B T} = n_0 e^{qV_F/k_B T}$$

Assumendo un processo di ricombinazione degli elettroni nella banda di conduzione del semiconduttore costante si ottiene:

$$j_{rec} = qLU_n^{cb} = qLk_r n_c$$

E quindi:

$$R_{rec} = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial j_{rec}}{\partial V_F} \right)^{-1} = \frac{k_B T}{ALq^2 k_r} n_c^{-1} = R_0^{cb} \exp\left(-\frac{qV_F}{k_B T}\right)$$

La capacità chimica degli elettroni in banda di conduzione risulta essere:

$$C_\mu^{cb} = ALq \frac{\partial n}{\partial V_F} = \frac{q^2 AL n_c}{k_B T} = C_{\mu 0}^{cb} \exp\left(\frac{qV_F}{k_B T}\right)$$

Da cui il tempo di vita risulta:

$$\tau_0 = R_{rec} C_\mu^{cb} = \frac{1}{k_r}$$

Questo tempo di vita caratteristico può essere ricavato direttamente dal picco dell'arco relativo al TiO_2 nel diagramma di Nyquist ottenuto dalla misura di EIS come $\omega_{\text{rec}} = \tau_0^{-1}$.

In presenza di impurità il tempo di vita diventa molto variabile, nelle celle solari DSC questo si traduce in un forte calo esponenziale del tempo di vita τ_n con l'aumentare della densità dei portatori o della tensione ai capi della cella solare. Gli elettroni liberi in banda di conduzione del TiO_2 sono sottoposti ad eventi di intrappolamento e rilascio in stati all'interno della banda proibita. La variazione della popolazione in questa situazione viene allora data da:

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = -U_n(n_c) - \frac{\partial n_L}{\partial t}$$

Da cui si ottiene il tempo di vita:

$$\tau_n = \left(1 + \frac{\partial n_L}{\partial n_c}\right) \tau_f$$

In cui il termine fra parentesi indica il ritardo introdotto dalle trappole rispetto al tempo di vita espresso precedentemente ovvero τ_f cioè il tempo di vita degli elettroni liberi.

Una conoscenza del tempo di vita τ_n e di R_{rec} per tensioni vicine a V_{oc} può essere un ottimo metodo per ottenere celle solari DSC con tensioni e fill factor più alti. Il disordine all'interno della cella DSC ha come conseguenza un tempo di vita variabile in funzione del bias, cosa che non avviene in celle solari di silicio cristallino, e lo si può attribuire al diverso processo di fabbricazione, per le celle DSC la temperatura è bassa quando si producono il che si manifesta poi con un semiconduttore maggiormente in disordine. Inoltre anche le interfacce in queste celle contribuiscono alla ricombinazione, mentre nelle tecnologie al silicio vi è un controllo molto più forte di queste ultime.

Per concludere la trattazione si vogliono mettere a fuoco due punti molto importanti riguardanti la ricombinazione e le tecniche per la sua misura.

La prima è che gli esponenziali che regolano il tempo di vita degli elettroni in funzione della tensione di bias sono estremamente sensibili alla temperatura. La temperatura che interessa è quella interna della cella e non quella dell'ambiente, risultando di più difficile misura se sigillata con un doppio vetro ad esempio, ma il suo controllo migliora senza dubbio i risultati che si possono ottenere dalle misurazioni.

La seconda riguarda il modello di Figura 4-10 in cui si associava il parallelo R-C all'arco che viene attribuito al TiO_2 ottenuto dall'EIS. Bisogna considerare infatti che non è sempre vero che questo arco domina singolarmente l'intero spettro di impedenza, ma una parte significativa di capacità può essere dovuta ad esempio al controlettrodo o alla diffusione nell'elettrolita. Nelle misure in cui si valuta il transitorio queste capacità possono rendere i dati sulla ricombinazione poco fedeli, mentre una misura di EIS permette di individuare separatamente l'arco associato al TiO_2 e quindi τ_n può essere estratto con sicurezza.

5. Misurazioni effettuate su celle 0.5x0.5cm

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 è realizzato su un supporto in vetro su cui è stato depositato dell'ITO e contiene tre celle, ciascuna con un'area attiva pari a 0.25 cm². 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 (denominate A,B,C) sono separate e confinate tra i due vetrini tramite uno strato di resina termosaldante e vengono ulteriormente sigillate esternamente con del silicone (Figura 5-1).

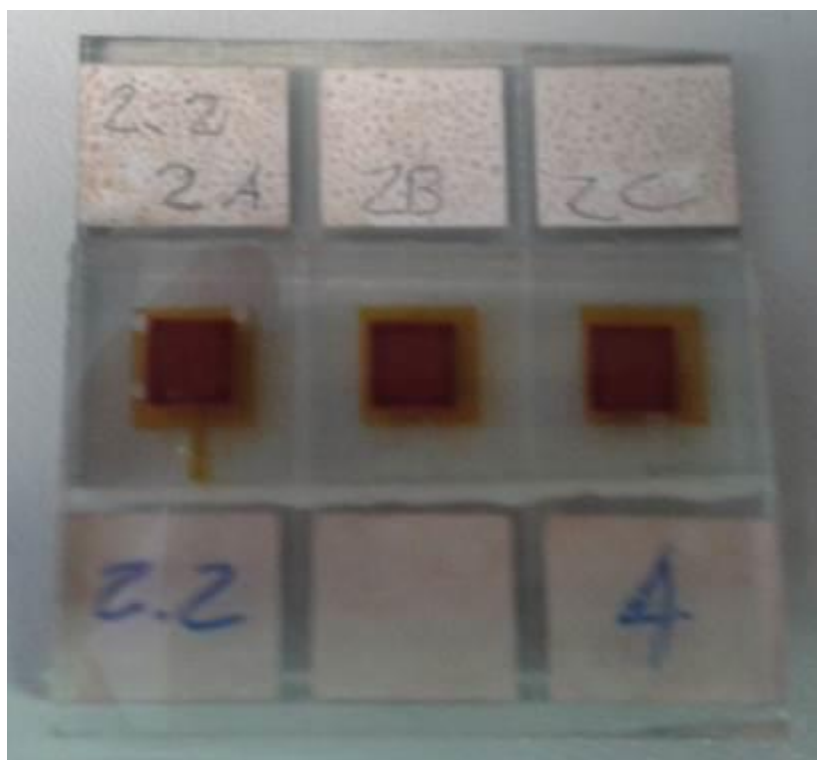


Figura 5-1 Vetrino con tre celle solari DSC 0.5x0.5cm

L'ossido semiconduttore utilizzato è il TiO₂, il colorante utilizzato è l'N719 a base di rutenio che è stato analizzato più in dettaglio nel capitolo 3. Il catalizzatore presente è il platino, mentre l'elettrolita è una coppia redox I⁻/I₃⁻. Proprio l'elettrolita risulta essere differente rispetto ai precedenti set di celle forniti in precedenza, infatti come

è stato riferito da chi le processa e da misure effettuate, risulta essere più viscoso e quindi avere una diffusione più lenta. Questo aspetto che potrebbe effettivamente sembrare un cambiamento negativo, ma questo dovrebbe essere compensato dall'alta stabilità nel tempo che questo elettrolita permette. L'elettrolita infatti è un componente critico per la cella come spiegato nel capitolo 3 data la sua instabilità intrinseca, quindi realizzare celle solari DSC stabili nel tempo è sicuramente di primaria importanza, per questo il set in questione viene definito ad "alta stabilità".

5.1 Confronto caratterizzazione Luglio 2013-Marzo 2014

La prima misurazione effettuata sulle celle 0.5x0.5cm è una caratterizzazione completa dopo circa 8 mesi dalla prima caratterizzazione effettuata, questo per verificare se i parametri della cella si siano modificati oppure siano rimasti effettivamente stabili.

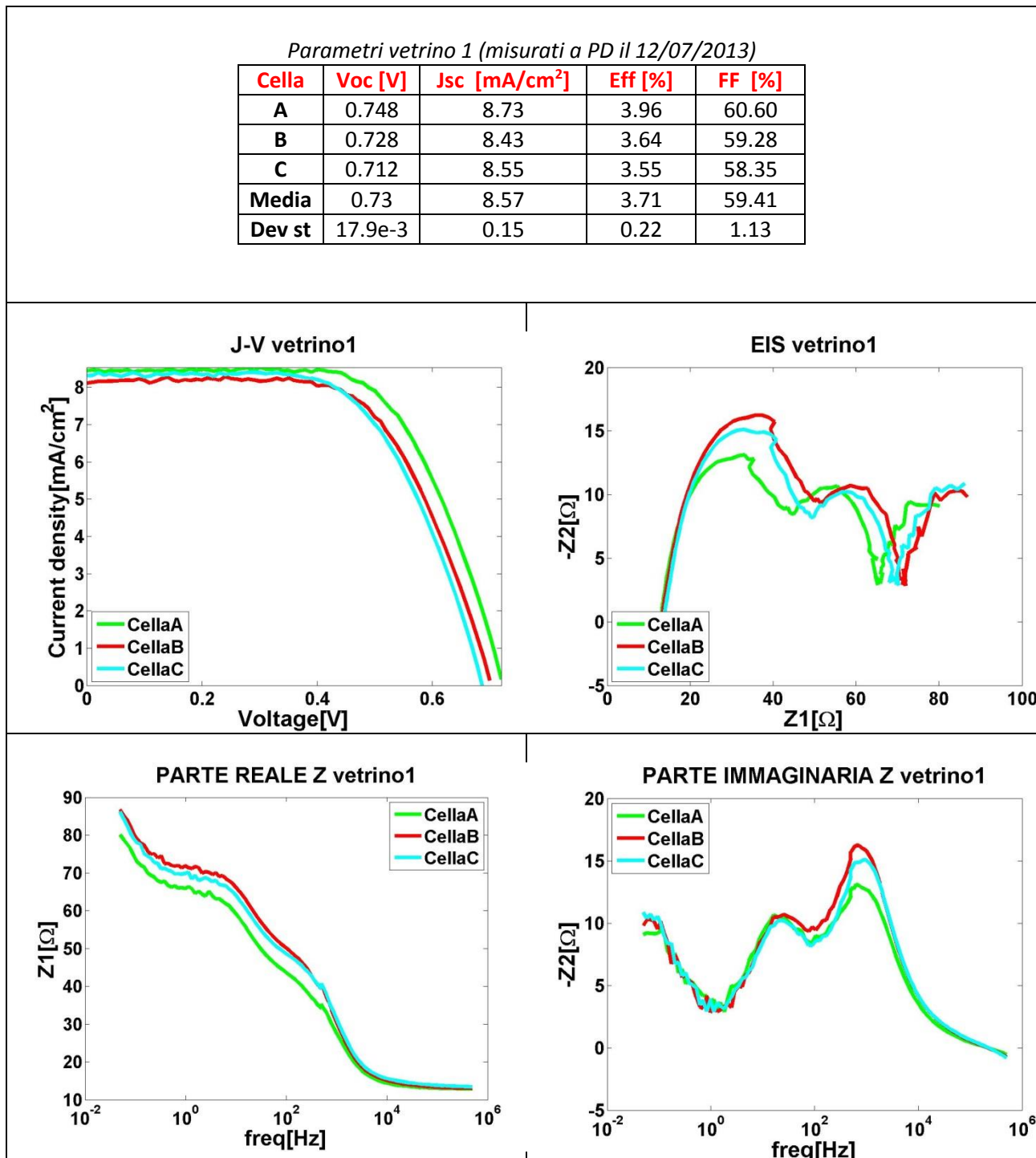


Figura 5-2 Parametri vetrino 1 0.5x0.5cm (12/07/2013)

Parametri vetrino 2 (misurati a PD il 23/07/2013)

Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
A	0.740	8.10	3.67	61.24
B	0.731	7.92	3.65	63.12
C	0.722	9.57	3.38	61.78
Media	0.73	8.53	3.57	62.05
Dev st	9.00E-3	0.90	0.16	0.97

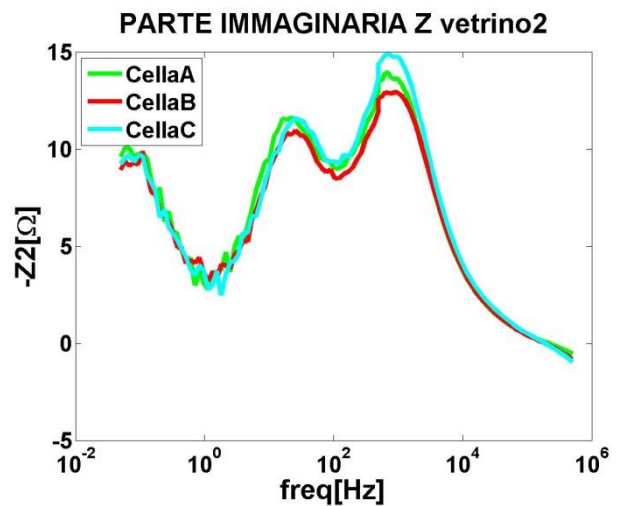
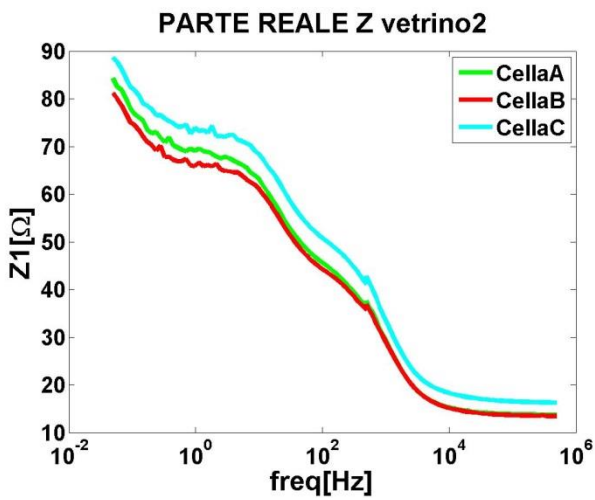
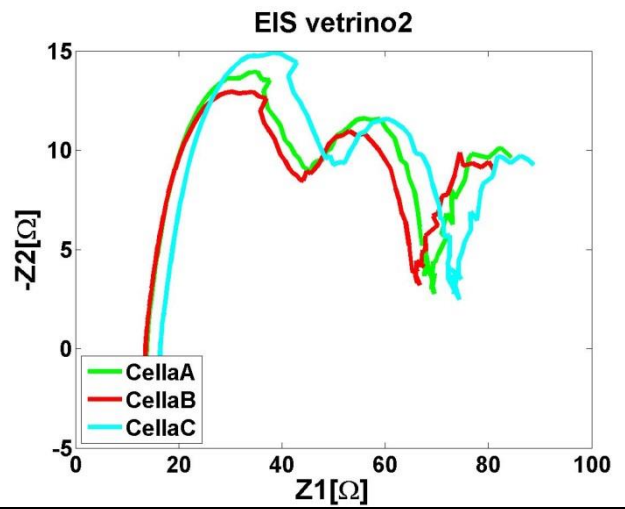
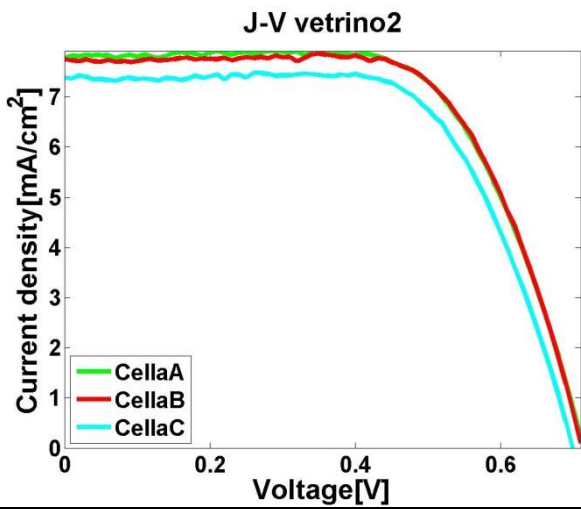


Figura 5-3 Parametri vetrino 2 0.5x0.5cm (23/07/2013)

Parametri vetrino 3 (misurati a PD il 23/07/2013)

Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
A	0.749	8.02	3.98	66.21
B	0.739	8.00	3.82	64.73
C	0.735	7.71	3.74	65.98
Media	0.74	7.91	3.85	65.64
Dev st	7.22E-3	0.17	0.12	0.80

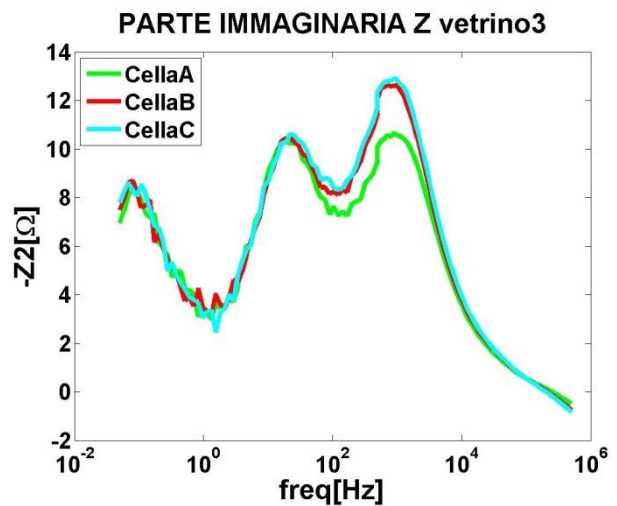
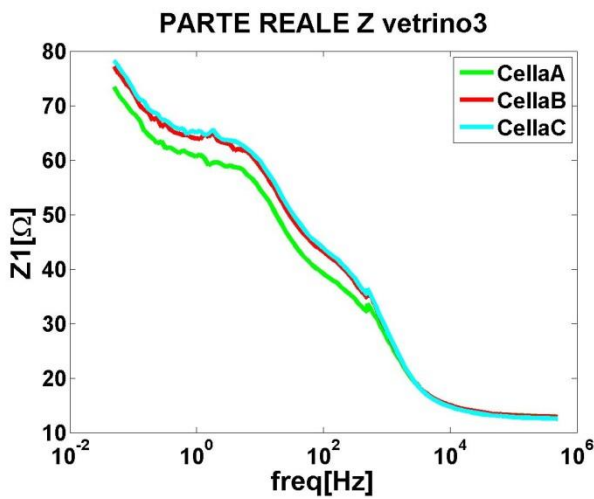
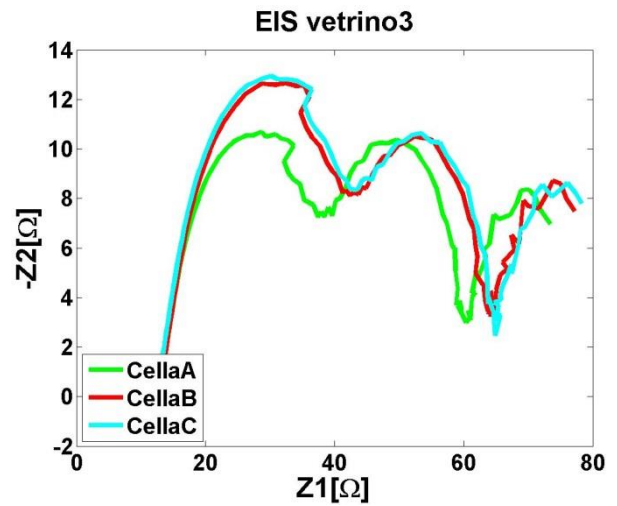
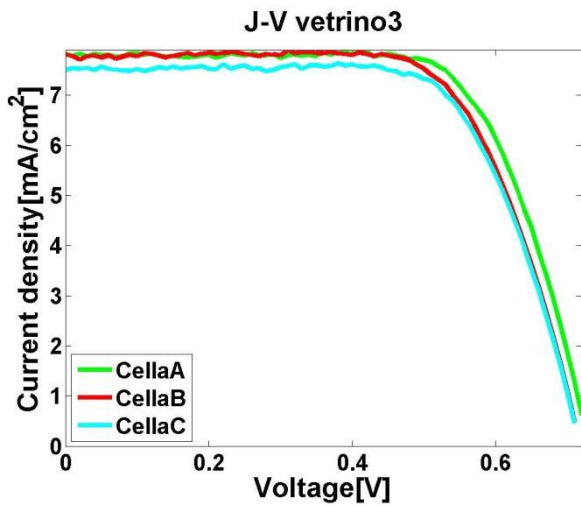


Figura 5-4 Parametri vetrino 3 0.5x0.5cm (23/07/2013)

Parametri vetrino 4 (misurati a PD il 23/07/2013)

Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
A	0.720	7.90	3.42	60.14
B	0.721	7.64	2.52	45.78
C	0.723	3.16	0.50	21.81
Media	0.72	7.77	2.97	52.96
Dev st	0.61E-3	0.18	0.63	10.15

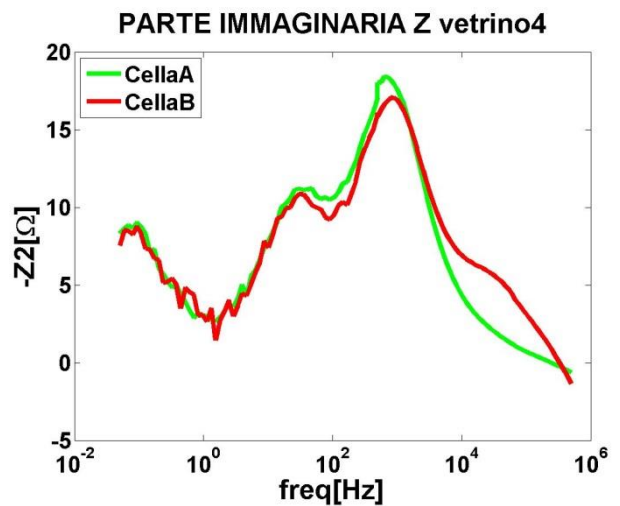
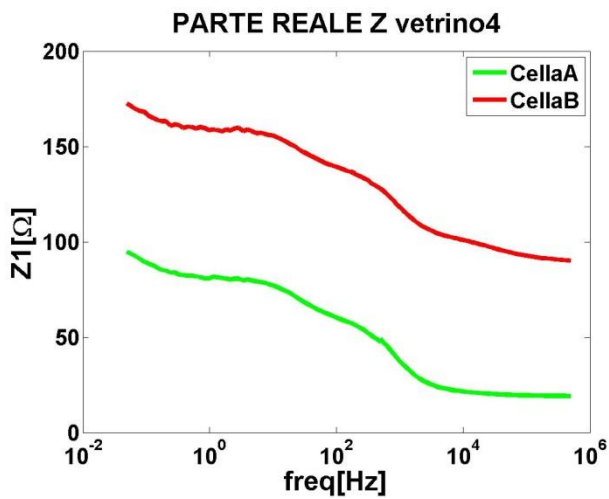
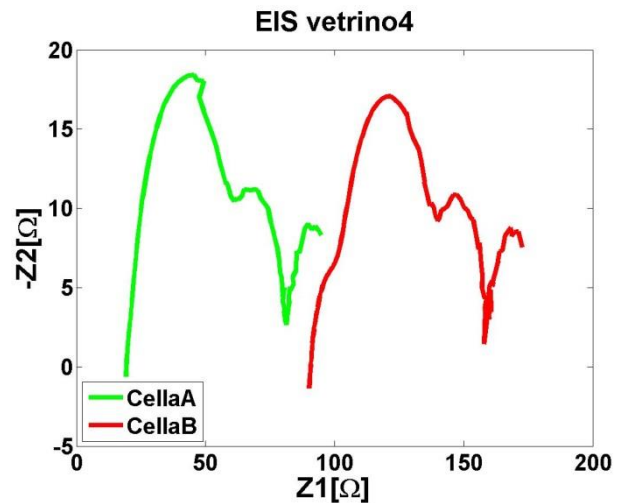
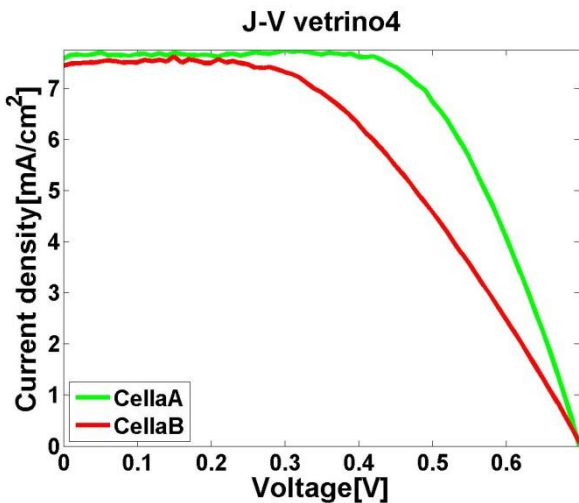


Figura 5-5 Parametri vetrino 4 0.5x0.5cm (23/07/2013)

Come si può notare dalla tabella riassuntiva dei parametri la cella C del vetrino 4 risulta già compromessa e non è stata inserita nei grafici per evitare di renderli poco chiari.

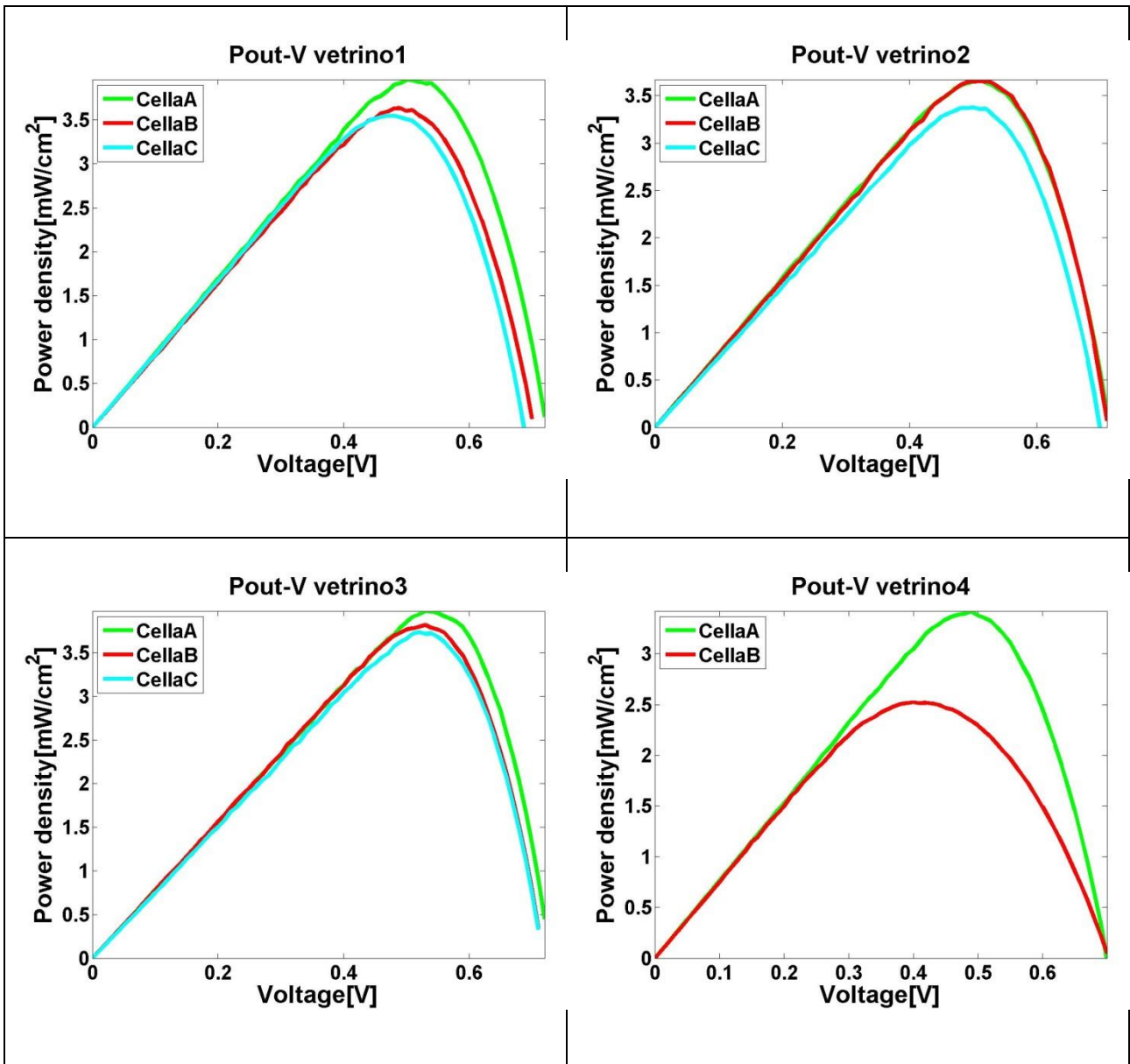


Figura 5-6 P_{out} 0.5x0.5cm Luglio 2013

Parametri vetrino 1 (misurati a PD il 13/03/2014)

Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
A	0.74	6.18	3.11	67.69
B	0.74	6.07	3.13	69.35
C	0.68	5.68	2.66	68.77
Media	0.72	5.98	2.97	68.61
Dev st	3.63E-02	2.63E-01	2.67E-01	8.43E-01

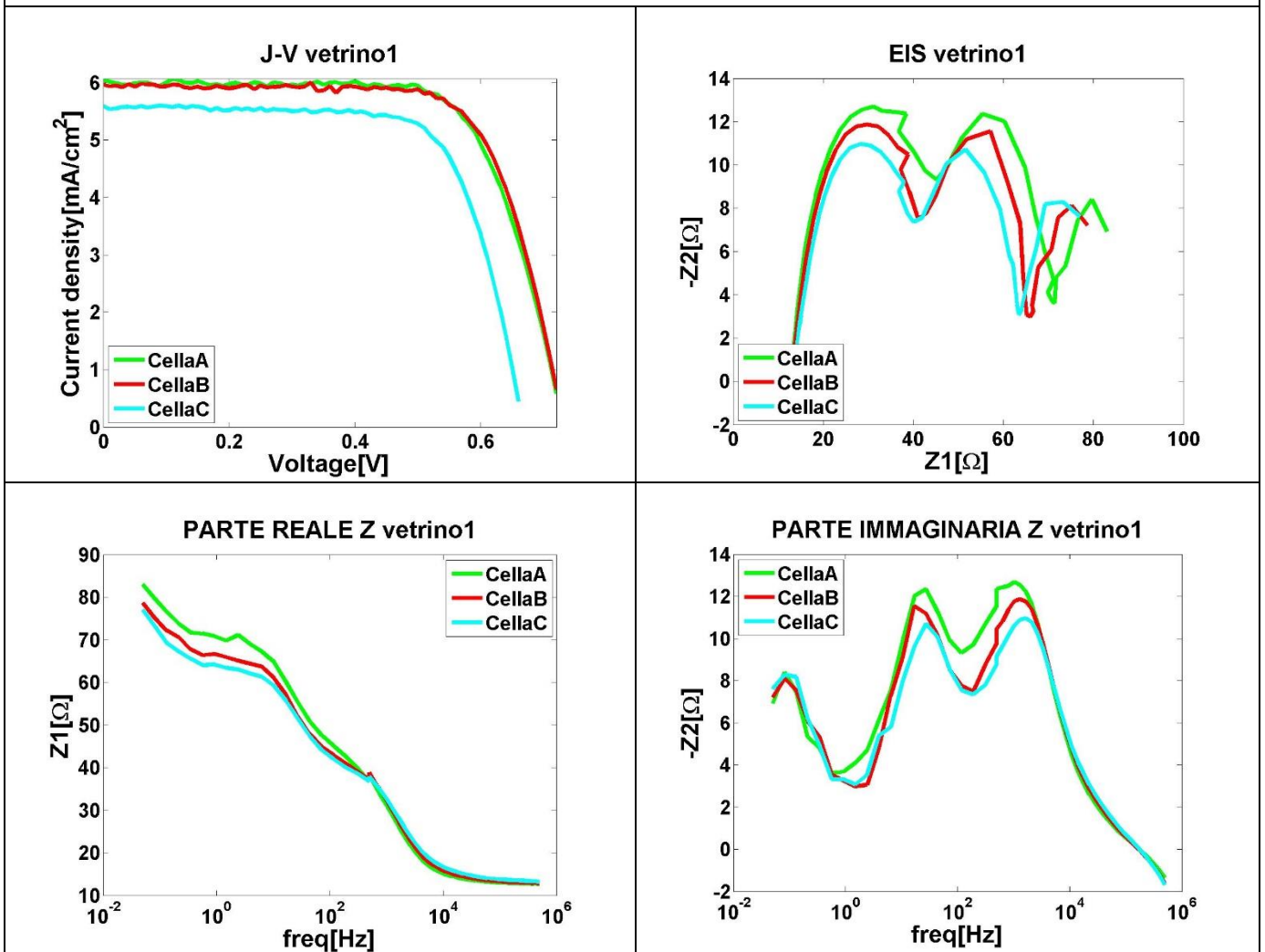


Figura 5-7 Parametri vetrino 1 0.5x0.5cm (13/03/2014)

Parametri vetrino 2 (misurati a PD il 13/03/2014)

Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
A	0.74	6.57	3.40	69.80
B	0.74	6.79	3.57	70.75
C	0.74	6.49	3.36	70.34
Media	0.74	6.62	3.44	70.30
Dev st	4.48E-03	1.57E-01	1.12E-01	4.77E-01

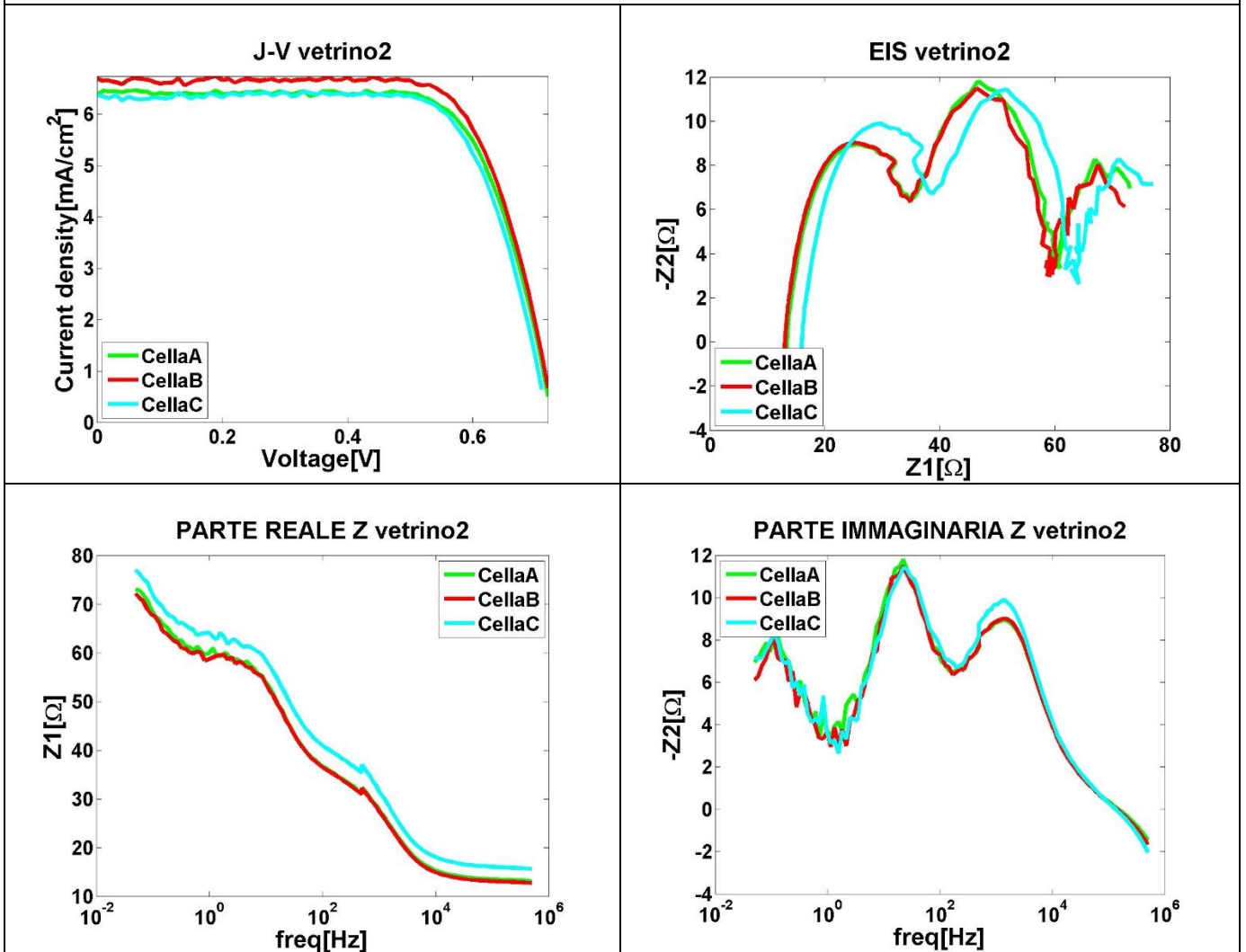


Figura 5-8 Parametri vetrino 2 0.5x0.5cm (13/03/2014)

Parametri vetrino 3 (misurati a PD il 13/03/2014)

Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
A	0.75	6.10	3.29	72.24
B	0.75	6.13	3.35	73.20
C	0.76	5.46	3.12	74.88
Media	0.75	5.89	3.26	73.44
Dev st	9.44E-03	3.80E-01	1.21E-01	1.34E+00

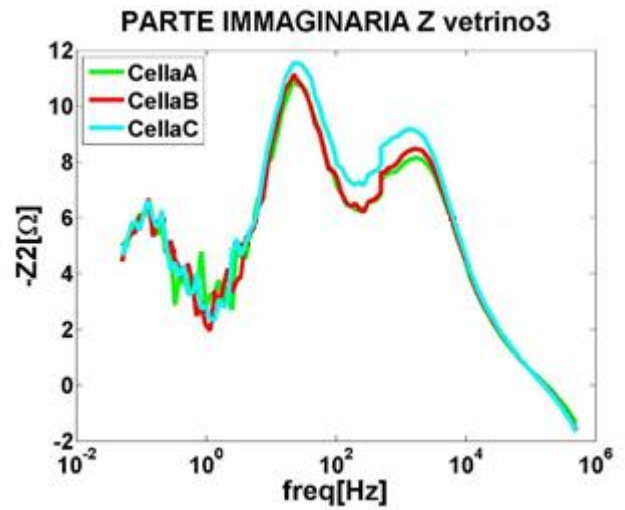
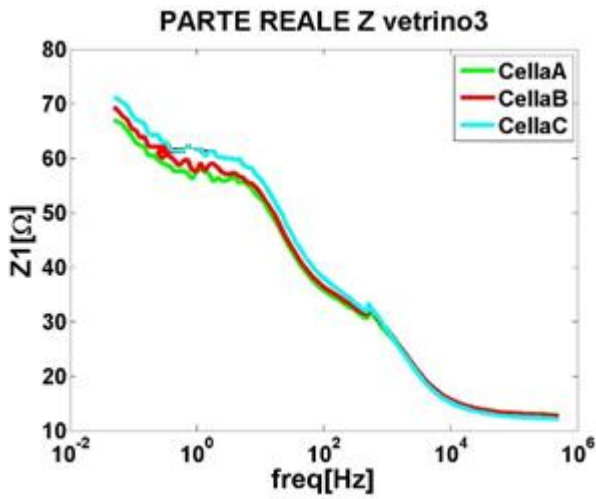
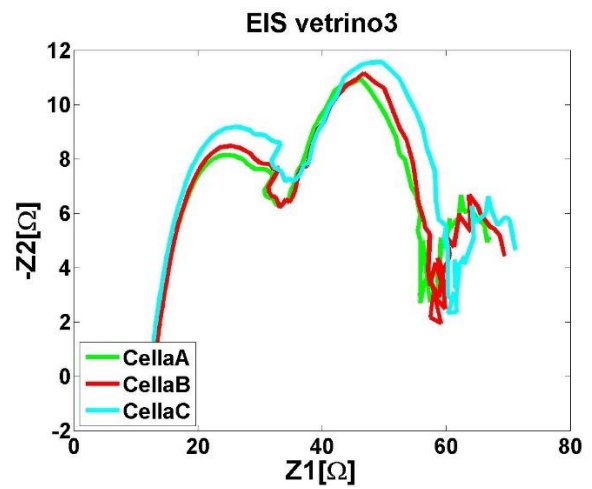
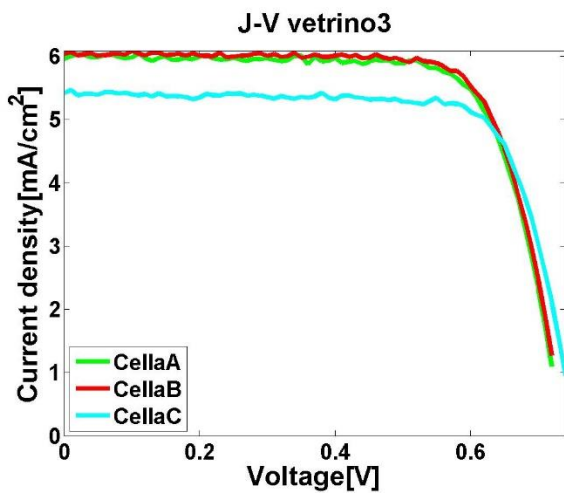


Figura 5-9 Parametri vetrino 3 0.5x0.5cm (13/03/2014)

Parametri vetrino 4 (misurati a PD il 17/03/2014)

Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
A	0.76	7.12	3.59	66.71
B	0.78	5.91	2.74	59.64
C	0.74	5.77	1.34	31.28
Media	0.76	6.26	2.56	52.54
Dev st	1.90E-02	7.44E-01	1.14E+00	1.87E+01

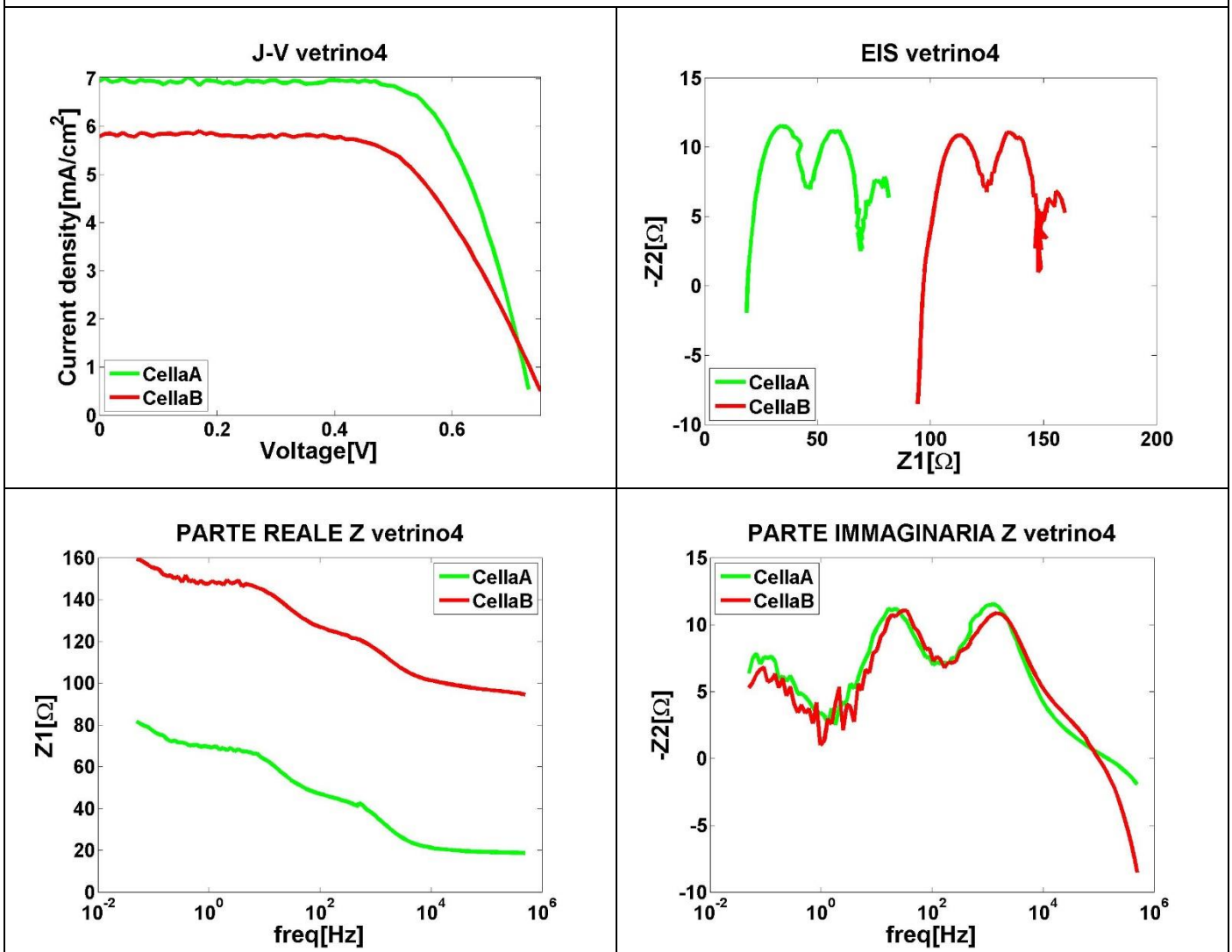


Figura 5-10 Parametri vetrino 4 0.5x0.5cm (17/03/2014)

Come per le misure effettuate nel Luglio 2013 non sono stati inseriti i grafici ricavati dall'EIS per la cella C del vetrino 4 che risultava già compromessa, per chiarezza. Si può notare come essa nei parametri elettrici risulti in parte rigenerata rispetto alle misurazioni di Luglio, fenomeno osservato più volte in questo tipo di celle.

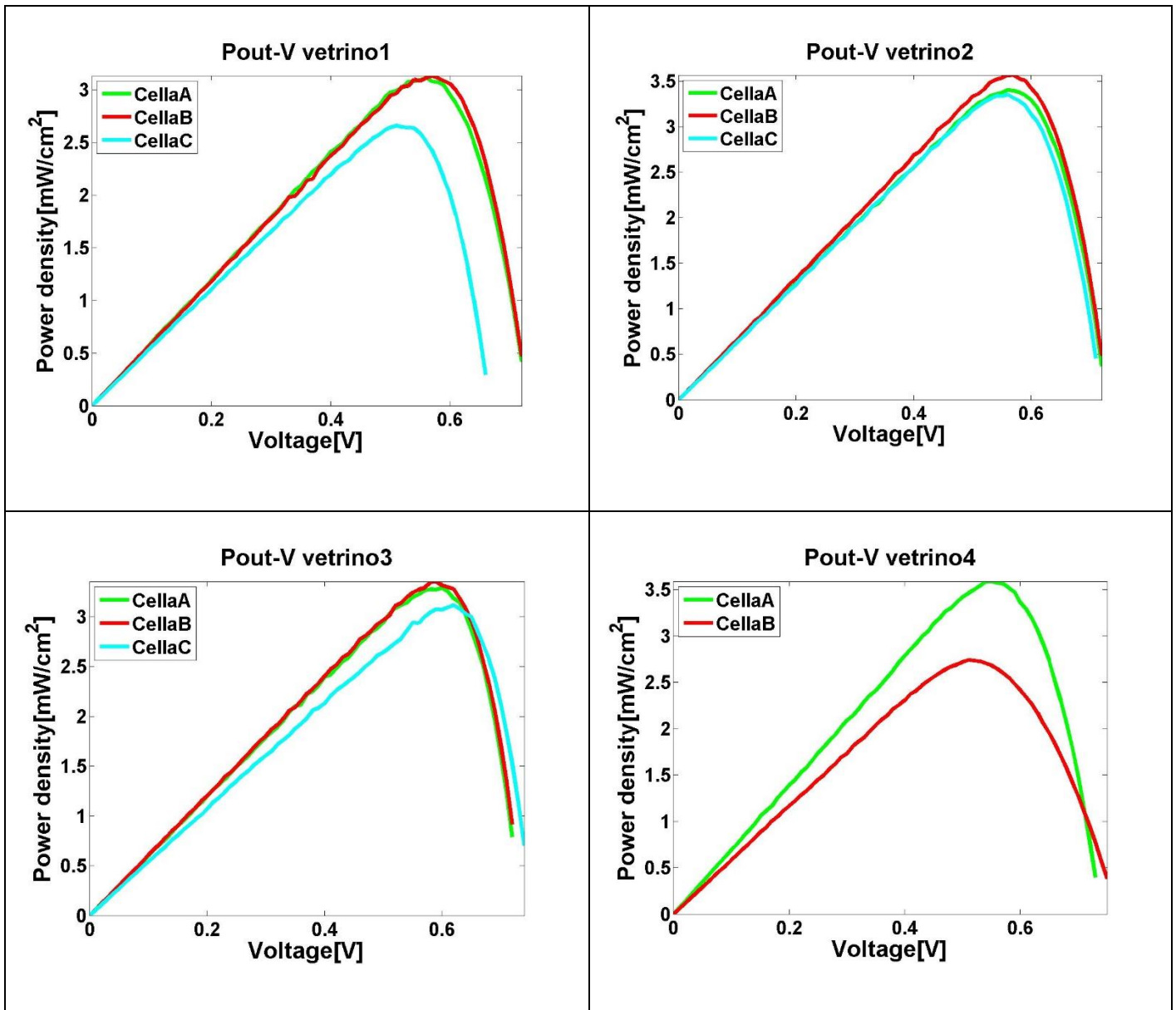


Figura 5-11 Pout 0.5x0.5cm Marzo 2013

Vetrino 1

Cella	ΔV_{oc}	ΔJ_{sc} [mA/cm ²]	ΔEff [%]	ΔFF [%]
A	-3.48E-03	-2.55	-0.85	7.09
B	1.58E-02	-2.36	-0.51	10.07
C	-3.07E-02	-2.87	-0.89	10.42

Vetrino 2

Cella	ΔV_{oc} [V]	ΔJ_{sc} [mA/cm ²]	ΔEff [%]	ΔFF [%]
A	2.98E-03	-1.53	-0.27	8.56
B	1.16E-02	-1.13	-0.08	7.63
C	1.31E-02	-3.08	-0.02	8.56

Vetrino 3

Cella	ΔV_{oc} [V]	ΔJ_{sc} [mA/cm ²]	ΔEff [%]	ΔFF [%]
A	-2.14E-03	-1.92	-0.69	6.03
B	8.66E-03	-1.87	-0.47	8.47
C	2.86E-02	-2.25	-0.62	8.90

Vetrino 4

Cella	ΔV_{oc} [V]	ΔJ_{sc} [mA/cm ²]	ΔEff [%]	ΔFF [%]
A	3.56E-02	-0.78	0.17	6.57
B	5.73E-02	-1.73	0.22	13.86
C	1.75E-02	2.61	0.84	9.47

Figura 5-12 Confronto parametri 0.5x0.5cm Luglio 2013/Marzo 2014

Dai confronti fra i parametri elettrici delle celle a distanza di circa 8 mesi, in generale si osserva una V_{oc} che rimane quasi invariata, una forte diminuzione della J_{sc} per tutte le celle che determina un calo di efficienza più o meno importante. In controtendenza il FF che aumenta per tutte come si può osservare anche dal grafico J-V.

Dalle EIS si osserva una generale diminuzione della costante di tempo attribuita al controlettrodo, mentre quella del TiO_2 e dell'elettrolita restano quasi invariate.

5.2 Misure in dark

Dopo aver effettuato la caratterizzazione delle celle 0.5x0.5cm ad 8 mesi di distanza per valutarne la stabilità, si è deciso di misurarne i limiti elettrici in modo tale da poter poi eventualmente programmare degli stress elettrici sulla base dei dati raccolti (si per queste celle di area 0.25cm² che per i vetrini 3 e 4 di area 4cm², perché utilizzano lo stesso tipo di elettrolita).

Sono state quindi effettuate delle misure, in particolare sulla cella A del vetrino 3, facendo variare la tensione negativa che si andava ad applicare in dark. Successivamente ad ogni sweep di tensione si raccoglieva la caratteristica J-V della cella utilizzando come illuminazione un led bianco, in modo da monitorarne i cambiamenti.

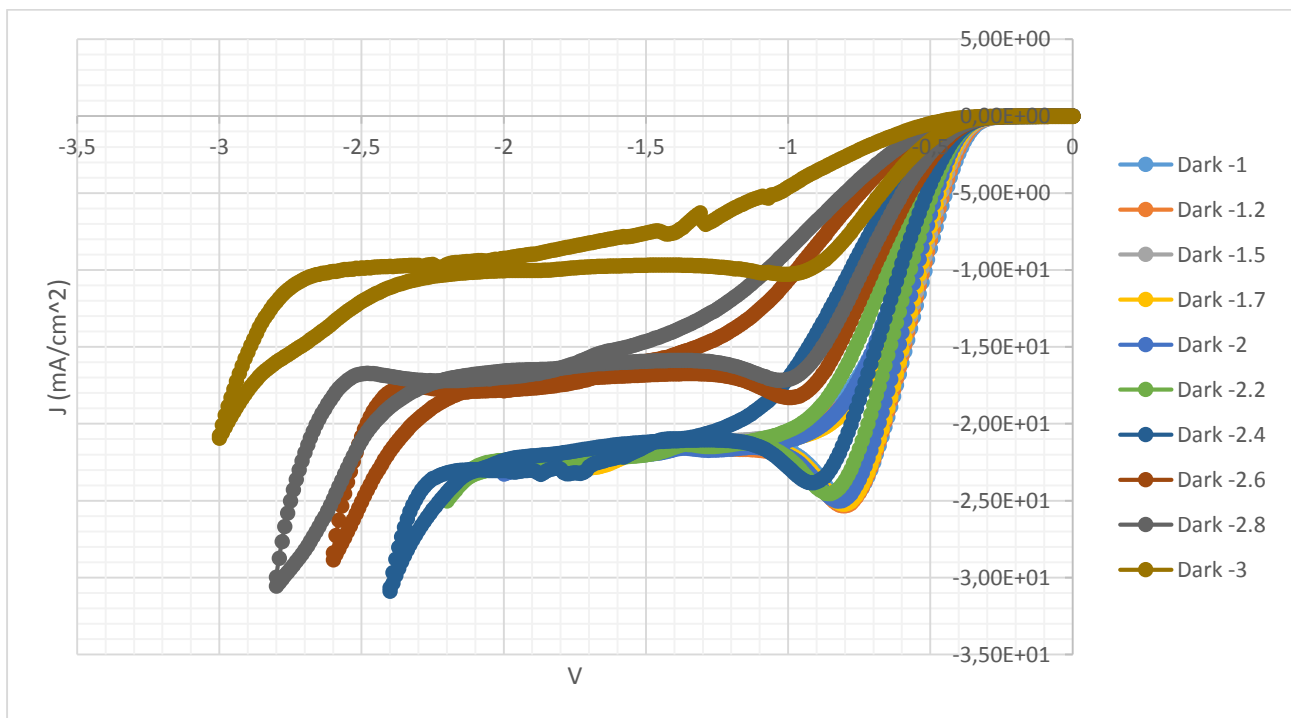


Figura 5-13 Caratteristica J-V inversa in dark (J in scala log)

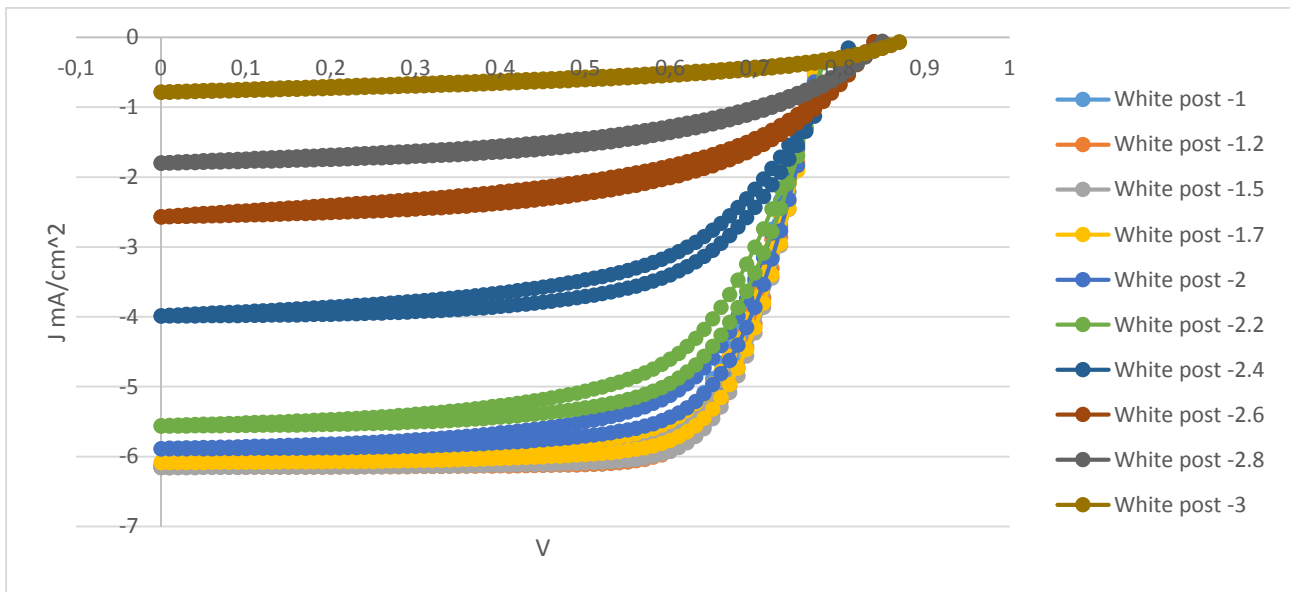


Figura 5-14 Caratteristica J-V in dark dopo il voltage sweep in inversa

Come si può notare dalle figure 5-13 e 5-14 fino a quando la tensione inversa è minore di -2V non si hanno cambiamenti significativi nella caratteristica della cella. Oltre questa soglia si ottiene il breakdown della cella con un conseguente calo di tutti i parametri. Si può inoltre notare come anche la tensione a cui avviene aumenti sempre di più. La cella sottoposta a questo test ha subito elettrolisi comportando la rottura



Figura 5-15 Cella 0.5x0.5cm che ha subito elettrolisi

dell'incapsulamento e la fuoriuscita di colorante ed elettrolita come si può vedere nella foto di figura 5-15.

Le misure effettuate consentono quindi di valutare quale densità di corrente da utilizzare per uno stress elettrico sia più ragionevole utilizzare in base alla velocità con cui intendiamo degradare la cella.

Risulta infatti chiaro che polarizzare la cella con oltre $20\text{mA}/\text{cm}^2$ in inversa farà degradare la cella in modo molto rapido essendo questo valore vicino a quello a cui si è verificata l'elettrolisi, d'altra parte utilizzare $5\text{mA}/\text{cm}^2$ in inversa non andrà a degradare significativamente la cella nemmeno dopo molte ore essendo addirittura inferiore alla densità che la cella rende disponibile in condizioni di normale funzionamento.

5.3 OCVD

Vengono ora riportati alcune misure di OCVD effettuate su celle 0.5x0.5cm, alcune delle quali particolarmente degradate con i relativi parametri.

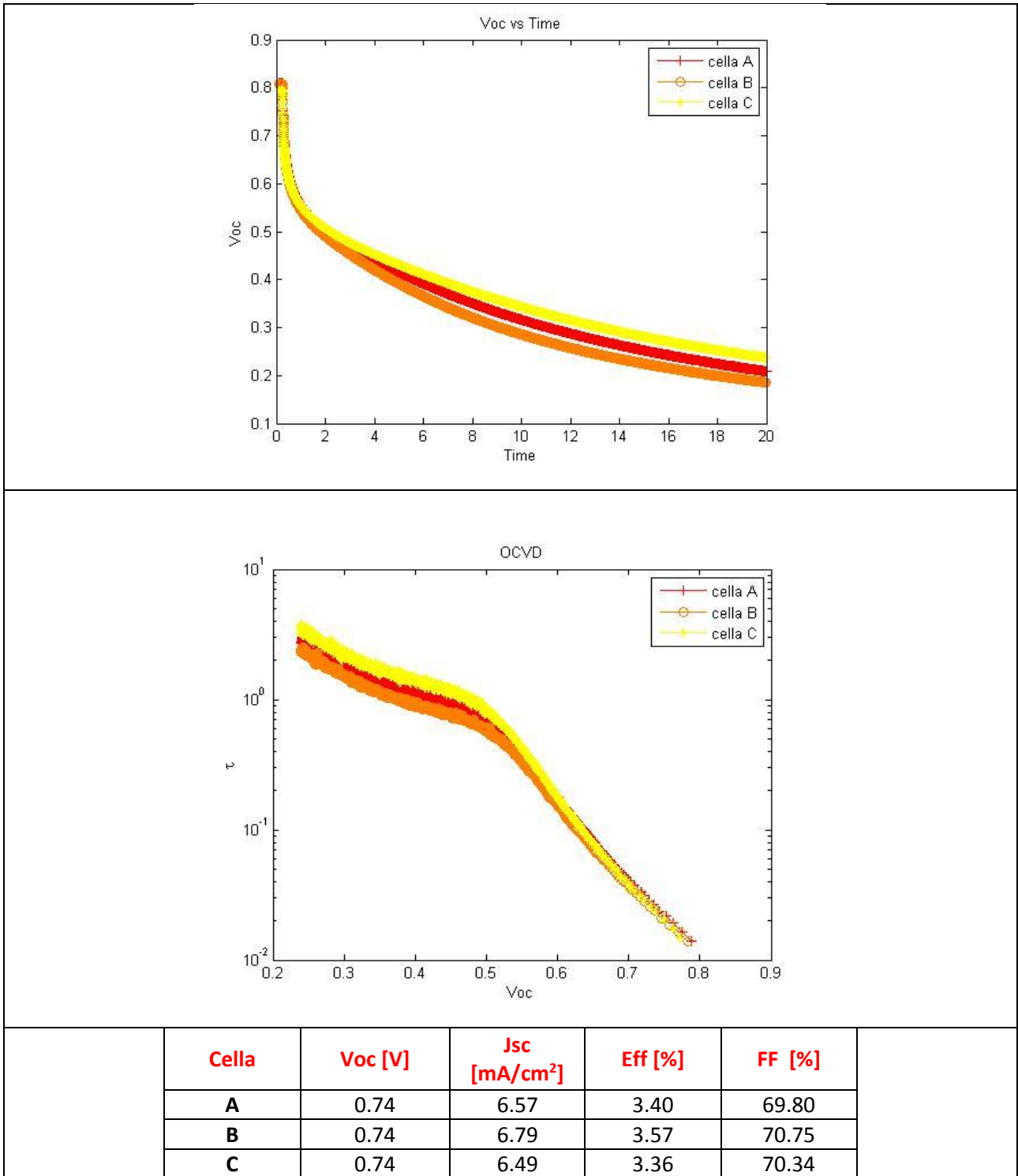
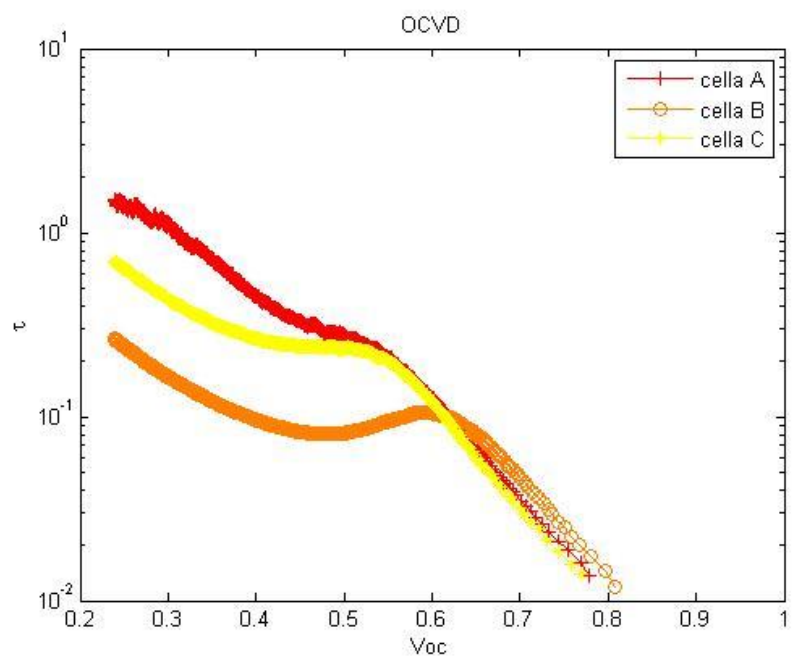
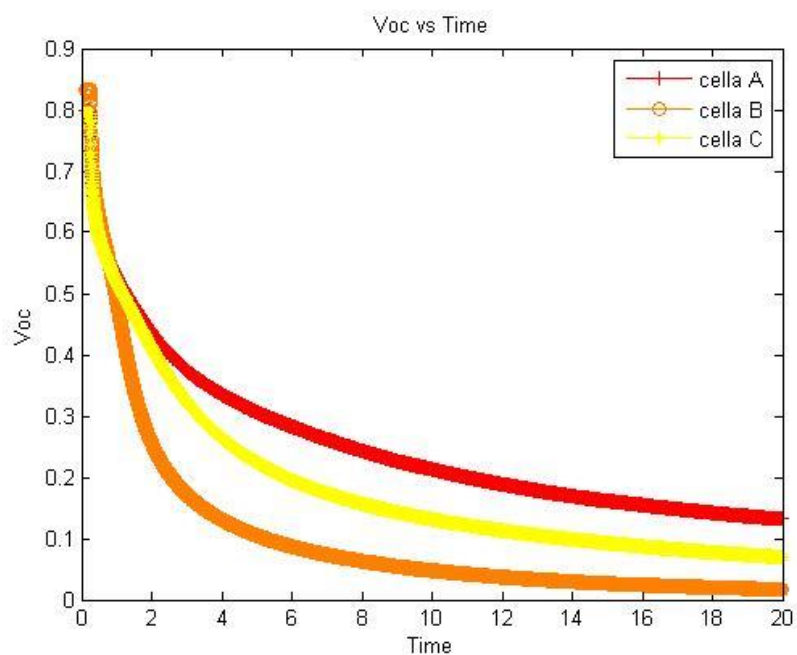


Figura 5-16 OCVD vetrino 2 celle 0.5x0.5cm



Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
A	0.76	7.12	3.59	66.71
B	0.78	5.91	2.74	59.64
C	0.74	5.77	1.34	31.28

Figura 5-17 OCVD vetrino 4 celle 0.5x0.5cm

6. Misurazioni effettuate su celle 1x4cm

Come per le celle 0.5x0.5 di cui si è discusso nel capitolo 5, anche questo tipo di celle di dimensioni maggiori provengono dall' Università "Tor Vergata" di Roma.

Anche questi campioni sono stati realizzati su un supporto in vetro sul quale è stato depositato del ITO e ognuno contiene 5 celle con un'area attiva di superficie 4 cm² ognuna. Alle estremità dei vetrini che delimitano la cella, vi sono i contatti realizzati con una deposizione di pasta argentata sul vetro ITO. Le cinque celle (denominate 1,2,3,4,5) sono separate e confinate tra i due vetrini tramite uno strato di resina termosaldante (Figura 6-1). A differenza delle celle 0.5x0.5cm in questi vetrini è stata predisposta una connessione in serie fra le celle.

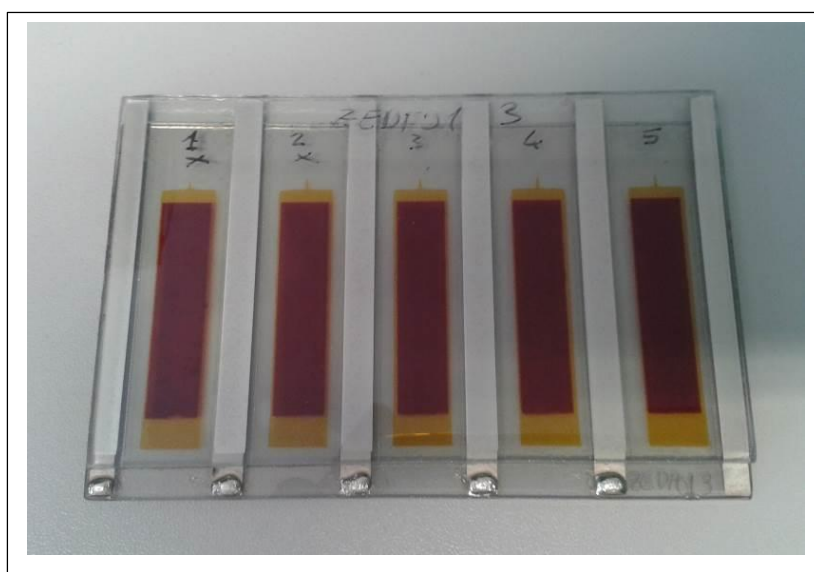


Figura 6-1 Esempio di vetrino con cinque celle 1x4cm

L'ossido semiconduttore utilizzato è sempre il TiO₂, il colorante è l'N719 a base di rutenio e il catalizzatore presente è il platino.

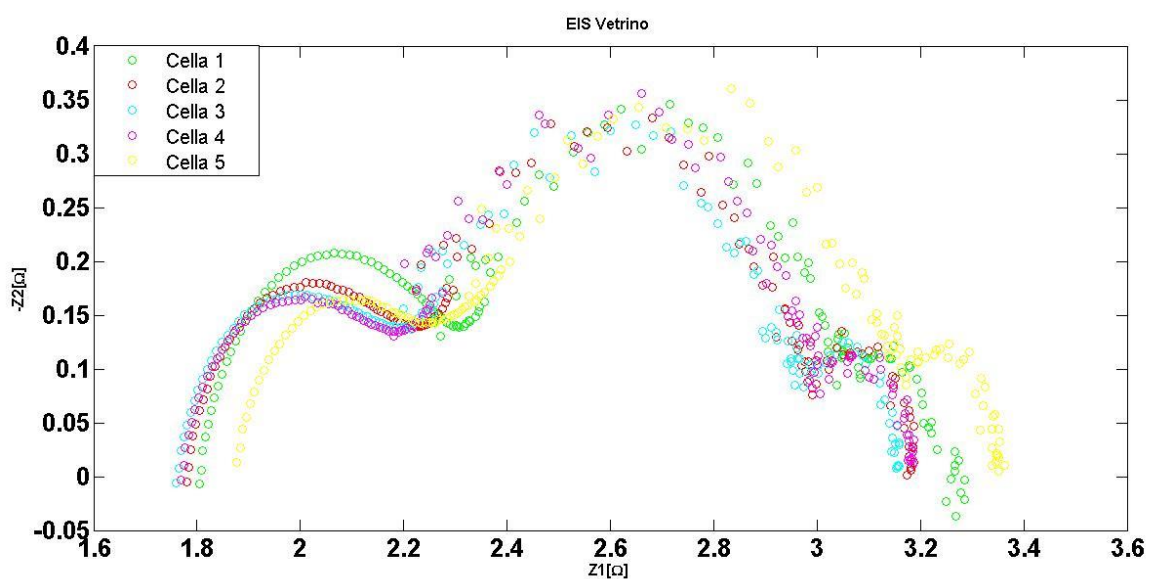
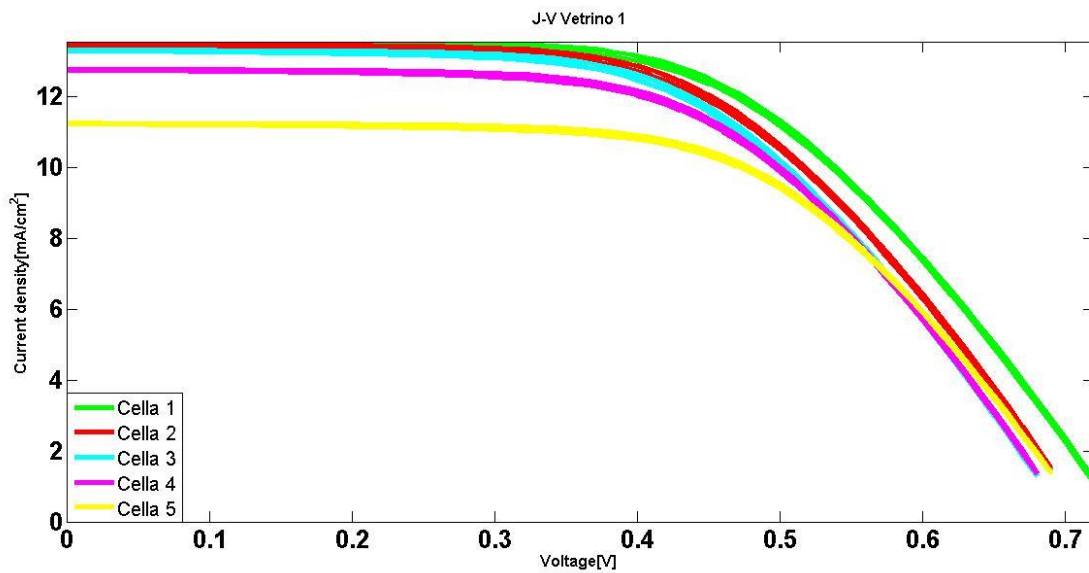
L'elettrolita utilizzato è una coppia redox I⁻/I₃⁻, ma fra i tre vetrini analizzati vi sono delle differenze. Nel vetrino 1, l'elettrolita che è stato utilizzato è meno viscoso rispetto ai vetrini 3 e 4, i quali utilizzano invece lo stesso elettrolita di cui si è discusso per le celle 0.5x0.5cm ovvero denominato ad "alta stabilità". Come si vedrà nella caratterizzazione questa differenza inciderà particolarmente nei parametri della cella,

rendendo il vetrino 1 più performante degli altri, questo però dovrebbe andare a discapito della sua stabilità nel tempo. Oltre ad osservare dei parametri elettrici in generale migliori nel vetrino 1 l'elettrolita più viscoso avrà in generale una diffusione più lenta che potrà essere osservata dal lobo corrispondente all'elettrolita ottenuto dall'EIS.

6.1 Caratterizzazione celle 1x4cm Aprile 2014

Parametri vetrino 1 (misurati a PD il 7/04/2014)

Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
1	0.74	13.66	5.70	56.18
2	0.72	13.59	5.44	55.81
3	0.70	13.43	5.28	55.85
4	0.70	12.87	5.13	56.62
5	0.72	11.34	4.79	59.07
Media	0.72	12.98	5.27	56.71
Dev st	1.56E-02	9.66E-01	3.38E-01	1.36E+00



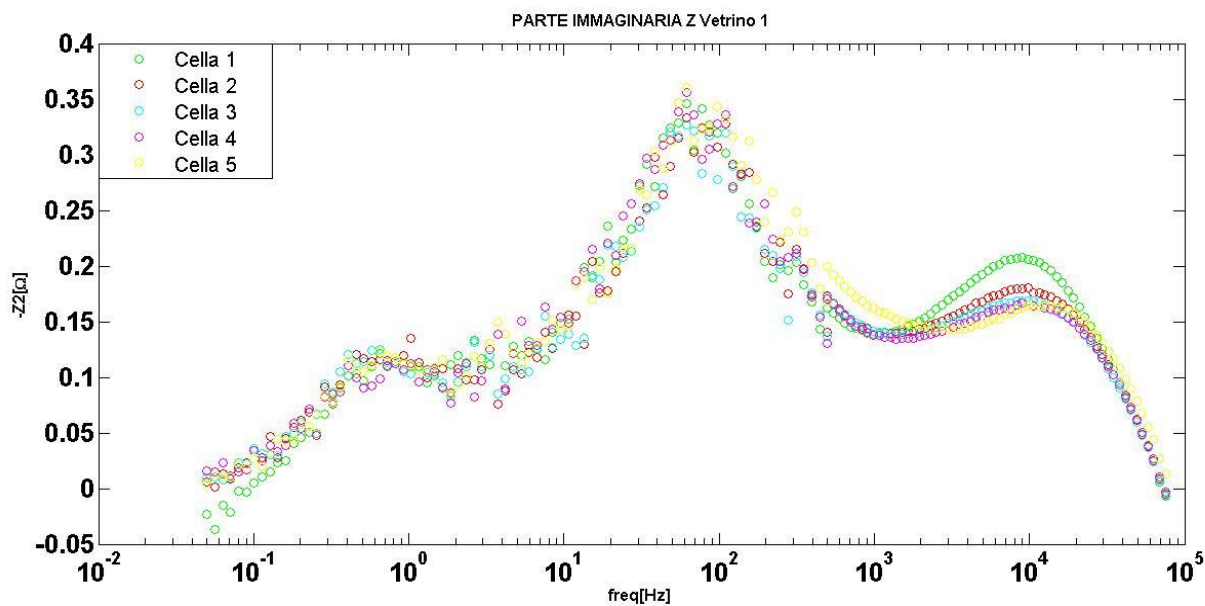
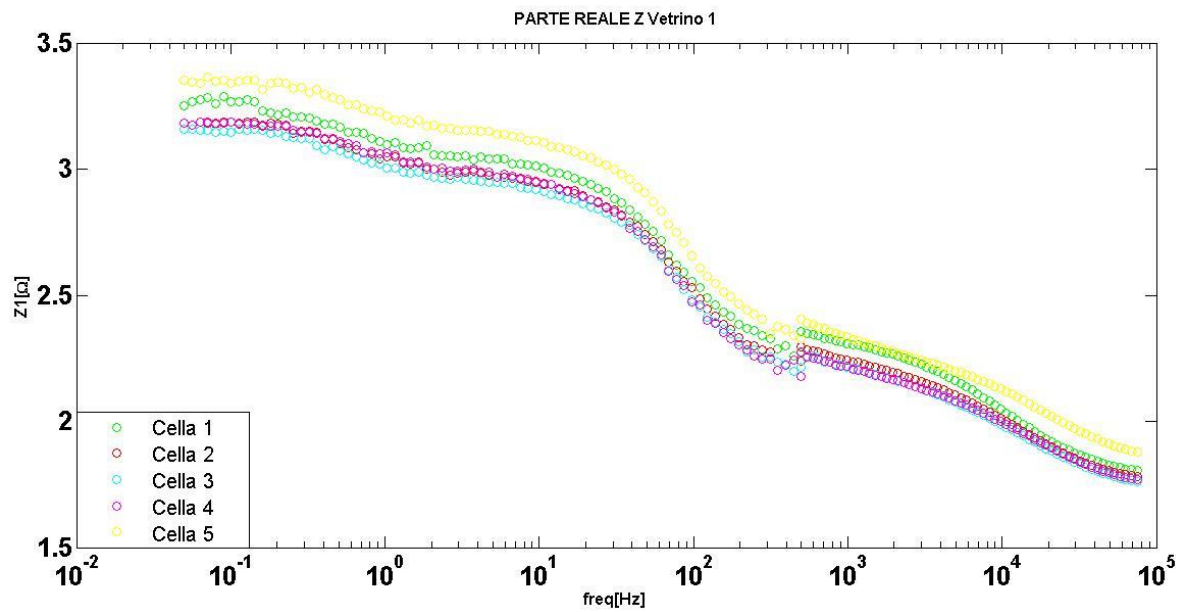
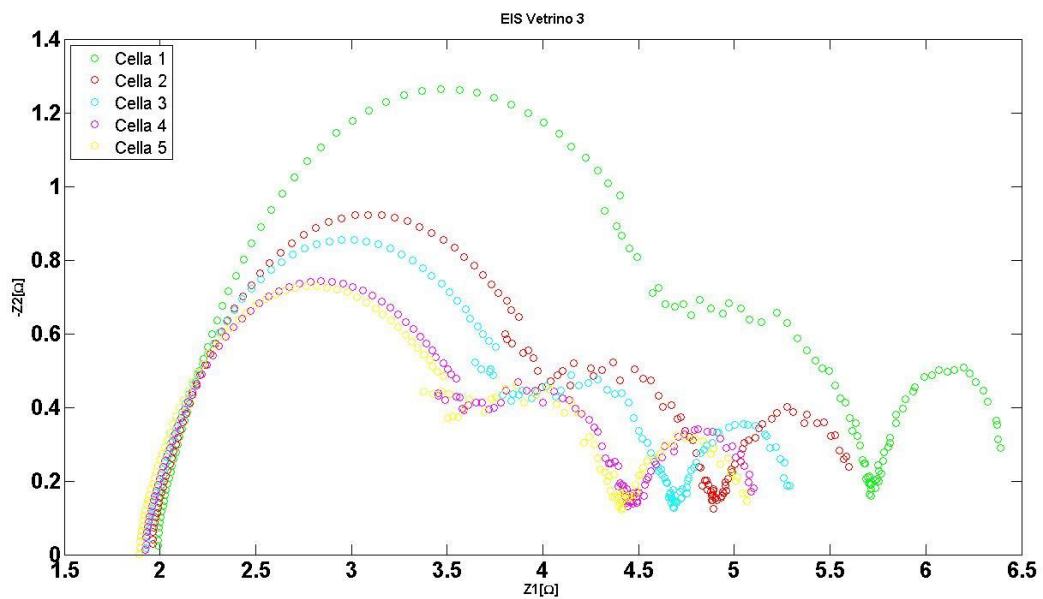
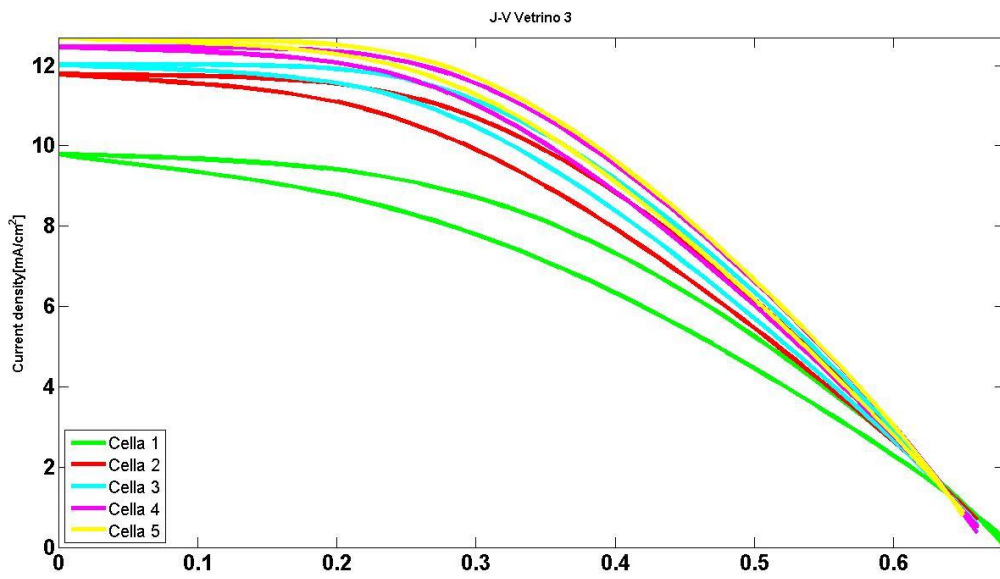


Figura 6-2 Parametri vetrino 1 1x4cm (7/04/2014)

Parametri vetrino 3 (misurati a PD il 4/04/2014)

Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
1	0.70	9.98	2.94	41.98
2	0.69	12.03	3.54	42.65
3	0.68	12.27	3.68	43.73
4	0.68	12.70	3.82	44.16
5	0.68	12.90	3.86	44.16
Media	0.69	11.98	3.57	43.34
Dev st	8.67E-03	1.17E+00	3.75E-01	9.77E-01



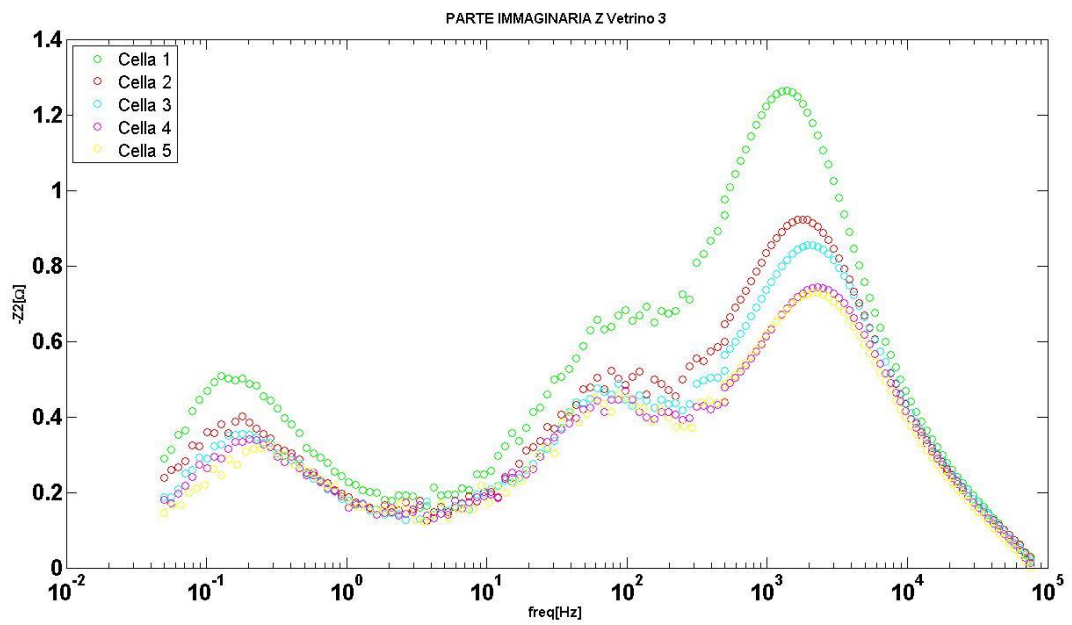
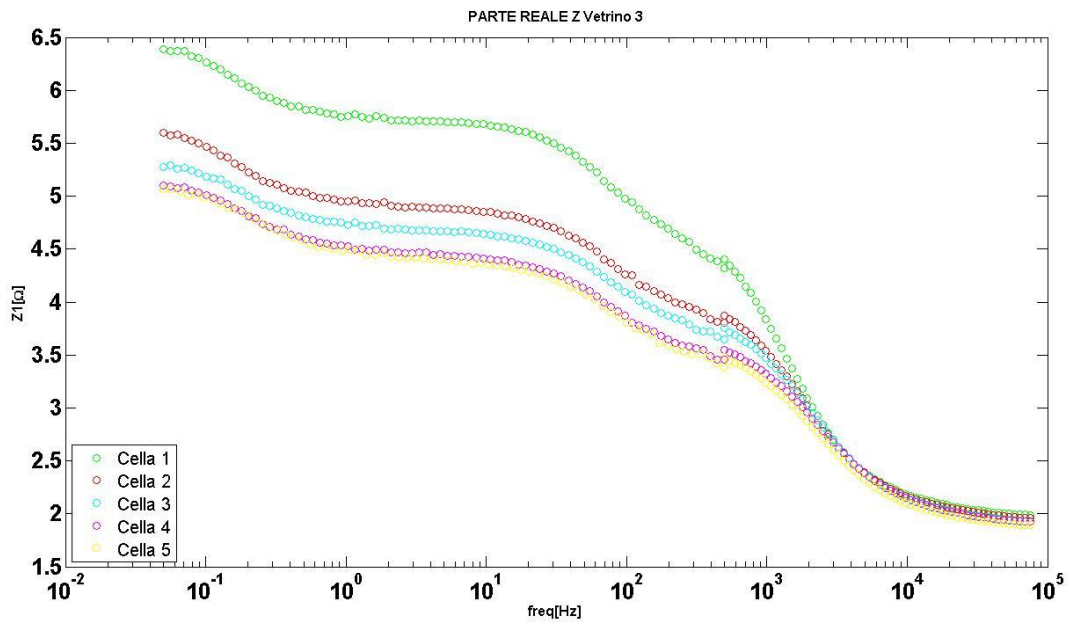
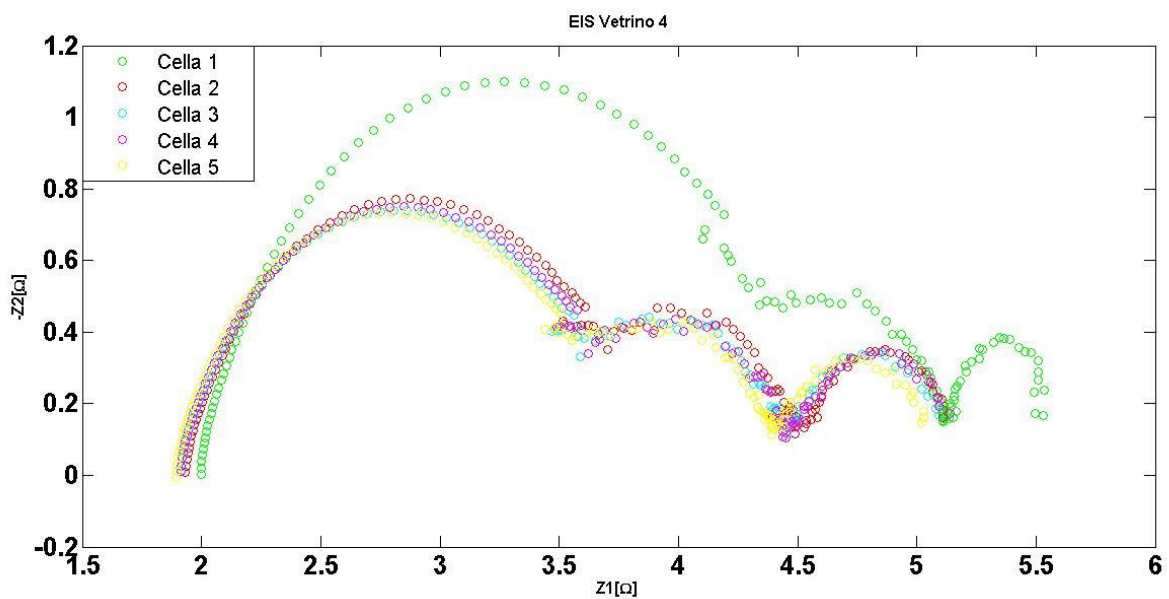
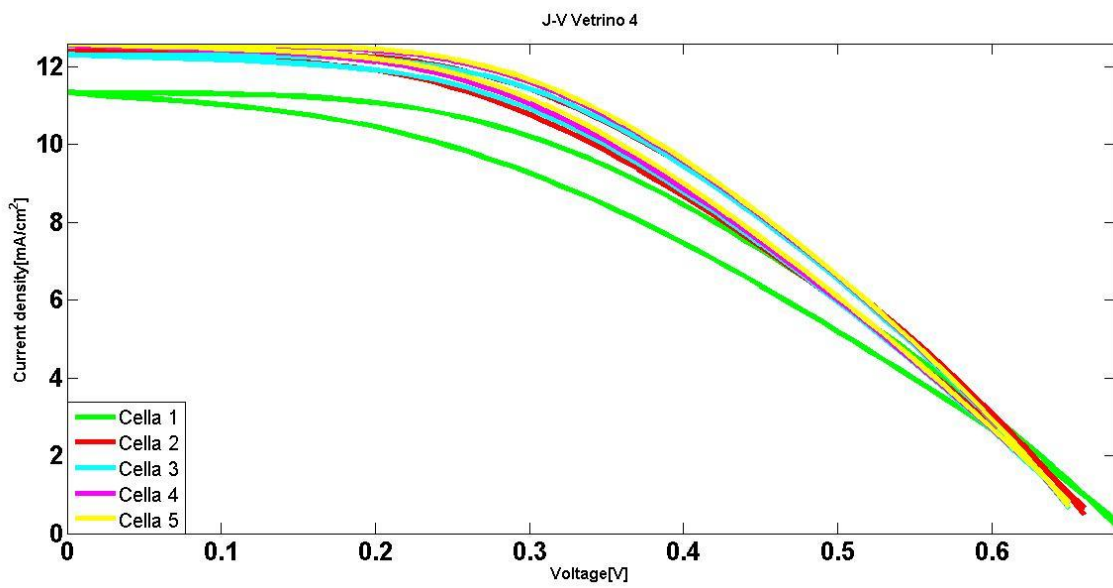


Figura 6-3 Parametri vetrino 3 1x4cm (4/04/2014)

Parametri vetrino 4 (misurati a PD il 7/04/2014)

Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
1	0.70	11.56	3.38	41.69
2	0.69	12.62	3.78	43.66
3	0.68	12.53	3.78	44.54
4	0.68	12.79	3.83	44.14
5	0.68	12.80	3.85	44.42
Media	0.68	12.46	3.73	43.69
Dev st	1.07E-02	5.17E-01	1.93E-01	1.17E+00



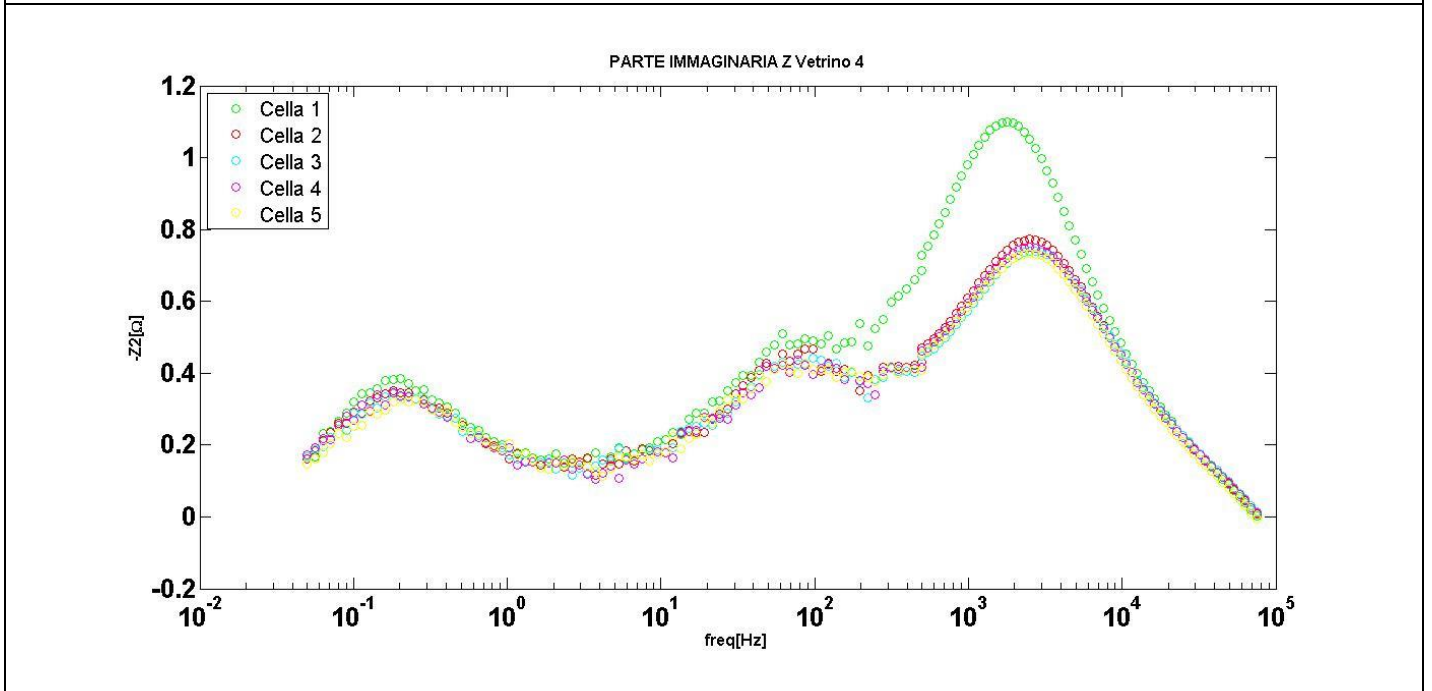
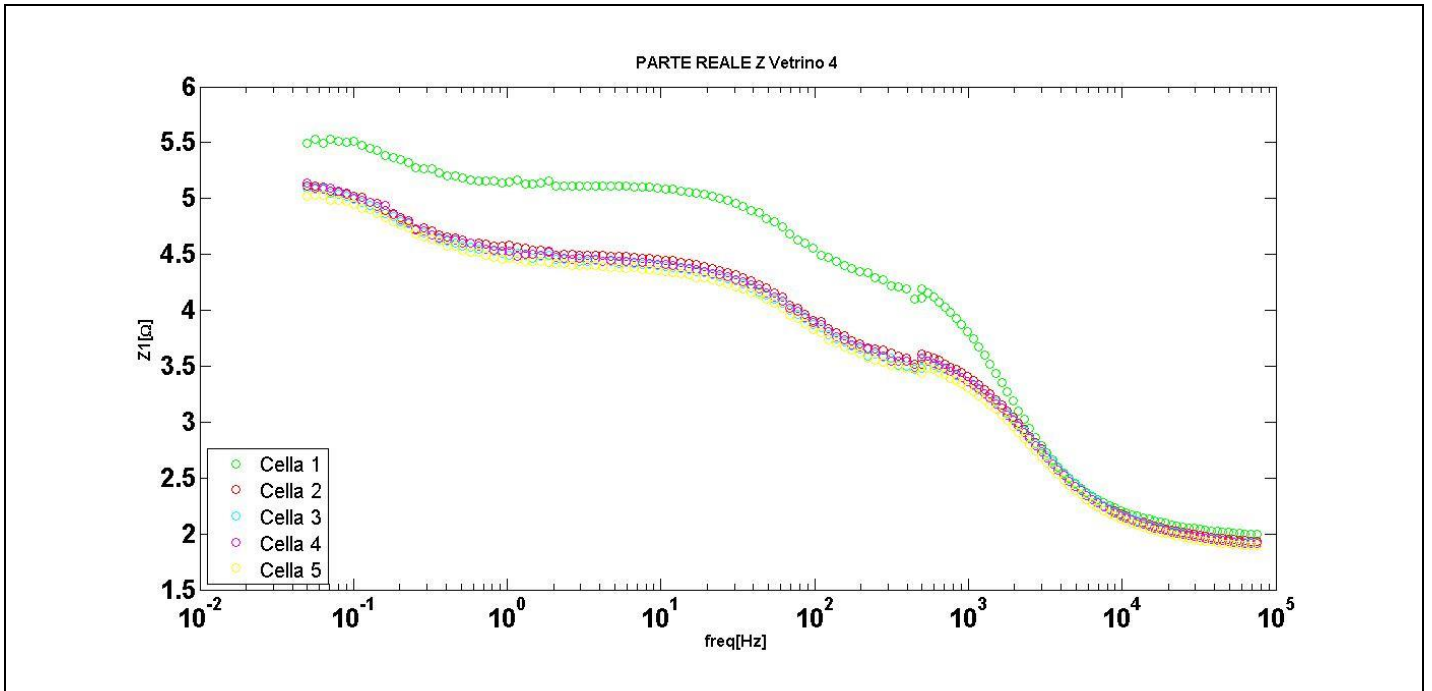


Figura 6-4 Parametri vetrino 4 1x4cm (7/04/2014)

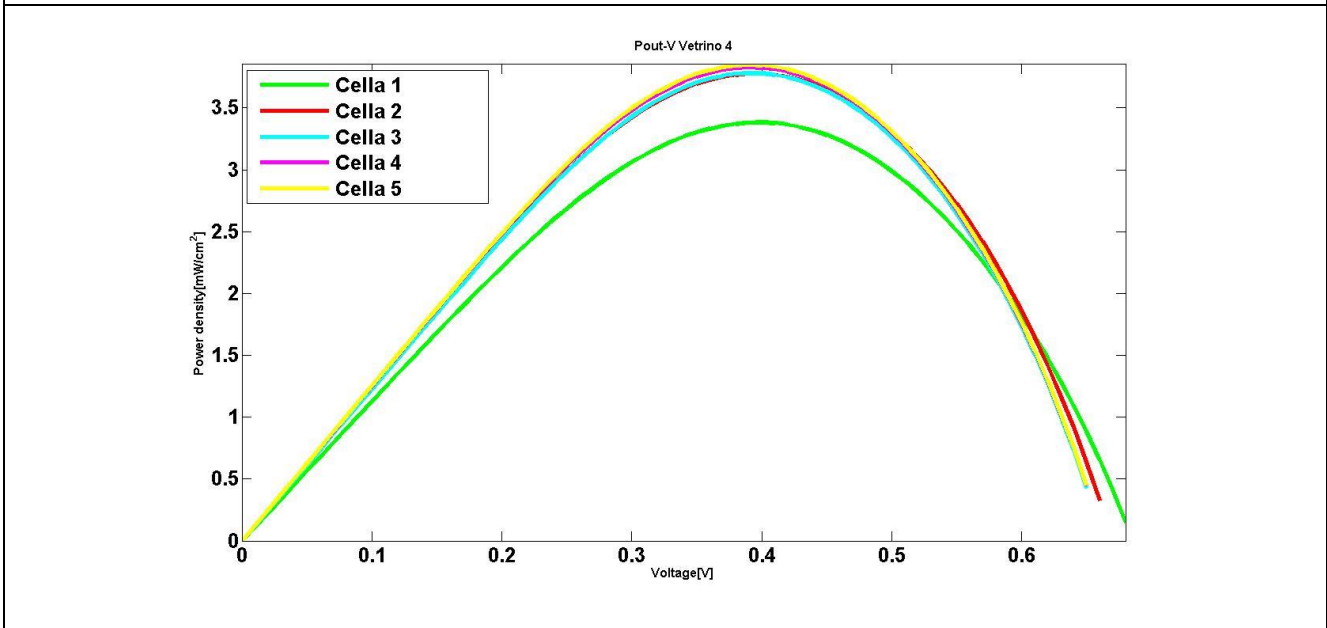
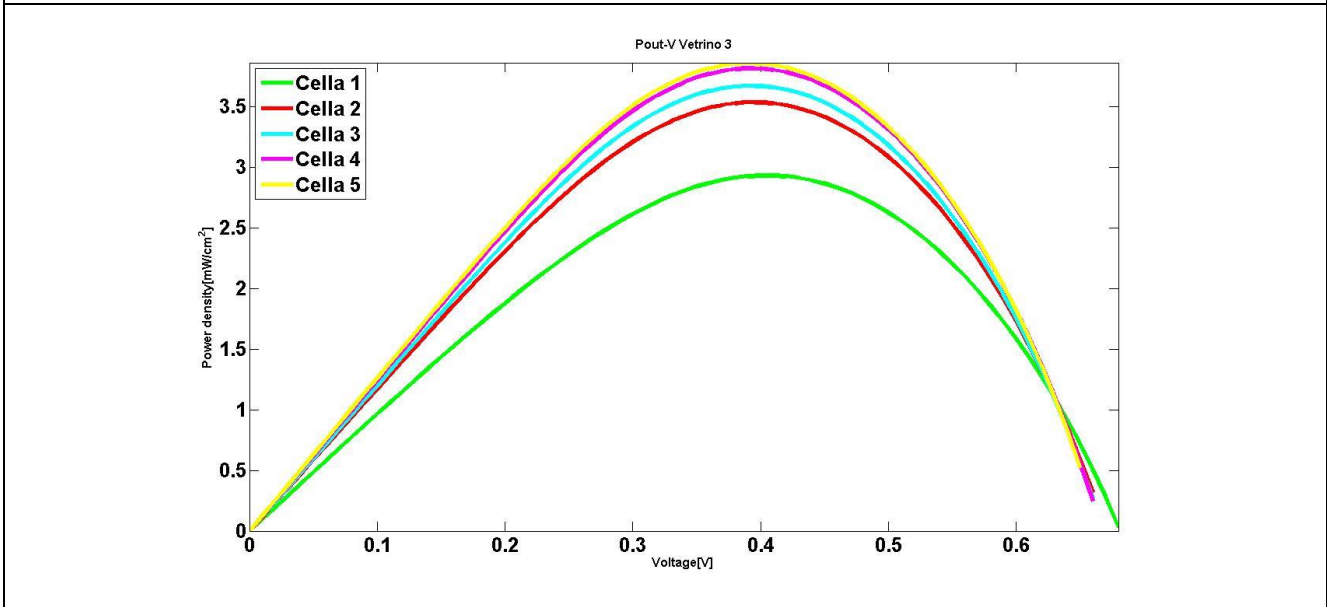
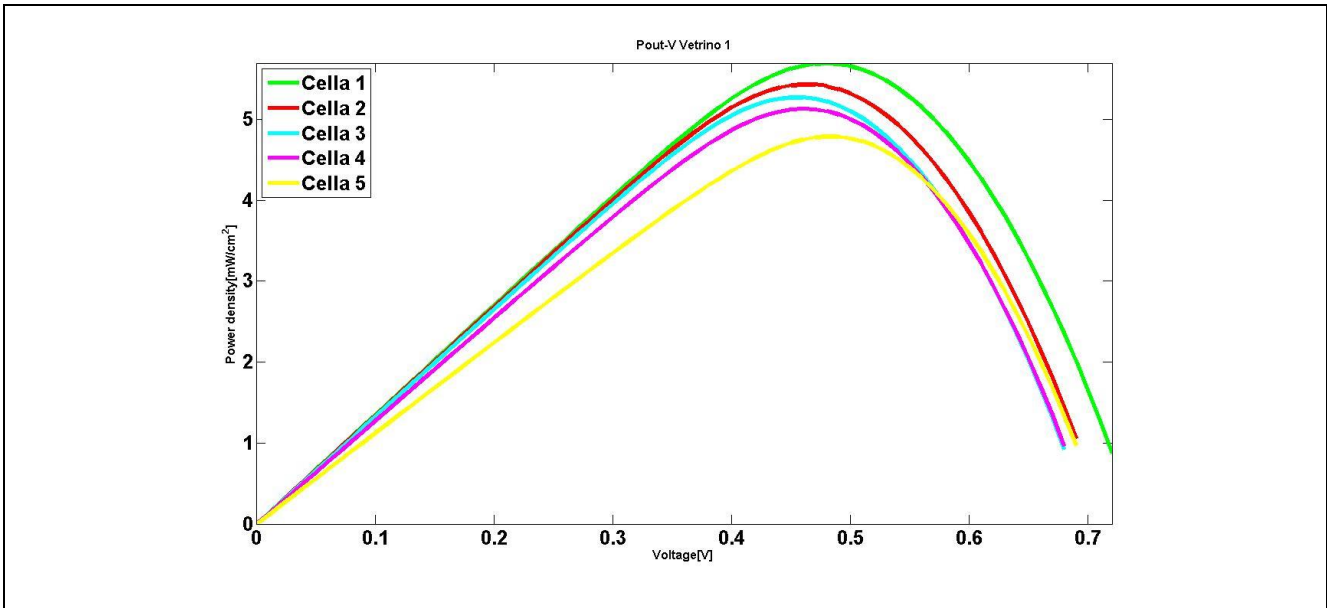


Figura 6-5 Pout vetrini 1x4cm Aprile 2014

Parametri vetrino 1,3,4 celle 3 (misurati a PD il 7/04/2014)

Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
1-3	0.70	13.43	5.28	55.85
3-3	0.68	12.27	3.68	43.73
4-3	0.68	12.53	3.78	44.54

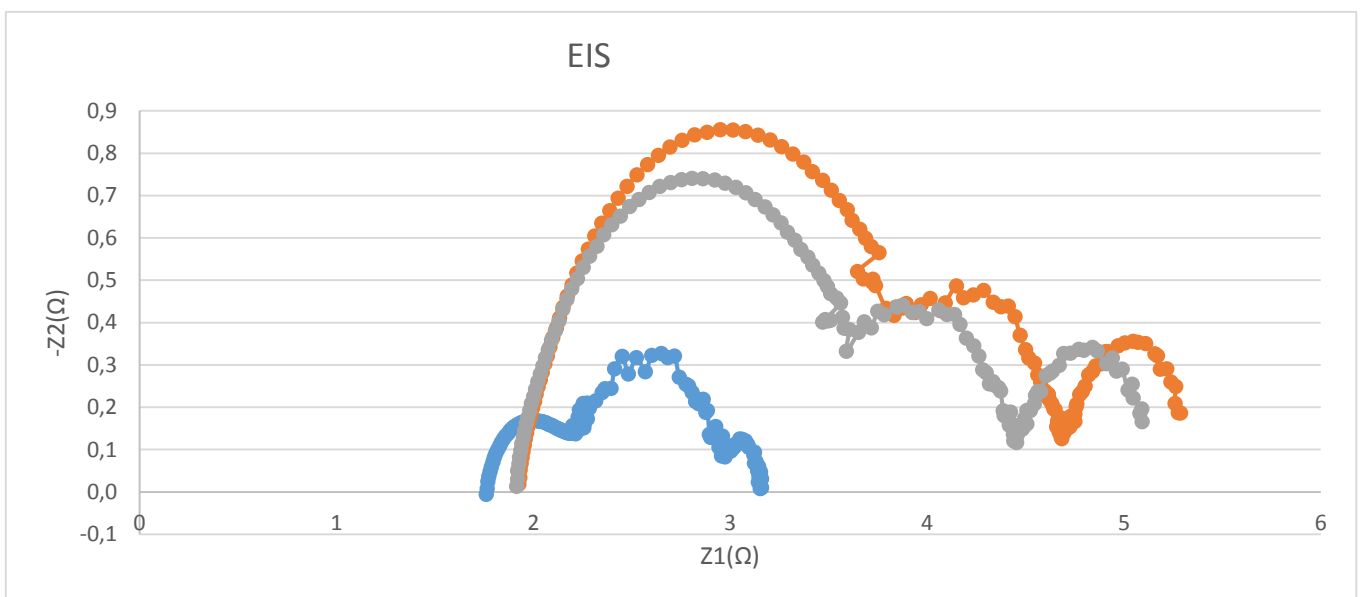
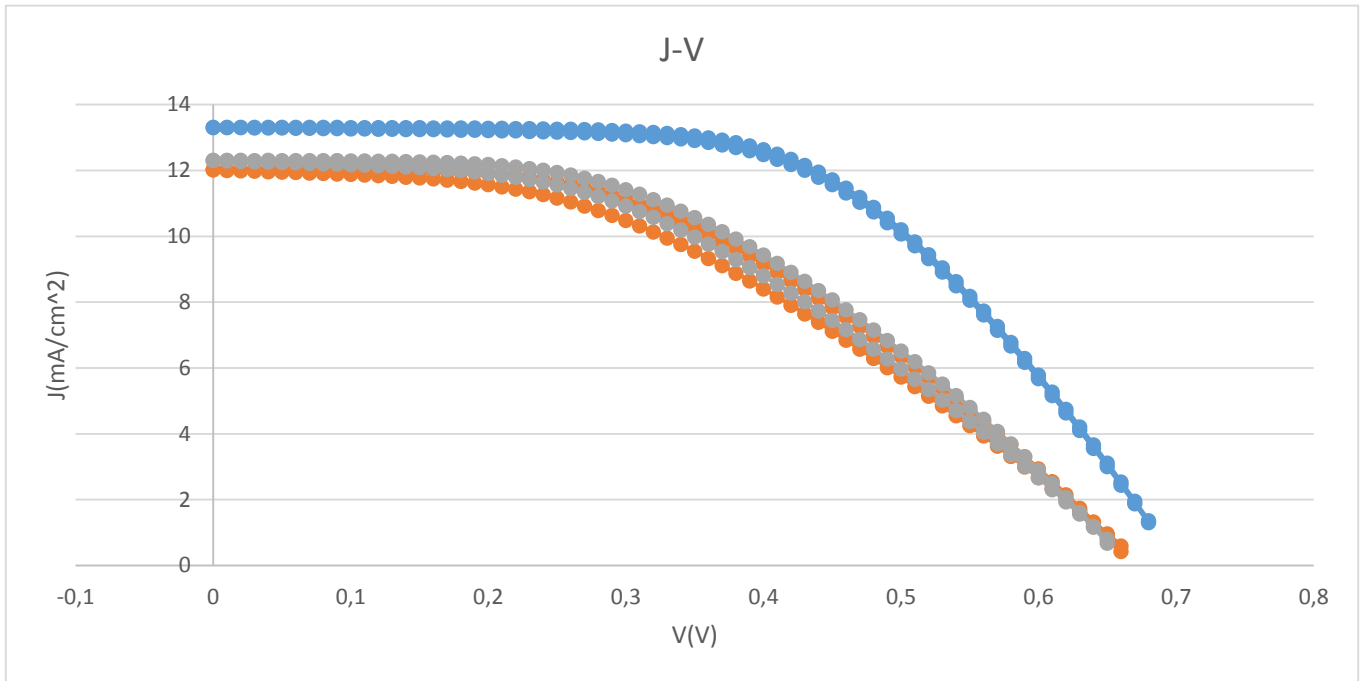




Figura 6-6 Confronto parametri celle 1x4cm (7/04/2014)

In generale il vetrino 1 ha mostrato le efficienze più alte (circa 150% rispetto a quelle dei vetrini 3 e 4), dovute oltre che ad una J_{SC} più alta, ad un FF più alto, mostrando infatti una resistenza serie minore osservabile sia dalle curve J-V che dalle EIS.

Inoltre dalle EIS è possibile osservare la diversa incidenza delle costanti di tempo nei diversi vetrini, infatti nel primo quella dominante è relativa al TiO_2 , mentre nei vetrini 3 e 4 è quella relativa al controlettrodo. Sempre dalle misure di EIS si possono

osservare altre differenze sostanziali, infatti come era stato predetto a causa di un elettrolita maggiormente viscoso il che comporta una diffusione più lenta al suo interno il lobo corrispondente nei vetrini 3 e 4 risulta ad una frequenza minore (circa 0.2Hz) rispetto a quello corrispondente nel vetrino 1 (circa 0.8Hz).

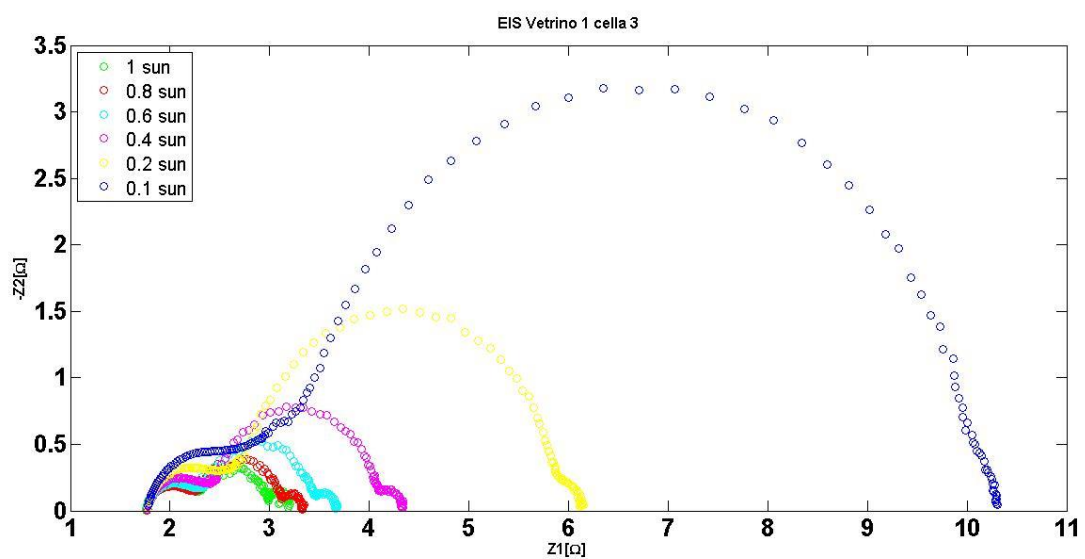
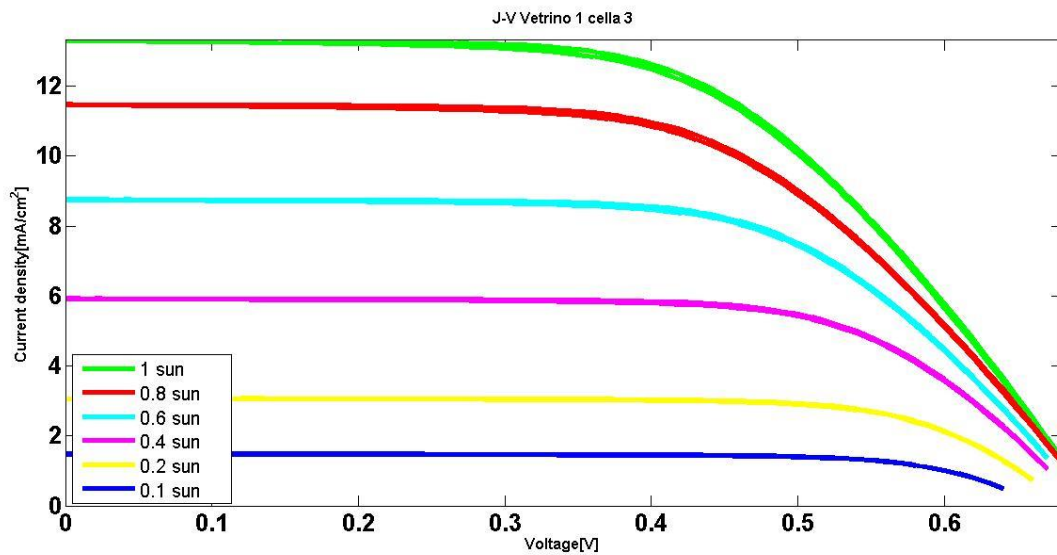
Il lobo corrispondente al TiO_2 risulta praticamente identico in tutti e tre i vetrini sia come dimensioni che come frequenza coerentemente al fatto che esso non è stato modificato.

Quello che risulta molto evidente è l'aumento considerevole del lobo associato al controlettrodo. Il catalizzatore utilizzato al controlettrodo per agevolare la reazione di riduzione con l'elettrolita è il platino e il lobo ad alta frequenza che gli viene associato nella misura di EIS rappresenta il trasferimento di carica fra controlettrodo ed elettrolita. La modifica di quest'ultimo ne ha determinato la forte variazione, probabilmente ha rallentato il processo di trasferimento di carica, come si può notare infatti la frequenza corrispondente al lobo del controlettrodo nei vetrini 3 e 4 è di circa 2.8KHz mentre per il vetrino 1 è di 11KHz circa. Oltre alla diversa frequenza si può notare come anche la parte resistiva dell'impedenza sia aumentata di quasi un ordine di grandezza, mentre la parte capacitiva non è variata sostanzialmente.

6.2 Caratterizzazione celle 1x4cm con variazione dell'intensità

Parametri vetrino 1 cella 3 (misurati a PD il 10/04/2014)

Sun	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
1	0.70	13.43	5.28	55.85
0.8	0.70	11.57	5.79	56.79
0.6	0.70	8.82	6.30	61.38
0.4	0.69	5.96	6.88	66.38
0.2	0.68	3.09	7.50	71.13
0.1	0.66	1.49	7.2	73.35



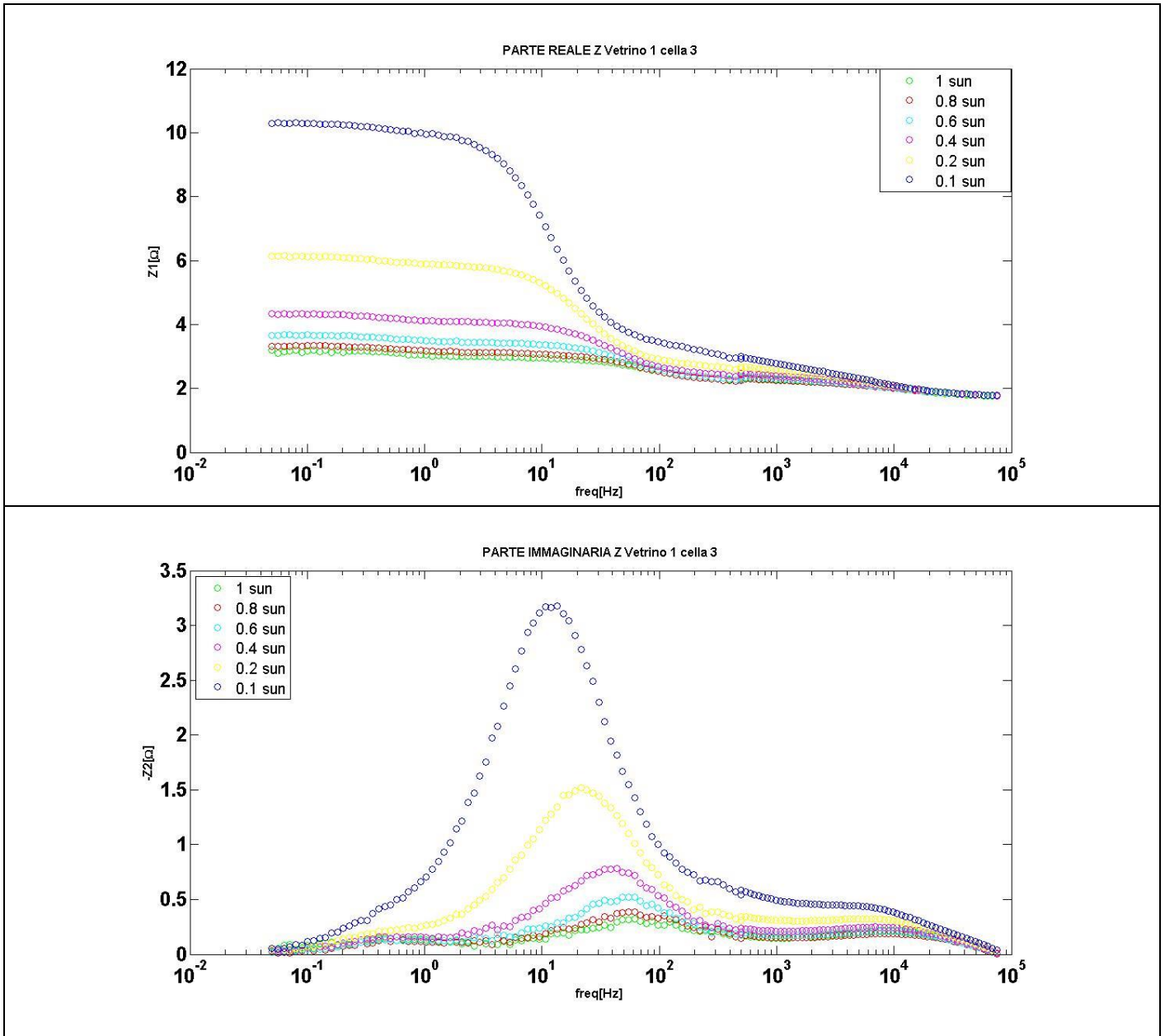
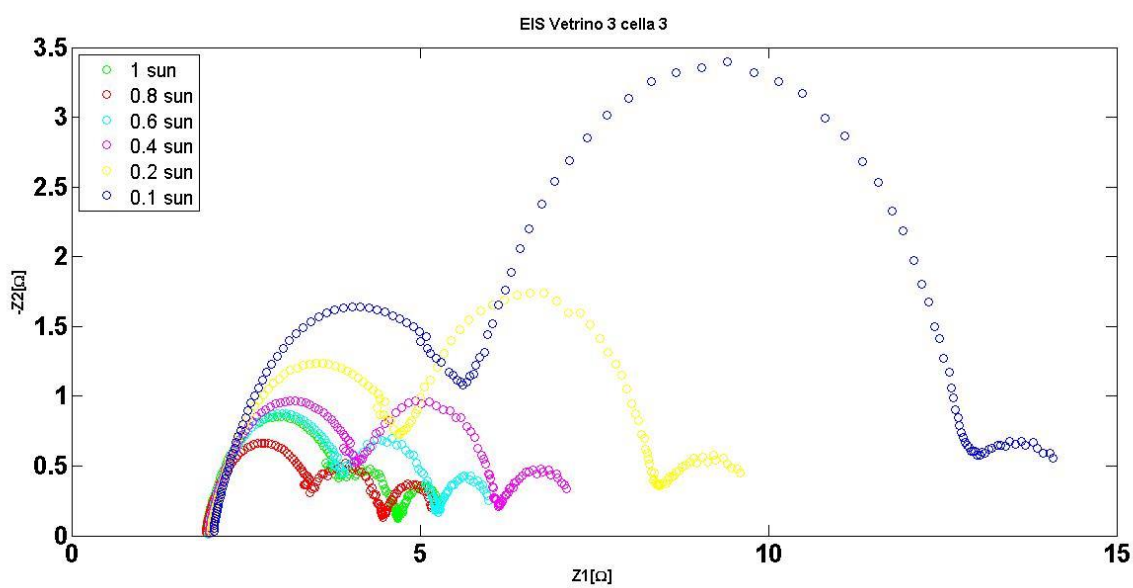
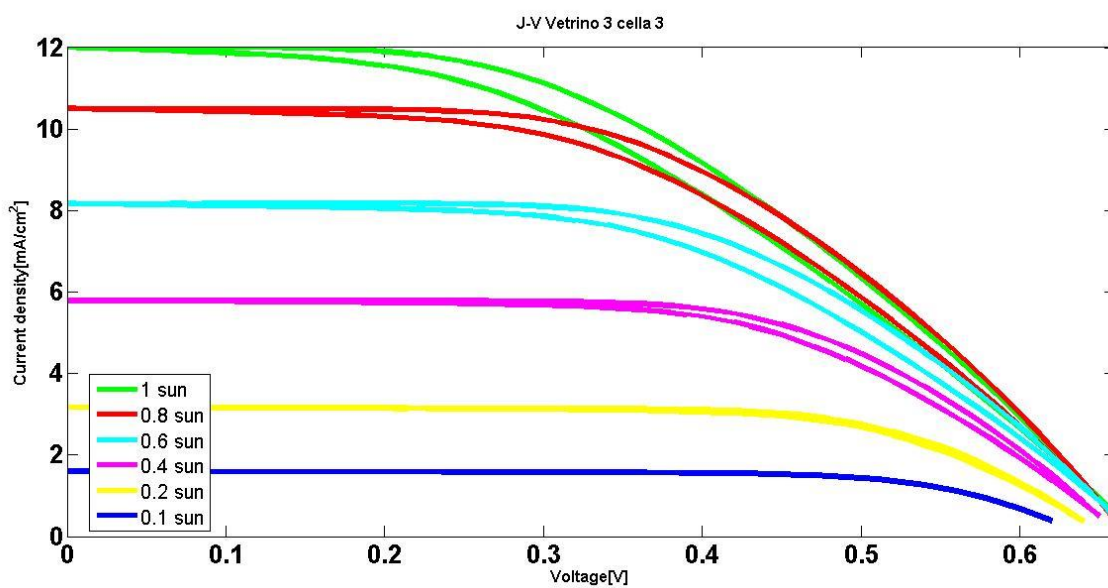


Figura 6-7 Caratterizzazione vetrino 1 cella 3 1x4cm con variazione dell'intensità

Parametri vetrino 3 cella 3 (misurati a PD il 11/04/2014)

Sun	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
1	0.68	12.27	3.68	43.73
0.8	0.68	10.72	4.50	49.27
0.6	0.69	8.34	5.02	52.64
0.4	0.67	5.90	5.88	58.98
0.2	0.66	3.21	7.00	65.75
0.1	0.65	1.61	7.3	69.70



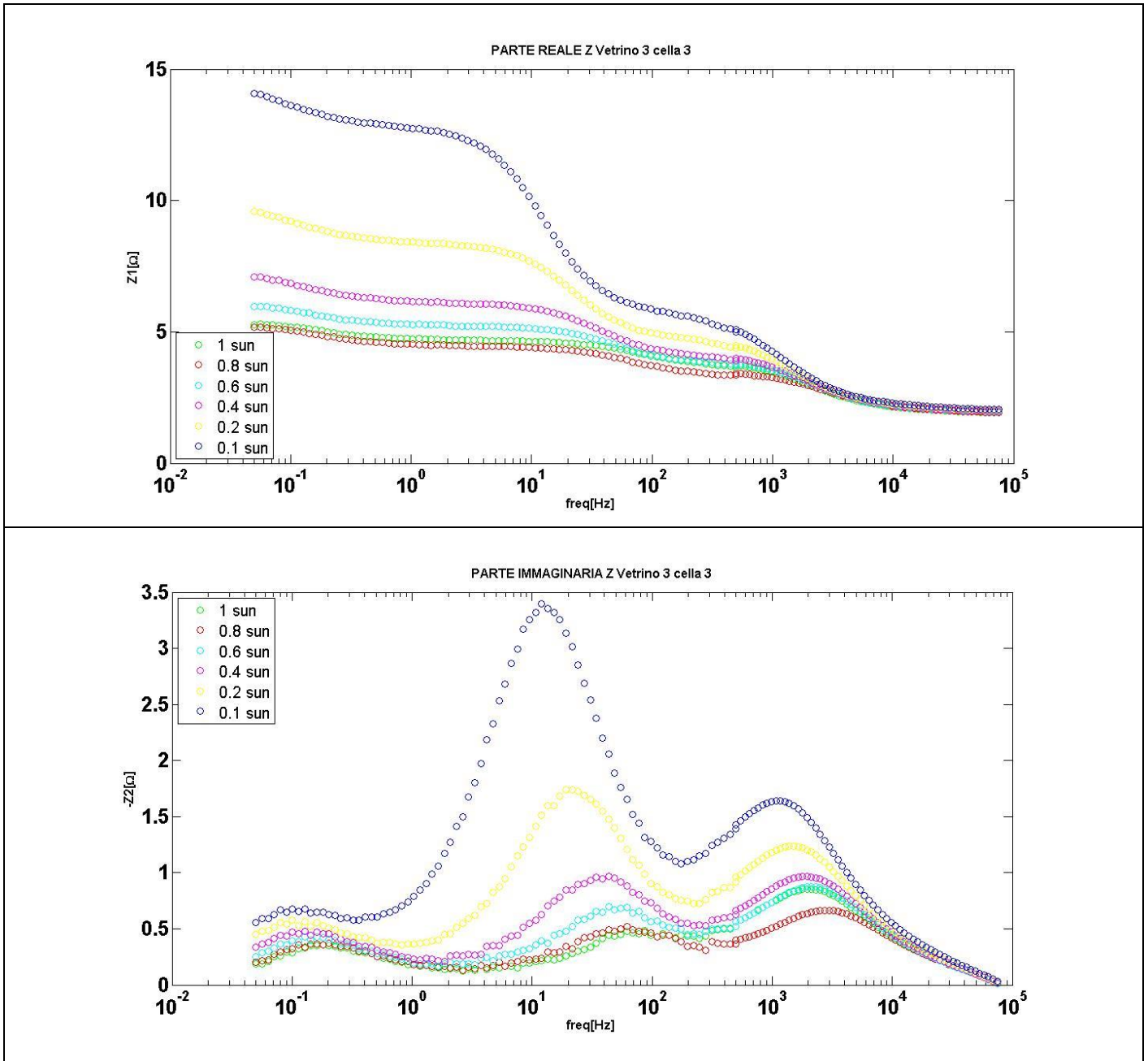
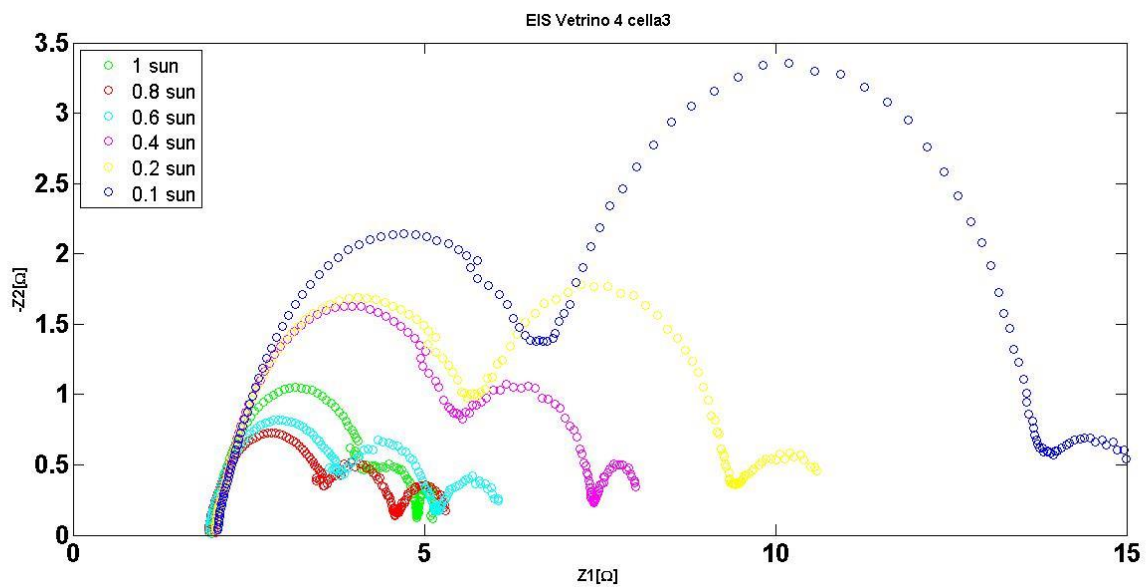
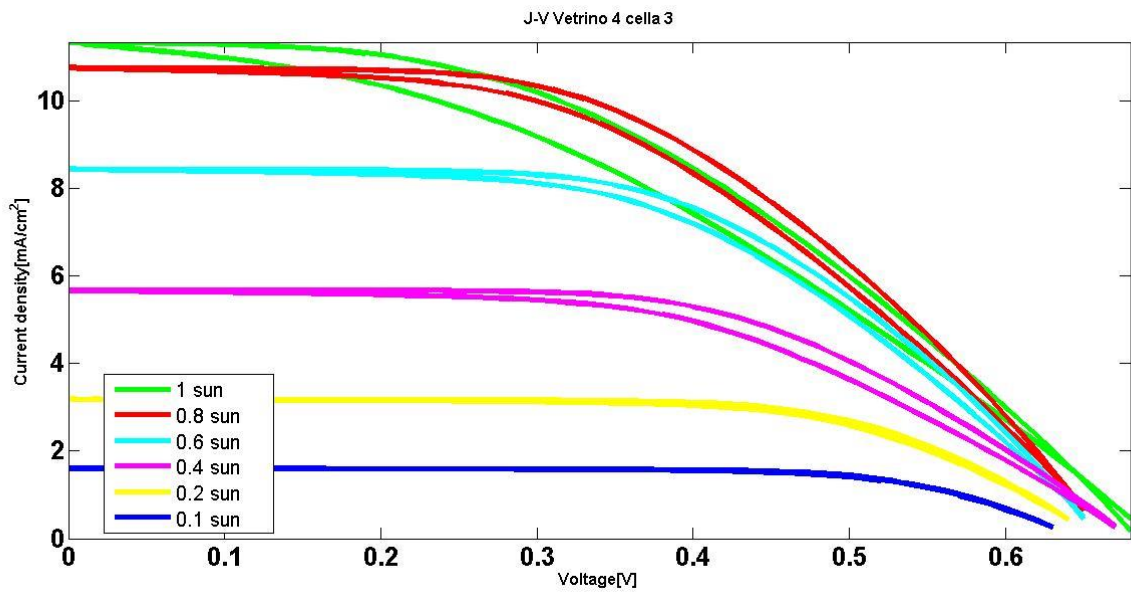


Figura 6-8 Caratterizzazione vetrino 3 cella 3 1x4cm con variazione di intensità

Parametri vetrino 4 cella 3 (misurati a PD il 14/04/2014)

Sun	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
1	0.71	11.55	3.39	41.50
0.8	0.68	10.95	4.45	48.06
0.6	0.67	8.58	5.08	52.91
0.4	0.69	5.78	5.43	54.35
0.2	0.67	3.23	6.86	63.75
0.1	0.65	1.62	7.24	68.65



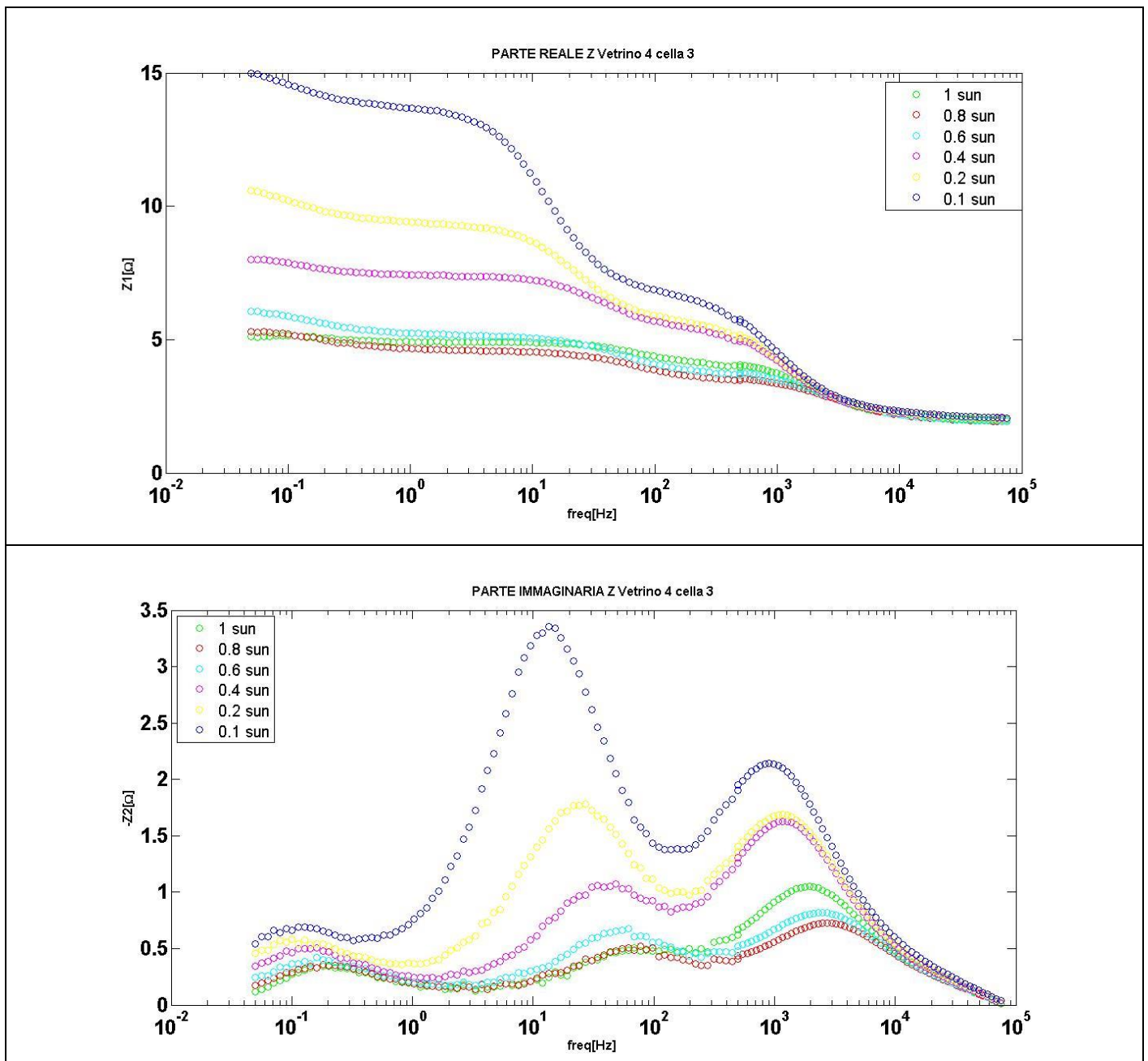


Figura 6-9 Caratterizzazione vetrino 4 cella 3 1x4cm con variazione di intensità (14/04/2014)

In queste misure in cui l'intensità di illuminazione viene variata, passando da 1 sun fino a 0.2 sun (modificando la corrente fornita alla matrice di led bianchi 10x10), l'obiettivo è riuscire valutare l'effetto dell'illuminazione in particolare sui lobi delle misure di EIS a cui corrispondono i diversi componenti della cella come esposto nel paragrafo 4.2. Si può notare infatti sia dai diagrammi di Nyquist che dai grafici della parte immaginaria in funzione della frequenza, come vi sia un aumento significativo

dei lobi al diminuire dell'intensità luminosa oltre che una diminuzione della frequenza del picco corrispondente ad ogni lobo.

In particolare per i vetrini 3 e 4 è interessante notare come il lobo dominante quando la cella solare è sottoposta ad una potenza ottica di 1 sun sia quello che si associa al controlettrodo, mentre quando l'intensità luminosa diminuisce è il lobo corrispondente al TiO_2 a diventare quello con le dimensioni maggiori.

6.3 OCVD

Vengono ora riportate le misure di OCVD effettuate su celle 1x4cm con i relativi parametri.

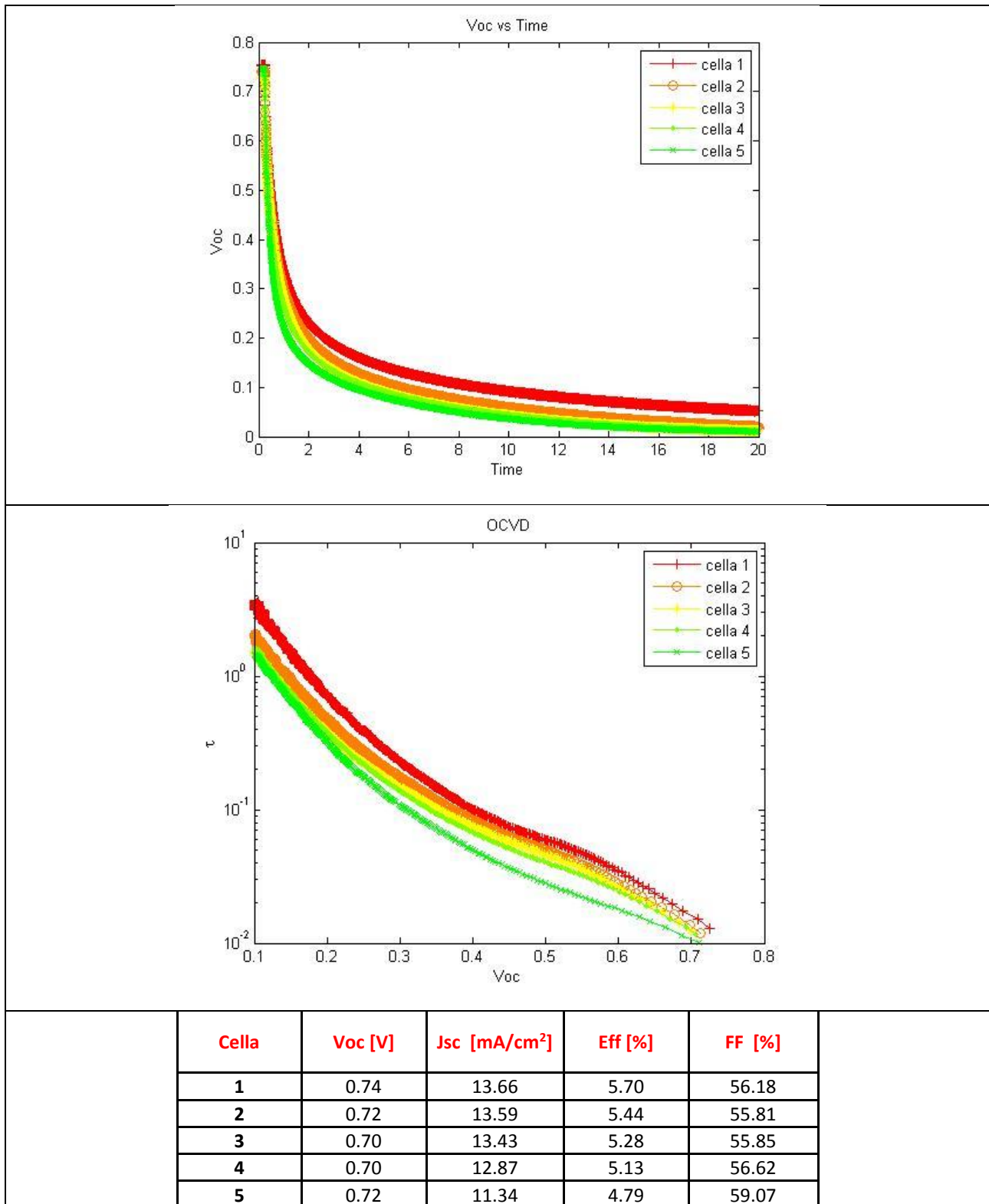
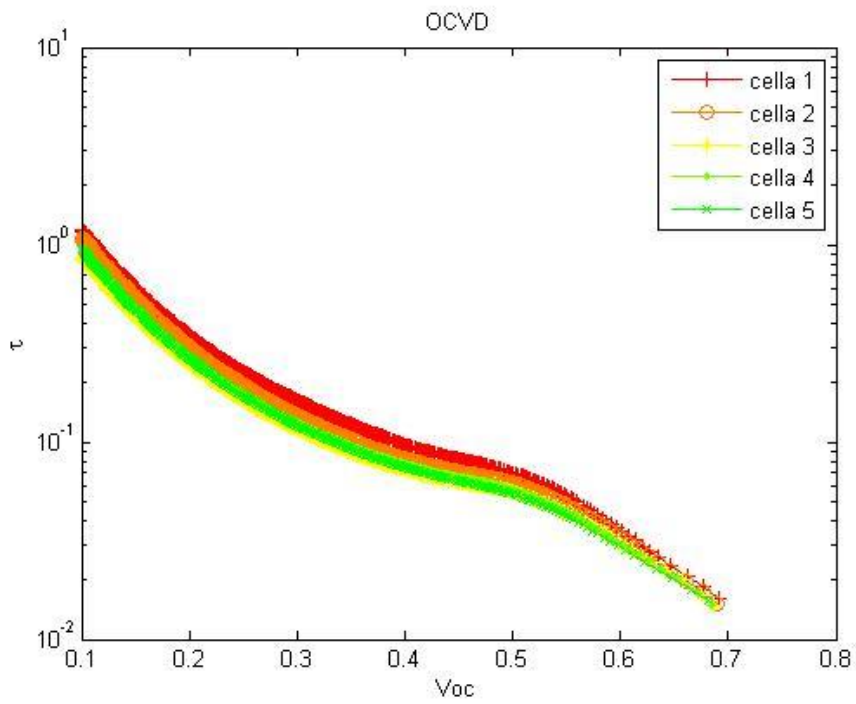
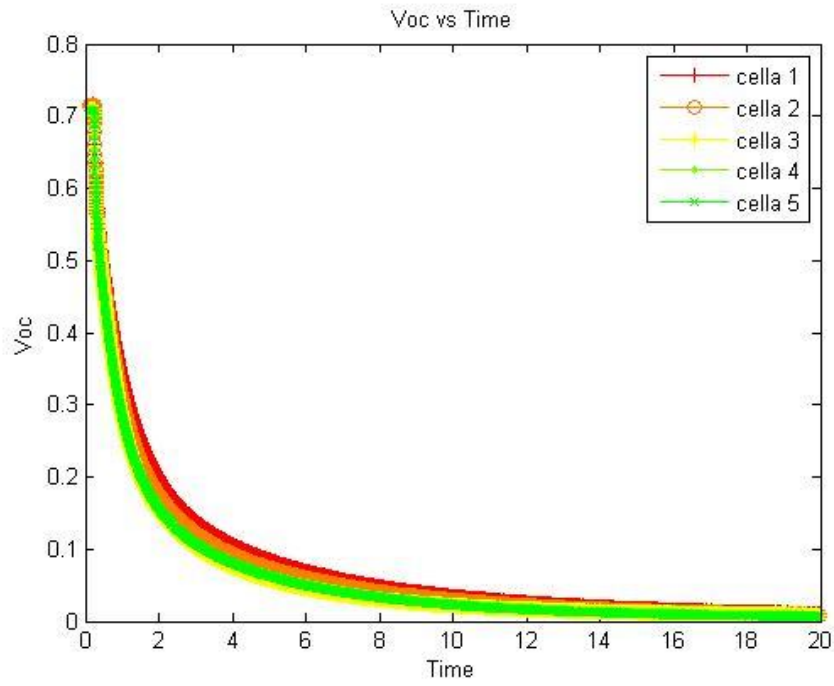
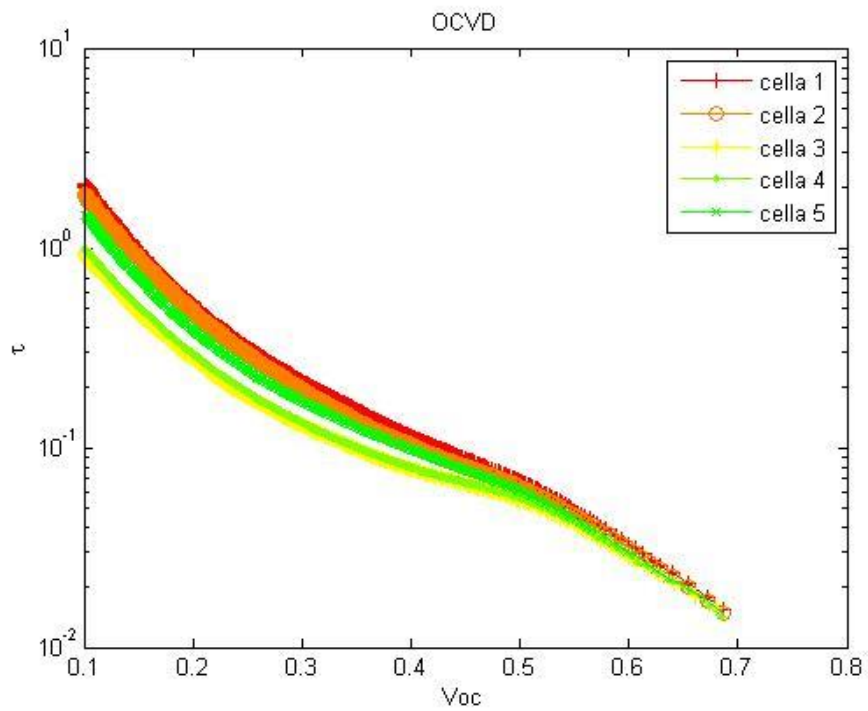
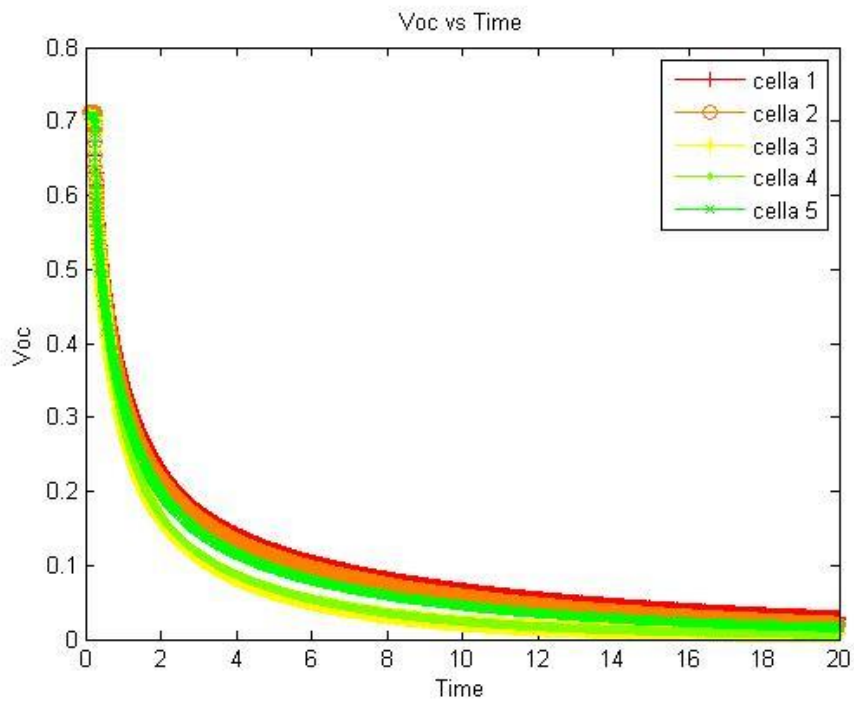


Figura 6-10 OCVD vetrino 1 celle 1x4cm



Cella	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	Eff [%]	FF [%]
1	0.70	9.98	2.94	41.98
2	0.69	12.03	3.54	42.65
3	0.68	12.27	3.68	43.73
4	0.68	12.70	3.82	44.16
5	0.68	12.90	3.86	44.16

Figura 6-11 OCVD vetrino 3 celle 1x4cm



Cella	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	Eff [%]	FF [%]
1	0.70	11.56	3.38	41.69
2	0.69	12.62	3.78	43.66
3	0.68	12.53	3.78	44.54
4	0.68	12.79	3.83	44.14
5	0.68	12.80	3.85	44.42

Figura 6-12 OCVD vetrino 4 celle 1x4cm

6.4 Confronto OCVD-ABVD-EIS

In questo paragrafo vengono presentate alcune misure effettuate in laboratorio in cui vengono messe a confronto diverse tecniche come OCVD, ABVD ed EIS.

La prima misura che viene presentata è il confronto fra OCVD e ABVD su una stessa cella 1x4cm in modo tale da poter effettivamente verificare l'ipotesi esposta nel paragrafo 4.3 e ripresa successivamente, di colorante non partecipa alla ricombinazione.

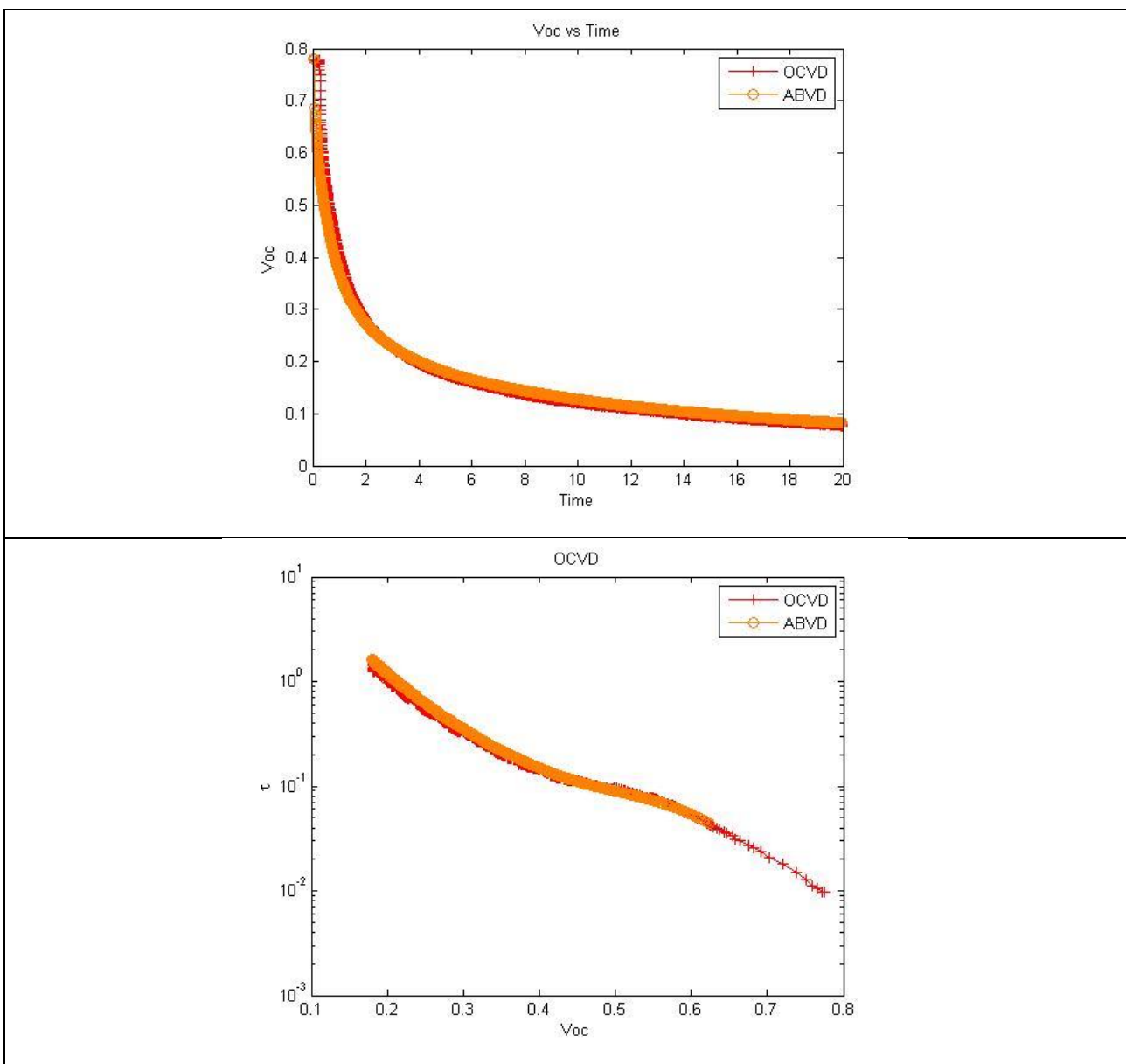


Figura 6-13 Confronto fra OCVD e ABVD

Come si può notare dalle curve in Figura 6-13 i due tipi di misura danno gli stessi risultati, in particolare nella seconda curva (dove il tempo di vita τ è in scala logaritmica) si possono distinguere le tre zone indicate nel paragrafo 4.4 in buon accordo con quanto esposto in [5].

Ottenendo quindi due curve, una dopo illuminazione e una in dark, praticamente sovrapposte si può quindi escludere la ricombinazione da parte del colorante come era stato ipotizzato inizialmente. Come spiegato nel paragrafo 4.5 per la misura sotto illuminazione è stato previsto un raffreddamento della cella in modo tale che la temperatura sia il più vicino possibile a quella in dark, ottenendo la buona sovrapposizione vista in Figura 6-13. Grazie alla conferma operativa ottenuta, nelle prove successive verranno effettuate soltanto misure di OCVD non incidendo nella ricombinazione il colorante ed essendo questa la situazione più simile al loro utilizzo. In Figura 6-14 viene riportata una serie di misure di OCVD con intensità di illuminazione inferiori a 1 sun per valutarne la sua incidenza sul tempo di vita degli elettroni.

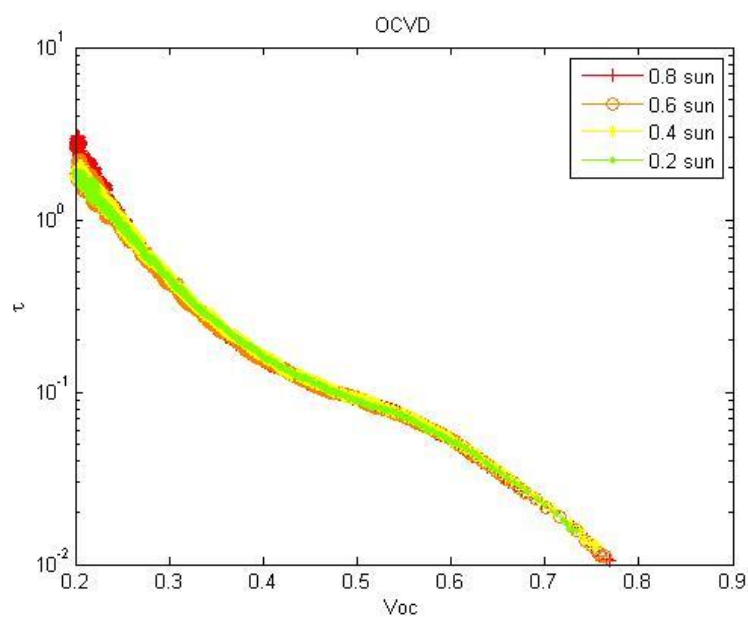
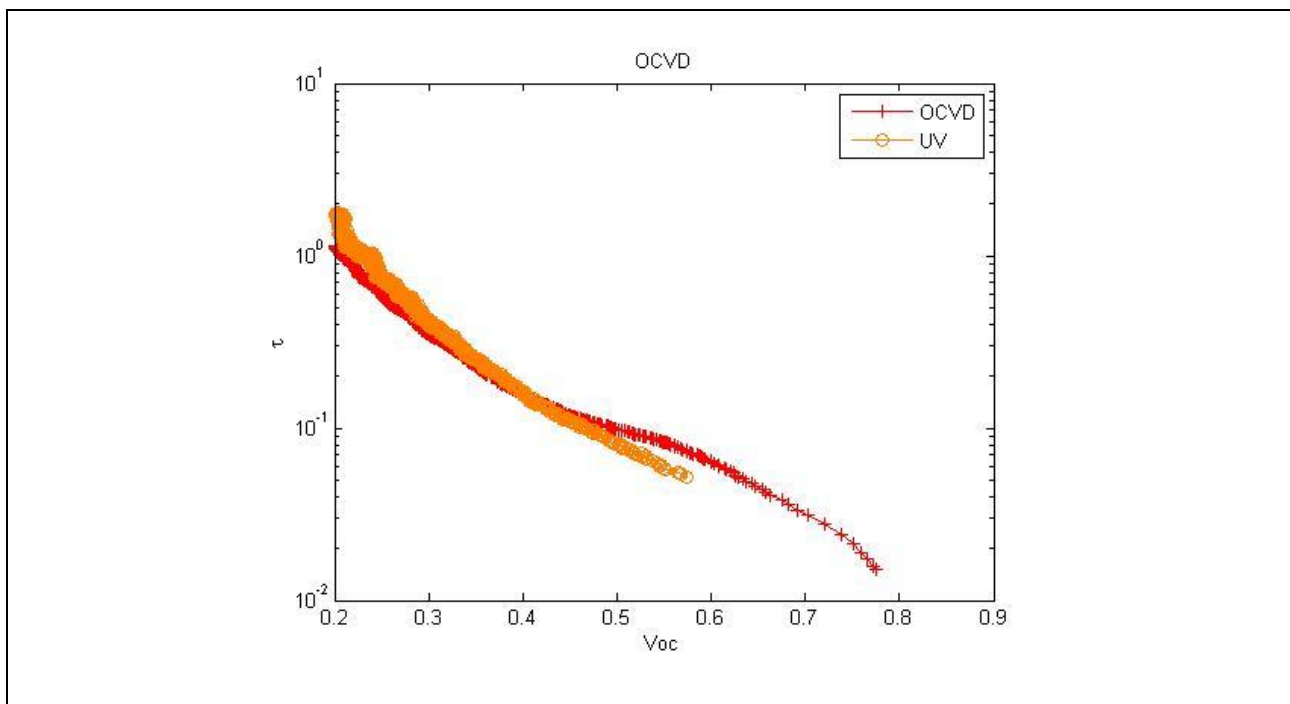


Figura 6-14 OCVD con diverse intensità di illuminazione

Come si può notare le curve sono praticamente sovrapposte, varia soltanto leggermente la V_{oc} iniziale che dipende in maniera molto limitata dall'intensità di illuminazione. Questo risultato ci permette di illuminare la cella con un'intensità di illuminazione minore in modo tale da limitarne il riscaldamento in quanto la temperatura ha un forte impatto nel calcolo del tempo di vita e se non correttamente controllata può falsare il confronto con altre tecniche (ad esempio ABVD che non richiede illuminazione) come precedentemente esposto.

Dopo aver valutato l'incidenza dell'intensità di illuminazione nelle misure di OCVD si è scelto di provare a cambiare sorgente di illuminazione, questo per rafforzare ulteriormente la tesi del colorante non partecipa alla ricombinazione. Si è scelto di illuminare la cella con dei led UV 365nm, in questo modo il colorante non fotogenera portatori non essendo nel suo spettro di assorbimento ma in quello del TiO_2 , ciò che ci si aspetta è di ottenere nuovamente due curve sovrapposte. Con le stesse motivazioni si è illuminata la cella anche con dei led verdi, così facendo il colorante fotogenera ed è nel suo picco di assorbimento, ma se l'ipotesi di colorante non partecipa alla ricombinazione è corretta la curva che si ottiene dalla diminuzione della V_{oc} nel tempo non cambierà rispetto agli altri casi.



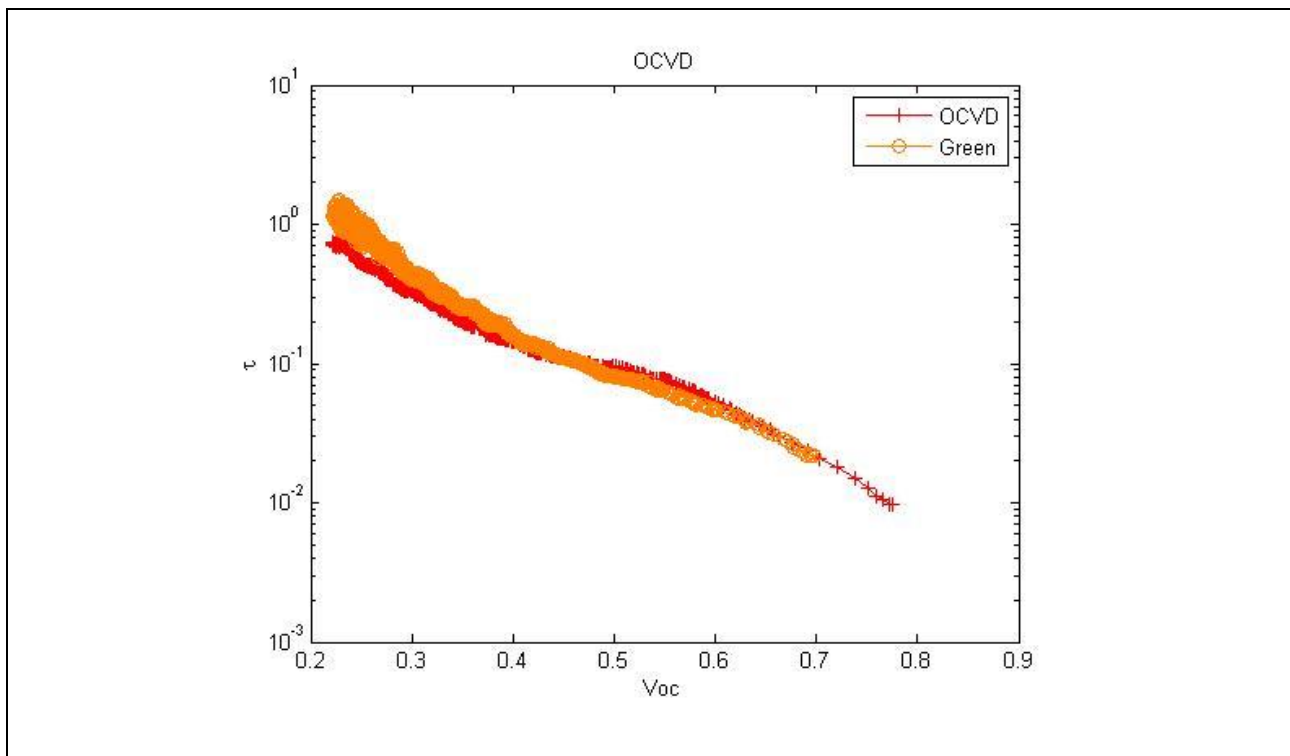


Figura 6-15 Confronto OCVD con led bianchi, UV e verdi

Nel primo grafico di Figura 6-15 si confronta la misura del tempo di vita ottenuto dall'analisi del decadimento della V_{oc} con precedente illuminazione con led bianco e con illuminazione con led UV 365nm. Come si può notare anche se le due curve partono da V_{oc} diverse (sotto illuminazione UV la V_{oc} ha un valore di circa 0.58V mentre con led bianco è di circa 0.75V), le curve tendono a restare molto vicine fra loro in particolare dopo gli 0.45V.

Nel secondo grafico di Figura 6-16 invece viene sempre confrontato il tempo di vita ottenuto con precedente illuminazione con led bianco e con led verde, in questo caso le curve risultano ancora in maggiore accordo, il che va a rafforzare l'ipotesi fatta inizialmente.

Come esposto in [4] anche dalle misure di EIS è possibile ricavare un tempo di vita, che si fa associare alla costante di tempo del picco nel lobo del TiO_2 , graficando poi questo tempo di vita in funzione del valore di tensione utilizzato per il bias.

Il bias può essere imposto in dark oppure può essere la V_{oc} che si riesce ad ottenere con quella particolare intensità di illuminazione. Dopo l'elaborazione dei dati ottenuti è possibile confrontarlo con la misura di OCVD per verificare se sono in accordo.

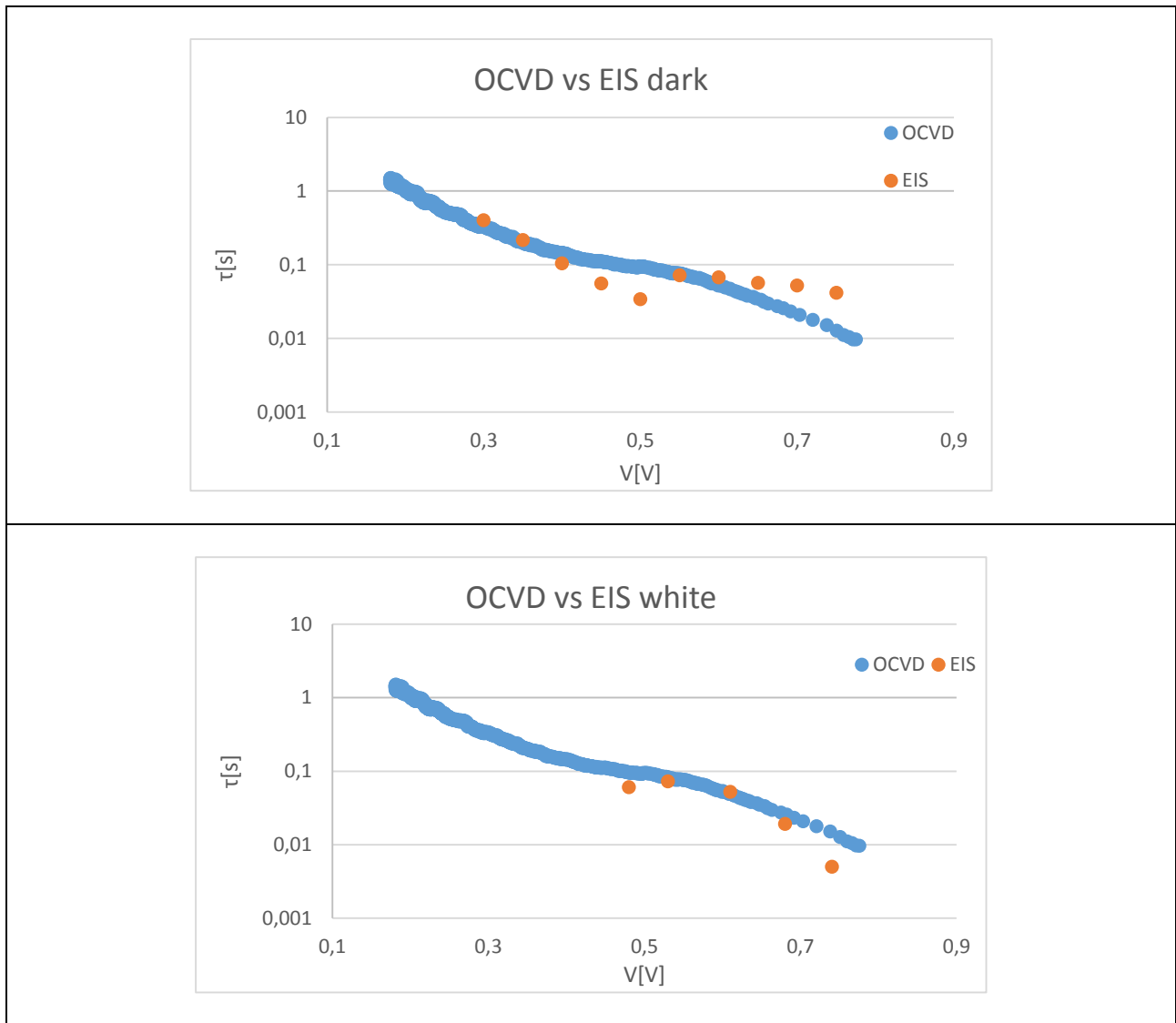


Figura 6-16 Confronto fra OCVD e EIS con diverso bias (vetrino 1)

Come si può notare dalle curve soprastanti anche se le misure di EIS sono limitate numericamente, i valori ottenuti con le due tecniche sono piuttosto in accordo, come viene esposto in [4] e si riferiscono al vetrino 1 in cui il lobo relativo al TiO_2 domina rispetto agli altri.

Nei vetri 3 e 4 a causa dell'elettrolita maggiormente viscoso, il lobo che risulta essere dominante è quello del controlettrodo, come può essere osservato nel paragrafo 6.1. Questo è vero se la cella è sotto illuminazione, perché come si è osservato nel paragrafo 6.2 dove veniva variata l'intensità luminosa, si ha una variazione dei lobi nella misura di EIS. Infatti come detto precedentemente al diminuire dell'intensità luminosa e quindi ancora maggiormente in condizione di buio

ogni lobo aumenta in dimensioni e si sposta a frequenze minori, ma in particolare è il lobo associato al TiO_2 quello che aumenta in modo più significativo fino a dominare sugli altri due, anche nei vetrini 3 e 4 dove dominava sotto illuminazione il lobo corrispondente al controelettrodo.

Seguono quindi le misure effettuate sul vetrino 4 (cella 3) di OCVD ed EIS in condizione prima di dark e poi con 1 sun di illuminazione, per verificare quanto detto precedentemente (Figura 6-17).

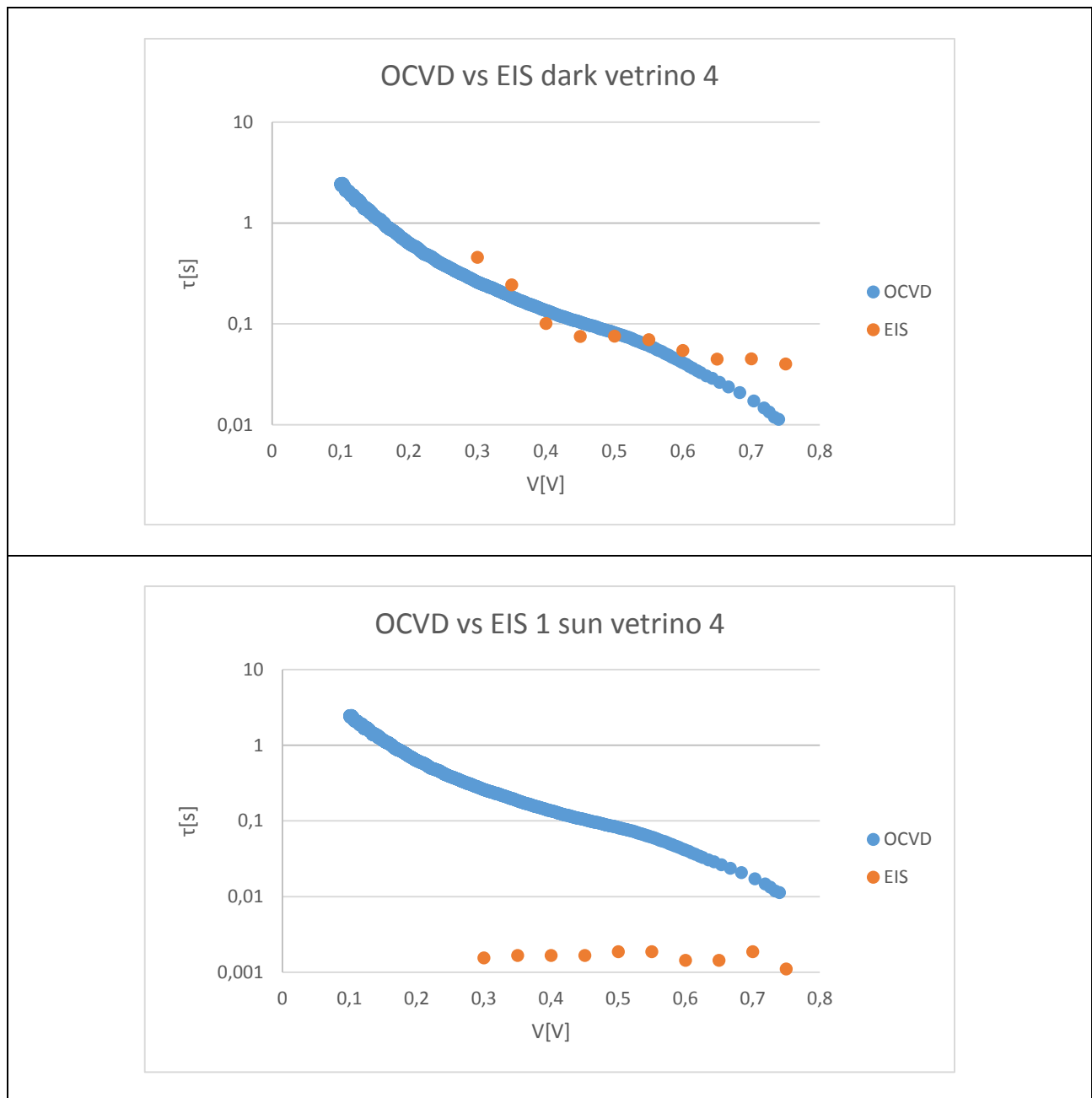


Figura 6-17 Confronto fra OCVD ed EIS in dark e sotto 1 sun vetrino 4 cella 3

Come si può osservare dalla Figura 6-17 come era stato visto nella Figura 6-16 per il vetrino 1, in condizione di buio i valori ottenuti dalle misure di EIS per il tempo di vita ricavati dal lobo corrispondente al TiO_2 , sono in buon accordo con quanto si ottiene con la più veloce misura di OCVD. In condizione invece di illuminazione le due misure non sono per niente in accordo e, come detto precedentemente, questo è dovuto alla completa modifica del diagramma di Nyquist ottenuto dalle misure di EIS, in cui il lobo dominante in questo tipo di celle, con questo elettrolita particolarmente viscoso diventa quello corrispondente al controlettrodo.

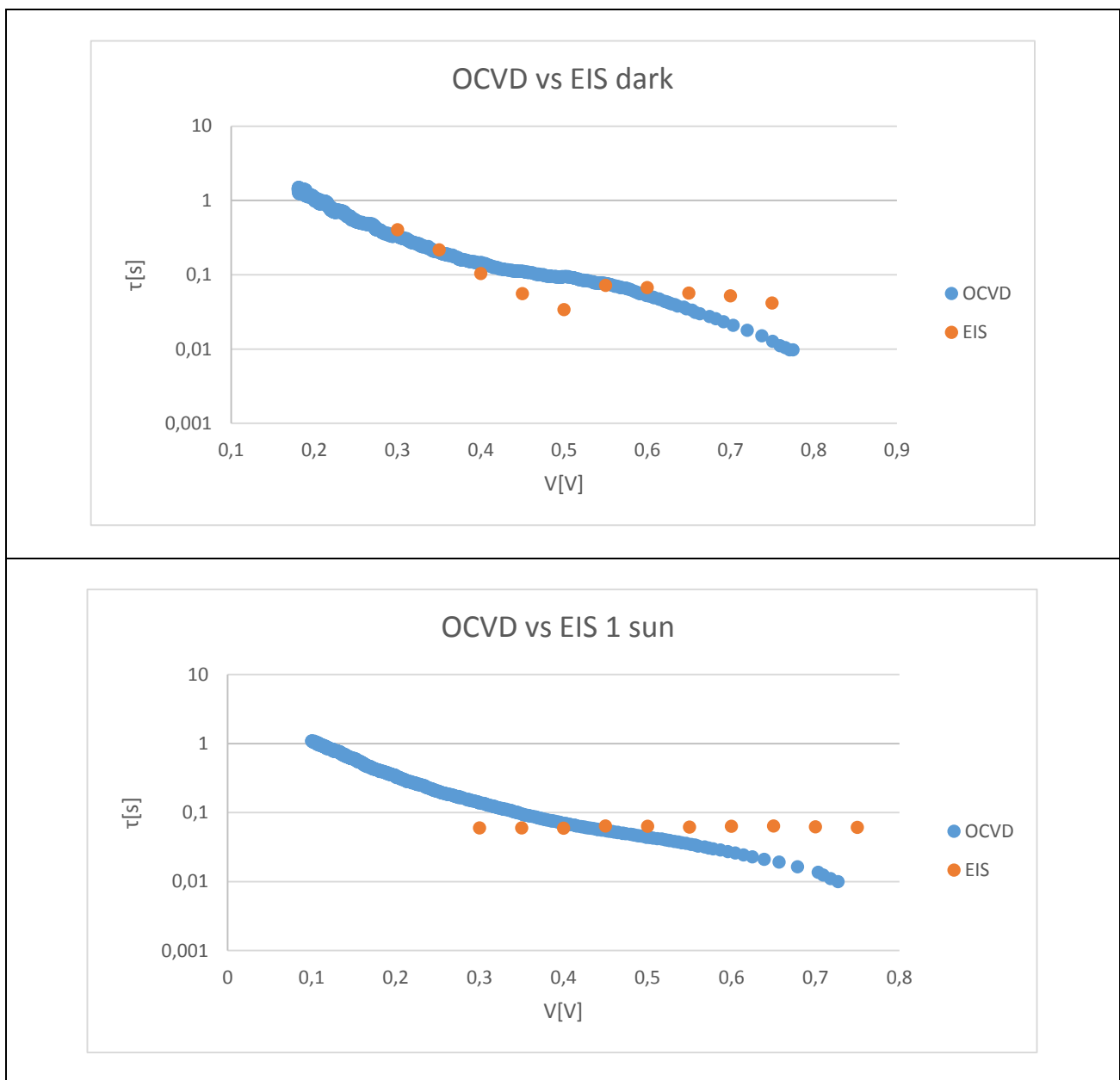


Figura 6-18 Confronto fra OCVD ed EIS in dark e sotto 1 sun (vetrino 1)

Ripetendo la stessa misura per il vetrino 1, con elettrolita meno viscoso, si ottengono i grafici di Figura 6-18 (il primo grafico era già stato visto precedentemente), in cui si può notare come anche nel caso di cella sotto un'intensità di illuminazione di 1 sun, i valori che si ottengono per il tempo di vita non sono in totale disaccordo come avveniva per le celle utilizzando l'elettrolita maggiormente viscoso.

Quello che può essere osservato dalle misure di EIS sotto un'intensità di illuminazione di 1 sun è che il tempo di vita per entrambi i tipi di celle risulta avere un andamento praticamente costante. La pulsazione del picco del lobo associato al TiO_2 in queste condizioni di illuminazione, anche se viene modificato il bias, non varia significativamente il che porta quindi ad un tempo di vita costante avendo fatto corrispondere $\omega_{\text{rec}} = \tau_0^{-1}$.

Situazione completamente diversa si viene a verificare in condizioni di buio dove al variare del bias utilizzato nella misura di EIS comporta una variazione di ordini di grandezza nella frequenza del picco del lobo associato al TiO_2 (e quindi del tempo di vita), in particolare al diminuire del bias la frequenza del picco diminuisce (e quindi il tempo di vita aumenta).

In studi futuri queste tecniche potranno essere utili nell'analizzare celle solari DSC che hanno subito uno stress e si siano degradate, sia a causa di stress elettrici, termici o ottici. Importante sarà allora riuscire a determinare quale componente o quali componenti della cella solare si siano degradati e in che grado, valutando oltre alle normali caratterizzazioni anche la ricombinazione con la tecnica dell'Open Circuit Voltage Decay per poter dare successivamente un feedback ai produttori e migliorarne la stabilità e l'affidabilità.

Conclusioni

L'obiettivo finale di tutta l'attività svolta nel laboratorio MOSLAB del Dipartimento di Ingegneria dell'informazione dell'Università degli studi di Padova era quello di riuscire a comprendere i meccanismi che regolano la ricombinazione nelle celle solari DSC e riuscire a sviluppare una tecnica di misura per poterli valutare.

La prima fase dell'attività di tesi è consistita nel documentarsi su tutto il lavoro svolto di Bisquert e dal suo gruppo fotovoltaico riguardante la ricombinazione, analizzando gli articoli pubblicati su riviste scientifiche da questi ultimi. Dopo un'attenta analisi dei meccanismi esposti nei vari articoli e della tecnica di misura Open Circuit Voltage Decay si è cercato di implementarla in laboratorio per utilizzarla sulle celle DSC provenienti dal gruppo di ricerca OLAB del Dipartimento di Ingegneria Elettronica dell'Università di Roma "Tor Vergata" confrontando poi gli andamenti ottenuti con quanto veniva esposto negli articoli.

Dopo aver implementato la parte hardware della misura è stato necessario implementare una parte software (con MATLAB) in cui i dati ottenuti vengono elaborati, in particolare oltre a scartare i dati precedenti allo spegnimento del led (per l'OCVD), viene fatto un fitting a tratti della curva con un polinomio di grado due su cui poi viene effettuata l'operazione di derivata rispetto al tempo. Inoltre essendo molto più lenta la diminuzione della tensione di circuito aperto tanto più questa diminuisce, è stato scelto un passo di tipo logaritmico per selezionare i punti su cui fare il fitting in quanto questo riduce fortemente il rumore nella parte finale della curva dell'OCVD dove il numero di dati acquisiti è molto maggiore rispetto a quelli acquisiti ad alte tensioni.

Come si è potuto osservare nei paragrafi 5.3 e 6.3 l'obiettivo di riuscire ad ottenere un metodo di misura che mostri i tre meccanismi di ricombinazione così come viene esposto in molti articoli ([4]-[8]) è stato raggiunto. L'OCVD risulta infatti un metodo

veloce e molto immediato per la valutazione di questi fenomeni che come detto possono anche essere visti con la spettroscopia di impedenza, ma con un numero di misure più elevato e con un tempo non indifferente.

Oltre alla misure di OCVD è stata implementata anche quella di Applied Bias Voltage Decay, in cui la tensione ai capi della cella viene imposta dallo strumento di misura di cui poi se ne valuta il decadimento. Anche in questo caso, come si è potuto osservare nel paragrafo 6.4, i risultati ottenuti sono in ottimo accordo con quanto veniva esposto negli articoli, le curve di OCVD e ABVD per la stessa cella risultano completamente sovrapposte confermando la teoria di colorante non partecipa alla ricombinazione.

Successivamente si è cercato di collegare due tecniche di misura, EIS e OCVD per ricavare il tempo di vita degli elettroni nel TiO_2 come esposto in [4]. I risultati ottenuti sono in buon accordo con gli articoli citati il che è un'ulteriore conferma delle potenzialità della tecnica OCVD implementata che consente veloci misure del tempo di vita degli elettroni per valutare la ricombinazione, a differenza delle misure di EIS che richiedono molto più tempo e permettono di disporre comunque di un numero molto più limitato di punti. Va inoltre tenuto in considerazione il fatto che le due tecniche permettono di avere una corrispondenza soltanto se dalla misura di EIS è il lobo corrispondente al TiO_2 a dominare, come esposto in [4]. Avendo avuto fortunatamente a disposizione celle con elettroliti diversi che hanno portato ad avere delle corrispondenti EIS con lobo del TiO_2 in un caso e del controlettrodo nell'altro a dominare, è stato possibile verificare effettivamente quanto veniva esposto.

Bibliografia

- [1] Andrea Cester, **Electronica organica e molecolare**
- [2] Michael C. Petty, **Molecular Electronics: From Principles to Practice**, Wiley 2007
- [3] J. Halme, P. Vahermaa, K. Miettunen, P. Lund, **Device Physics of Dye Solar Cells**, *Wiley Adv. Mater.* **2010**, 22, E210–E234
- [4] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, S. Giménez, **Electron Lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells: Theory and Interpretation of Measurements**. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 17278-17290.
- [5] J. Bisquert, A. Zaban, M. Greenshtein, I. Mora-Seró, **Determination of rate constants for charge transfer and the distribution of semiconductor and electrolyte electronic energy levels in dye-sensitized solar cells by open-circuit photovoltage decay method**, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 13550 (2004).
- [6] J. Bisquert, V. S. Vikhrenko, **Interpretation of the time constants measured by kinetic techniques in nanostructured semiconductor electrodes and dye-sensitized solar cells**, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 2313-2322 (2004).
- [7] A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, **Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements**, *ChemPhysChem*, **4**, 859-864 (2003).
- [8] J. Bisquert, A. Zaban and P. Salvador, **Analysis of the mechanism of electron recombination in nanoporous TiO₂ dyesensitized solar cells. Nonequilibrium steady state statistics and rate of transfer of electrons in surface states**, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 8774-8782 (2002).
- [9] R. S. Muller, T. I. Kamins, **Device Electronics for Integrated Circuits**, Wiley 2003
- [10] P. Salvador, M. González Hidalgo, A. Zaban, J. Bisquert, **Illumination intensity dependence of the photovoltage in nanostructured TiO₂ dye-sensitized solar cells**, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, in press (2005).
- [11] Mora-Seró, T. Dittrich, A. Belaidi, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, **Observation of diffusion and tunneling recombination of dye-photoinjected electrons in ultrathin TiO₂ layers by surface photovoltage transients**, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 8035-8041 (2005).

- [12] I. Mora-Seró, J. Bisquert, **Fermi level of surface states in TiO₂ nanoparticles**, *Nano Letters*, **3**, 945-949 (2003)
- [13] V. Gonzalez-Pedro, X. Xu, I. Mora-Seró, J. Bisquert, **Modeling High-Efficiency Quantum Dot Sensitized Solar Cells**
- [14] F. Fabregat-Santiago, J. García-Cañadas, E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, J. R. Durrant, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert **The origin of slow electron recombination processes in dye-sensitized solar cells with alumina barrier coatings** *Journal of Applied Physics*, **96**, 6903-6907 (2004).
- [15] Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. **Influence of Electrolyte in Transport and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells Studied by Impedance Spectroscopy**. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *87*, 117–131