

Università degli Studi di Padova

Dipartimento di ingegneria dell'informazione
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Elettronica



***AFFIDABILITÀ DI CELLE SOLARI DSSC SOTTOPOSTE A
STRESS ELETTRICI, TERMICI ED ILLUMINAZIONE:
ANALISI E MODELLIZZAZIONE***

Relatore

Prof. Andrea Cester

Candidato

Massimiliano Bon

Anno Accademico 2013/2014

*Chi ha il coraggio di ridere
è padrone del mondo.
-G. Leopardi-*

Sommario

La road-map dell'Unione Europea sulle energie rinnovabili prevede il raggiungimento della quota del 38% entro il 2020. Questo target ha spronato l'ingegnerizzazione e lo sviluppo di nuove tecnologie che sfruttano la radiazione solare per la produzione di energia. La produzione di celle solari semitrasparenti e flessibili, che sfruttano tecniche di produzione low-cost e che danno la possibilità di integrare con facilità le celle in dispositivi o oggetti già esistenti, ha ampliato il mercato del fotovoltaico. Questo è il caso del Building-integrated photovoltaics (BIPV).

Il presente lavoro di tesi, svolto presso il laboratorio MOSLAB del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università degli Studi di Padova, va a studiare una tecnologia che fa parte proprio di questa fetta di mercato. Le celle DSC, inventate da Grätzel nel 1991, hanno raggiunto ormai efficienze record superiori alle tradizionali celle in silicio amorfo. Le celle studiate in laboratorio provengono dal laboratorio OLAB dell'Università Tor Vergata di Roma.

L'obiettivo principale è quello di studiare l'affidabilità delle celle solari sottoposte a stress termici, elettrici ed illuminazione. Questi tipi di stress sono all'ordine del giorno per le celle che vengono esposte alla radiazione solare. Per approfondire gli studi già fatti all'interno dello stesso laboratorio, e per capire meglio quali sono le cause di degrado delle celle, si è andati a studiare il modello equivalente delle celle e un modo per poter ricavare i parametri del modello dalle misure di Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS). Questo sistema permette di ricavare i parametri delle celle degradate e di confrontare i risultati con le cinetiche di degrado ottenute dalle caratterizzazioni DC (J_{SC} , V_{OC} e I-V).

Indice

1	Energia fotovoltaica	1
1.1	Storia e funzionamento delle celle solari	5
1.1.1	Le celle fotovoltaiche	6
1.1.2	Celle solari al silicio	8
1.1.3	Celle solari organiche	10
2	Elettronica organica	13
2.1	Il carbonio	14
2.2	Ibridazione del carbonio	15
2.3	Orbitali molecolari e intermolecolari	18
2.3.1	Orbitali molecolari	19
2.3.2	Orbitali intermolecolari	20
2.4	Generazione nelle molecole organiche	21
2.4.1	Eccitone	21
2.4.2	Polarone	23
2.5	Trasporto di carica	24
2.5.1	Trasporto intramolecolare	24
2.5.2	Trasporto intermolecolare	24
2.5.3	Diagramma a bande e mobilità	25
2.6	Tecniche di fabbricazione	27
2.6.1	Tecnica Langmuir-Blodgett	27
2.6.2	Tecnica di deposizione Layer by layer	28
2.6.3	Chemical Self Assembling (CSA)	29
2.6.4	Self Assembling Monolayer (SAM)	29
3	Celle DSSC	31
3.1	Struttura	32
3.1.1	Substrato	32
3.1.2	Semiconduttore	33
3.1.3	Colorante	34
3.1.4	Elettrolita	37
3.1.5	Catalizzatore	38
3.1.6	Costruzione delle celle DSSC	38
3.2	Principi di funzionamento	39
3.2.1	Modello base e figure di merito	42
3.2.2	Modello equivalente e Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica	46

4	Caratterizzazione e stress delle celle DSSC	59
4.1	Setup di misura	60
4.1.1	Agilent E5263A	61
4.1.2	Solartron 1260A	61
4.1.3	Simulatore Solare	62
4.1.4	Led bianchi di potenza	63
4.1.5	Newport 1918 e termopila	64
4.1.6	91150V	65
4.2	Prove di ripetibilità e qualità del setup	66
4.2.1	Portacampioni e centramento	66
4.2.2	Variazione di altezza della sorgente	75
4.2.3	Confronto spring-probe/planare	80
4.2.4	Misura IV al buio	88
4.2.5	Confronto tra simulatore solare e sorgente a led	91
4.3	Stress Elettrici	93
4.3.1	Stress CCS+	97
4.3.2	Stress CCS-	102
4.3.3	Cinetiche dei parametri del modello	107
4.3.4	Considerazioni sullo stress elettrico	113
4.4	Stress Termici	118
4.4.1	Misure AC e DC	119
4.4.2	Cinetiche dei parametri del modello	125
4.4.3	Considerazioni sullo stress termico	129
4.5	Stress Ottici	131
4.5.1	Cinetiche di I_{SC} e V_{OC}	132
4.5.2	Stress Bianchi	137
4.5.3	Stress Verdi	143
4.5.4	Cinetiche dei parametri del modello	145
4.5.5	Risultati e considerazioni finali	159
A	Air Mass	163
B	Caratterizzazione iniziali	165
B.1	Vetrino 2 - VIII set	166
B.2	Vetrino 5 - VIII set	167
B.3	Vetrino 1 - IX set	168
B.4	Vetrino 2 - IX set	169
B.5	Vetrino 3 - IX set	170
B.6	Vetrino 4 - IX set	171
B.7	Vetrino 5 - IX set	172
B.8	Vetrino 8 - IX set	173
B.9	Vetrino 9 - IX set	174
B.10	Vetrino 10 - IX set	175
B.11	Vetrino 13 - IX set	176
B.12	Vetrino 14 - IX set	177
B.13	Vetrino 15 - IX set	178

Capitolo 1

Energia fotovoltaica

Produzione di energia, acqua, cibo e malattie sono, secondo il premio nobel Richard Smalley, tra i dieci problemi principali che dovrà affrontare l'umanità nei prossimi 50 anni.

La domanda di energia è destinata a crescere fino a raddoppiare nell'arco di pochi decenni grazie al continuo desiderio di migliorare la condizione di vita umana di tutto il pianeta. Questo comporta un aumento demografico generale e un aumento delle persone che passano dalla totale povertà ad avere accesso alle fonti di prima necessità.

Allo stato attuale delle conoscenze e della tecnologia, nessuna tra le fonti energetiche alternative (fornite dal vento, dall'acqua e dal sole) ha la capacità di sostituire completamente i combustibili fossili che, come affermano molte istituzioni, hanno già passato il picco di estrazione e produzione.

La popolazione mondiale ha una richiesta continua di circa 13TW e ogni anno vi è un consumo di energia pari a circa 500 EXAJ. Sapendo che si prevede un raddoppio di tale richiesta nei prossimi cinquanta anni e tenendo conto che la potenza media delle odierne centrali termonucleari è pari a 900MW, è possibile calcolare che servirebbero altre 37000 nuove centrali di alta potenza da qui al 2100. Questo significa costruirne circa 400 nuove ogni anno: più di una al giorno. [41]

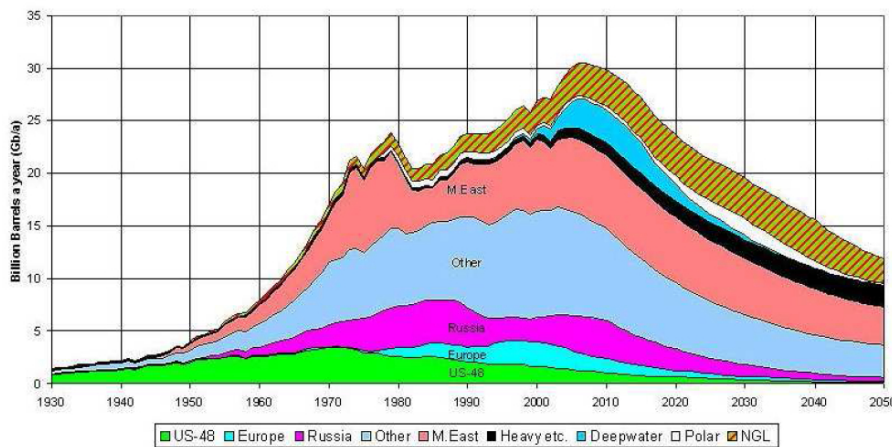
Si parla di fusione nucleare in quanto è al momento l'unica fonte energetica conosciuta praticamente inesauribile che è possibile sfruttare in modo efficiente.

Le altre tre fonti principali per la produzione di energia, come si può vedere dalla tabella in figura 1.1 sono: il petrolio, il gas e il carbone. Queste, oltre a non essere illimitate, incrementano gli effetti nocivi che gravano sul nostro pianeta: effetto serra, inquinamento dell'ambiente, inquinamento dell'aria. L'urgenza di un cambiamento di rotta si fa sempre più pressante. Saremo infatti costretti a rallentare il flusso di estrazione del petrolio a causa dell'aumento dei costi dovuti all'aumento della richiesta, non solo per la produzione di energia, ma anche in tutti gli altri ambiti in cui è indispensabile (dal farmaceutico, al manifatturiero). Sotto la spinta dei mutamenti climatici, forse innescati dal consumo smodato del combustibile, dovremo prendere atto che i costi ambientali, sociali, sanitari ed economici diventeranno insostenibili.

E' possibile misurare l'efficienza della produzione energetica o dei beni usando come fonte il petrolio. Si sfrutta un parametro detto EROI che è pari al rapporto tra il ritorno in energia e l'energia investita. Nel 1930 l'EROI valeva 100, nel 2010 l'EROI vale 10. Questo è dovuto al fatto che i giacimenti conosciuti di più facile estrazione stanno finendo il loro ciclo vitale e il petrolio viene estratto da giacimenti ragguardevoli con minore facilità e con processi più

	Energia mondiale	Costo al kWh	Costo impianti	Gas serra, polveri, ossidi azoto, ...	Scorie
Petrolio	35%	8-11 c€	Medio	Si	Si
Carbone	24%	4 c€	Medio	Si	Si
Gas naturale	21%	6-7 c€	Medio	Si	No
Biomasse (inc. legna)	11%	7 c€	Medio	Si	Si
Nucleare	6%	4-5 c€	Alto	No	Si
Idroelettrico	2%	2 c€	Alto	No	No
Eolico	<1%	8-12 c€	Medio	No	No
Fotovoltaico	<1%	35-45 c€	Alto	No	No
Geotermico	<1%	2 c€	Alto	Si	No

Figura 1.1: Riassunto principali fonti energetiche

Figura 1.2: Produzione mondiale di petrolio ($\times 10^9$ barili/anno)

costosi in termini di energia. Negli ultimi anni il petrolio viene estratto partendo da altri materiali come le sabbie bituminose o il carbone. Questo è confermato dal grafico in figura 1.2, in cui si vede esplicitamente che il picco di produzione del petrolio è avvenuto nel 2010. [6]

Per il carbone, che costa poco e abbonda nei paesi in cui vi è una maggiore richiesta di energia, la situazione migliora leggermente in quanto si prevede un picco di produzione intorno al 2050. Le riserve, almeno quelle note, dureranno per i prossimi 1000 anni al ritmo attuale. Ha però un minor contenuto energetico rispetto al petrolio, non può essere convogliato in condotte ed è il combustibile più inquinante.

A meno quindi di un salto tecnologico nell'ambito della fusione nucleare, solo altre due soluzioni si prospettano per soddisfare la crescente richiesta energetica: l'aumento di produzione per mezzo di centrali termonucleari standard, che però come è stato appena visto non può essere la sola via, e lo sfruttamento sempre più intensivo di fonti rinnovabili.

La sfida tecnologica sta nel fatto che le centrali nucleari sono ben avviate e ben conosciute da molti anni, mentre per quanto riguarda il mondo delle energie rinnovabili queste non hanno raggiunto un livello tale da divenire a breve termine competitive nei confronti delle fonti tradizionali di energia. Tuttavia, se consideriamo il solo fotovoltaico, studi affermano che l'energia necessaria per produrre un pannello fotovoltaico è pari al 5-10% di quella che

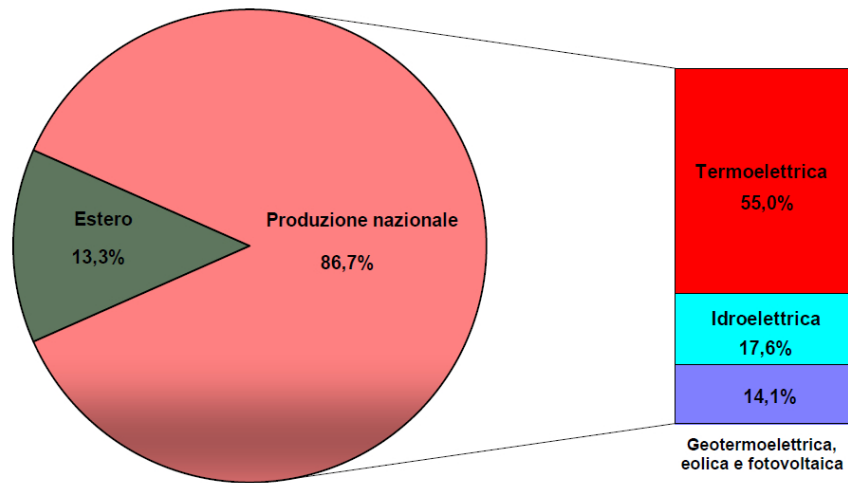


Figura 1.3: Situazione energetica Italia 2013

esso potrà produrre nel corso della sua vita e i prezzi per kW prodotto si stima dovrebbero diminuire del 20% ogni volta che la produzione mondiale raddoppia. Questo dato rivela una riduzione del costo del 60% rispetto al prezzo odierno entro il 2020, dovuto anche al fatto che vi sono dei miglioramenti sulla tecnologia di fabbricazione, che permettono di aumentare l'efficienza energetica del pannello.

In Italia, il contributo delle rinnovabili (fotovoltaica, eolica, idroelettrica, geotermica, bio-combustibili) su produzione e domanda elettrica è pari al 35.2% (primo trimestre 2014) con il fotovoltaico che copre circa l'11% della produzione netta con un aumento del 37% sulla produzione dell'anno precedente. Con questi dati si posiziona al terzo posto dopo Germania e Svezia. Il 13% viene ancora importato da paesi esteri che producono energia in prevalenza da centrali termonucleari, mentre il restante viene prodotto da centrali termoelettriche. Un quadro complessivo della situazione italiana risultante agli inizi del 2013 è riportato in figura 1.3. L'obiettivo Italiano per il 2020 è quello di raddoppiare i consumi finali di energia da fonti rinnovabili (Obblighi UE per l'ambiente). La Road Map dell'Unione Europea sulle energie rinnovabili prevede il raggiungimento della quota del 38% entro il 2020. L'EPIA (European Photovoltaic Industry Association) ha definito una serie di strategie per raggiungere gli obiettivi prefissati entro tale anno. [8]

Nel mondo la produzione di energia da fonte rinnovabile si attesta attorno al 8.5%. Il solare vede in testa l'Europa con il 14.1% dell'energia prodotta da fonte solare, a seguito l'APAC (Australia, India, Giappone, Korea), l'America e la Cina. A capo di questa lunga lista di paesi si trova la Germania con circa il 30% della produzione mondiale seguita dall'Italia con il 20% circa. [15]. Oggigiorno oltre il 10% dell'energia elettrica globale viene completamente persa a causa dell'inefficienza dei sistemi di conversione.

Il sole fornisce alla superficie terrestre un quantità di energia pari a 120000TW sotto forma di radiazione elettromagnetica. Se coprissimo il 0.16% del pianeta con sistemi di conversione dell'energia solare aventi un'efficienza minima del 10% si otterrebbero 20TW, una potenza di gran lunga superiore alle necessità odierne. [30]

L'energia solare arriva sulla terra sotto forma di radiazione elettromagnetica con uno spet-

tro che va dall'infrarosso all'ultravioletto. Lo spettro solare misurato sulla crosta terrestre è ben diverso dallo spettro misurato nello spazio e si deve tener conto che l'illuminazione solare non è presente in modo continuo e uniforme in tutta la superficie terrestre. Quindi in realtà l'energia solare che può essere sfruttata per produrre energia elettrica è solo una parte infinitesima dell'energia che il sole irradia nell'intero spazio. I fattori che condizionano periodicamente o in modo continuo la variazione di radianza solare che effettivamente raggiunge la superficie terrestre sono:

- La variazione di distanza tra la terra e il sole durante il corso dell'anno: il pianeta raggiunge il punto più vicino al sole a gennaio e il punto più lontano a luglio. Questo fa sì che si abbia il 3,5% in più di radiazione a gennaio e il 3,3% di radiazione in meno a luglio.
- La presenza dell'atmosfera che circonda il pianeta: gli strati di atmosfera terrestre costituiscono un filtro alla luce solare durante tutto l'anno. Questa modifica lo spettro solare e quindi anche il valore di irradiazione sulla superficie del pianeta rispetto al valore misurato nello spazio. In condizioni di tempo sereno e con il sole a 48° rispetto allo zenit il valore raggiunge i $100mW/cm^2$. Lo spettro misurato in queste condizioni viene definito AM1.5 ed è lo spettro standard per le caratterizzazioni delle celle fotovoltaiche. In figura 1.4 vi è il confronto tra lo spettro misurato nelle condizioni descritte precedentemente (AM1.5) e lo spettro misurato al di fuori dell'atmosfera terrestre (AM0). Il 99% della radiazione ha una lunghezza d'onda compresa tra i $0.15\mu m$ e i $4\mu m$, ma superata l'atmosfera terrestre l'energia solare si concentra tra i $0.2\mu m$ e i $2.5\mu m$: 6.4% nell'ultravioletto, 48% nel visibile e 45.6% nell'infrarosso.
- L'influenza delle nubi: questo è un elemento aleatorio perchè irregolare nel tempo e molto variabile in intensità. L'energia solare che raggiunge la superficie terrestre deve attraversare lo strato di nubi presenti nell'atmosfera. Queste, essendo composte principalmente da acqua, filtrano ulteriormente la radiazione solare, andando ad alterarne lo spettro.
- La forma sferica della terra: la forma della terra fa sì che durante il corso della giornata non tutte le aree possano essere interessate da un continuo irraggiamento solare. Questo è il motivo principale per cui non è possibile affidarsi alla produzione di energia solo grazie alla fonte solare, ma questa dovrà essere integrata con sistemi di accumulo e altre fonti indipendenti dal sole.

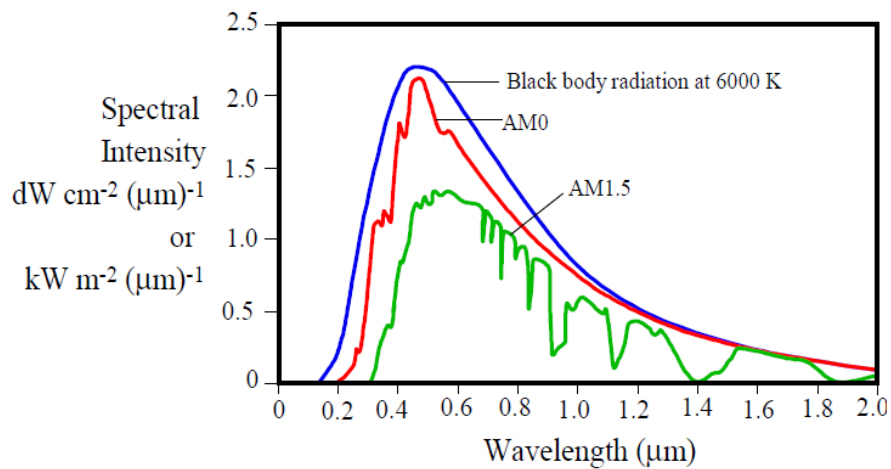


Figura 1.4: Spettro solare: confronto tra AM0 e AM1.5

1.1 Storia e funzionamento delle celle solari



Figura 1.5: Esempio di applicazione di celle fotovoltaiche nei satelliti.

Il fisico francese Alexandre-Edmond Becquerel fu una pietra miliare nell'evoluzione dell'energia solare. Nel 1839 scoprì e definì l'effetto fotovoltaico: esso si realizza quando a seguito dell'assorbimento di un fotone sufficientemente energetico incidente su di un materiale, un elettrone presente nella banda di valenza del materiale stesso passa alla banda di conduzione. [44] Lo scoprì usando una cella elettrolitica e un elettrodo di platino ricoperto di argento. Col passare degli anni l'effetto è stato verificato utilizzando diversi materiali.

William G. Adams insieme al suo studente Richard Day nel 1876 scoprirono che, illuminando una giunzione formatasi tra selenio e due contatti di platino riscaldati senza generatori esterni, si ottiene una fotocorrente. Nel 1883, per opera dell'inventore Charles Fritts, venne costruita la prima vera e propria cella fotovoltaica al selenio.

James Moser, nel 1887, partì dalle sue conoscenze sui coloranti fotosensibilizzatori acquisite durante le ricerche nel campo della fotografia ed eseguì i primi esperimenti riguardanti il loro utilizzo nel campo della fotoelettrochimica, ponendo così le basi per la costruzione delle celle fotoelettrochimiche. Nel 1914 Goldman e Brodsky misero in relazione l'effetto fotovol-

taico con la presenza di una barriera di energia all'interfaccia e con l'effetto rettificante delle giunzioni.

Nella prima metà del '900 vennero costruite le prime celle a base di silicio. La svolta avvenne nel 1954 quando Chapin, Fuller e Pearson, presso i laboratori Bell, produssero la prima cella solare con un'efficienza di circa il 6% introducendo nel Si delle impurità rendendolo un miglior conduttore di elettricità. Questa tipologia di cella si stimava potessero costare intorno ai 200\$/W.

Dalla seconda metà del '900 le celle solari si svilupparono da prima nel campo spaziale, e in particolare vennero applicate ai satelliti in orbita attorno alla terra, fino a che la diffusione del silicio amorfo attorno agli anni '80 introdusse le celle fotovoltaiche nei dispositivi elettronici di uso quotidiano (calcolatrici, orologi, vetture ad energia solare). Alla fine del XX secolo venne sviluppata la cella solare più efficiente che fosse fino ad allora mai esistita: sfruttando delle lenti per concentrare la radiazione solare, si raggiunse un'efficienza pari al 37%. [43]

Grätzel e O'Regan negli anni '90 apportarono un importante contributo all'evoluzione delle celle elettrochimiche creando la prima cella di Grätzel. [31] Nel 1991, infatti, presso l'Istituto di Chimica Fisica di Losanna, Grätzel costruì la prima cella solare che converte l'energia solare in energia elettrica sfruttando un principio molto simile a quello della fotosintesi clorofilliana e raggiungendo efficienze del 7%.

Nel 2012 venne costruito il più grande impianto di energia solare nel parco solare Golmud in Cina, con una capacità installata di 200MW. L'India ha annunciato però un piano per costruire la più grande centrale fotovoltaica del mondo nella regione del Rajasthan. L'impianto, che si estenderà su un'area di $30km^2$, avrà una potenza di 4000MW e dovrebbe funzionare per circa 25 anni. [42]

1.1.1 Le celle fotovoltaiche

Una cella fotovoltaica ha bisogno di due processi base per trasformare la radiazione elettromagnetica in corrente elettrica: l'assorbimento di luce e la conduzione della corrente elettrica. Per questo motivo il dispositivo deve essere costituito da uno o più materiali opportunamente assemblati in grado di assolvere queste due funzioni in maniera efficiente. Le proprietà elettriche e quelle elettromagnetiche dei materiali sono strettamente correlate tra loro in quanto determinate dai materiali stessi.

E' fondamentale distinguere due tipologie di celle: quelle costituite prevalentemente da solidi cristallini e quelle costituite prevalentemente da solidi amorfi o materiali organici. Le due tipologie di celle infatti si basano su processi di trasferimento dell'energia ben diversi: sia l'iterazione con le onde elettromagnetiche che la conduzione elettrica sono profondamente influenzati dall'esistenza di orbitali elettronici localizzati.

Tutte le celle solari sono costituite essenzialmente da due tipologie di materiali: quelli metallici o buoni conduttori che costituiscono gli elettrodi e quelli semiconduttori che hanno il compito di assorbire la luce e generare portatori. Nei materiali semiconduttori possiamo distinguere in generale due tipologie di bande energetiche (vedi figura 1.6): la banda di valenza che è completamente popolata in quanto originata dalla combinazione di orbitali atomici doppiamente occupati, e la banda di conduzione che si trova essere non occupata. Nel mezzo vi è un gap energetico detto band-gap (elevato negli isolanti e modesto o basso

nei semiconduttori) che separa le due bande energetiche. Nei materiali conduttori, invece, la banda elettronica di energia più elevata è semi-riempita, in quanto costituita da orbitali atomici semi-occupati.

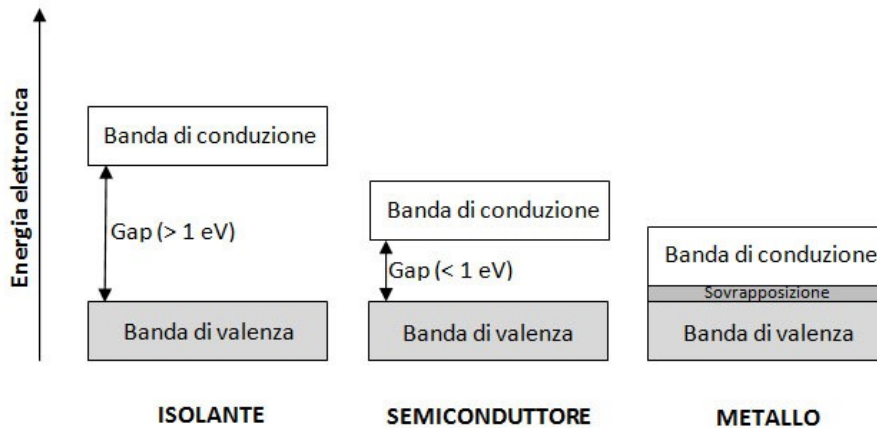


Figura 1.6: Bande e livelli energetici nei conduttori, nei semiconduttori e negli isolanti.

Un importante parametro caratteristico dei solidi è l'energia di Fermi E_F (o livello di Fermi), che è l'energia per la quale l'occupazione elettronica media, derivata dalla statistica di Fermi-Dirac, è pari a $1/2$. Nei metalli tale livello, detto anche funzione lavoro, coincide con il livello a maggiore energia occupato, mentre nei semiconduttori giace all'interno del band-gap.

Come abbiamo già detto la produzione di energia da radiazione elettromagnetica si basa sui due principi di fotoassorbimento e conduzione:

Fotoassorbimento Qualsiasi materiale è in grado di assorbire fotoni con energia $h\nu$ se questa è maggiore o uguale al band-gap tra il più basso livello energetico libero e il più alto livello energetico occupato: nel caso di solidi cristallini si parla di differenza tra il livello più basso della banda di conduzione e il livello più alto della banda di valenza; nel caso di solidi amorfi si parla di differenza di energia tra il più basso orbitale molecolare non occupato (LUMO) e il più alto orbitale molecolare occupato (HOMO). È stata chiamata h la costante di Planck e ν la frequenza con cui viaggia il fotone prima di essere assorbito. Nelle applicazioni in cui l'importanza principale è la produzione di energia fotovoltaica, senza la necessità di avere una cella semitrasparente, si intuisce l'importanza della scelta di un materiale che possa assorbire la maggior parte dei fotoni proveniente dal sole, con lunghezze d'onda quindi descritte dallo spettro solare. In alcuni campi è necessario invece ingegnerizzare il sistema perché assorba meno fotoni dello spettro solare, ma che mantenga un certo grado di trasparenza.

Conduzione Il fotoassorbimento genera portatori grazie all'eccitazione degli elettroni data dai fotoni assorbiti. Questi si trovano così ad un livello energetico superiore e lasciano una lacuna nel livello energetico di provenienza. Se è presente un campo elettrico oppure un sistema fisico che riesce a separare le due cariche, questi portatori saranno

in grado di muoversi all'interno del materiale e magari essere trasportati poi in un circuito esterno: i portatori positivi in un verso e i portatori negativi nel verso opposto. Si viene a creare così una corrente elettrica. Questo meccanismo viene anche chiamato di estrazione della carica. Il tipo di movimento e il tipo di portatori stessi dipende dal solido che si va a considerare, in particolare le caratteristiche variano tra solido cristallino e amorfo. I metalli, avendo un band-gap nullo, appaiono opachi e riflettenti, e sono dei buoni conduttori a qualsiasi temperatura. Anche i semiconduttori intrinseci, aventi pochi portatori e quindi bassa conducibilità, possono diventare dei buoni conduttori se vengono drogati.

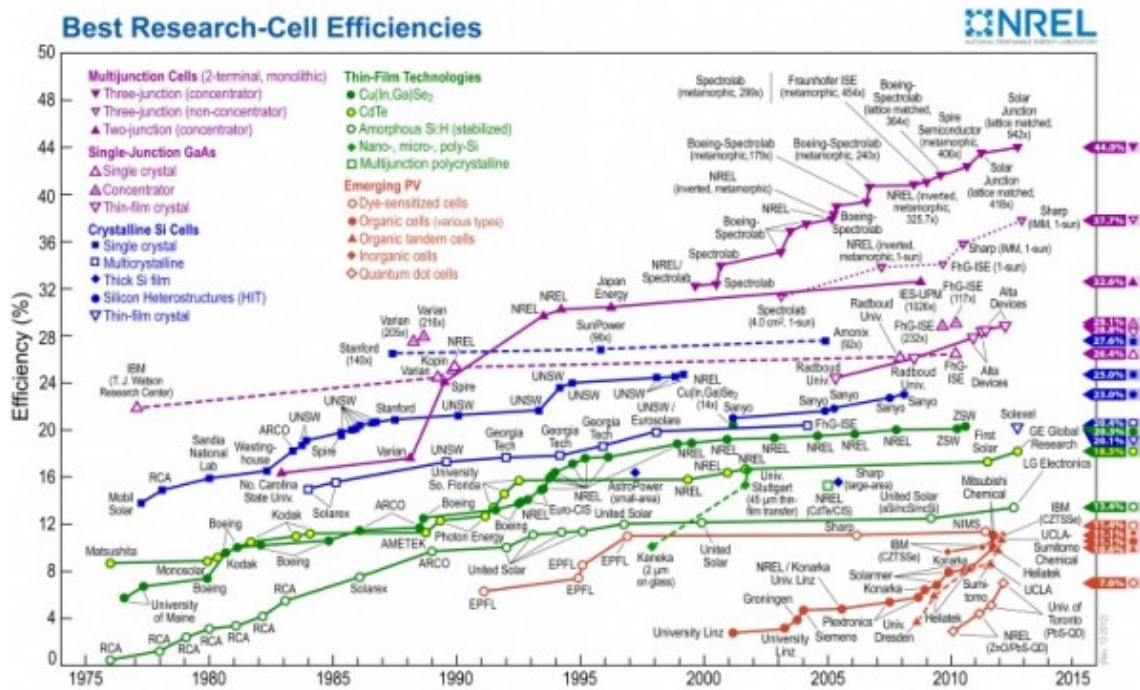


Figura 1.7: Efficienza e stima dell'efficienza delle tecnologie fotovoltaiche odierne.

1.1.2 Celle solari al silicio



Figura 1.8: Celle fotovoltaiche al silicio.

Le celle solari più diffuse oggi (circa il 90%) sono le celle fotovoltaiche al silicio, le cui bulk è formato da silicio, e si basano sul concetto della giunzione pn. Ne esistono di vari tipi:

- Celle al silicio monocristallino, sono le più efficienti ma anche le più costose. Viene usato un silicio molto puro prodotto con processi molto lenti (bassa densità di difetti) formante un unico cristallo. I moduli prodotti con celle di questo tipo coprono una buona fetta di mercato, circa il 38%, e hanno un prezzo che si aggira attorno ai 0.77\$/W, con un calo in poco più di due anni tra il 55 e il 60%.
- Celle al silicio policristallino, sono meno costose da produrre ma anche meno efficienti delle precedenti. Il silicio forma, come dice anche il nome della cella, molti piccoli cristalli che daranno proprietà meccaniche ed elettriche diverse dal silicio monocristallino. I moduli prodotti con questo tipo di cella rappresentano circa il 48% del mercato fotovoltaico e hanno un costo che si aggira attorno ai 0.74\$/W.
- Celle al nastro di silicio, preparate da silicio fuso colato su strati piani e formante una struttura policristallina. Abbattono ulteriormente i costi di produzione, diminuiscono però l'efficienza della cella. [13]
- Celle prodotte da silicio amorfo depositato per fase vapore, hanno un'efficienza molto bassa ma sono le più economiche che si trovano in commercio. [23] In questo caso il composto è depositato su di un substrato che conferisce la consistenza fisica del prodotto finale. Il ridotto costo è dovuto alla possibilità di realizzare dispositivi aventi spessori dell'ordine dei μm . Il costo infatti si aggira attorno ai 0.59\$/W. Un altro vantaggio di questa tecnologia è il fatto di poter depositare il silicio amorfo su supporti flessibili e quindi aprire la strada a nuove fette di mercato.

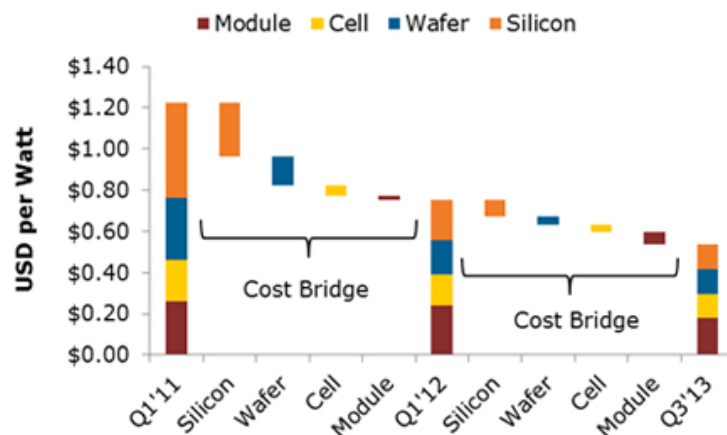


Figura 1.9: Andamento dei costi dei moduli fotovoltaici monocristallini.

Non vengono inclusi nella lista, ma la stessa tecnologia utilizzata per il silicio amorfo può essere utilizzata per depositare altri materiali in forma di film sottile amorfo, come per esempio il tellurio di cadmio (CdTe), l'arsenuro di gallio (GaAs) e altri materiali. Questi occupano una fetta di mercato molto ridotta dovuta ai costi di produzione (che nel caso del CdTe si aggira attorno ai 0.68\$/W), alla disponibilità di materiali e alla loro tossicità.

1.1.3 Celle solari organiche

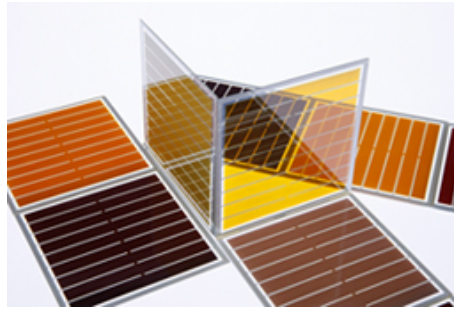


Figura 1.10: Celle fotovoltaiche organiche.

E' possibile costruire celle fotovoltaiche utilizzando diversi tipi di materiale e diverse architetture strutturali alla cui base però vi è l'atomo di carbonio. A seconda della composizione si possono suddividere in

- celle completamente organiche: dispositivi il cui materiale attivo è composto interamente da molecole o polimeri coniugati. Si possono trovare dispositivi a singolo o a doppio strato (celle a multigiunzione).
- celle ibride: dispositivi costituiti da materiale organico ma che contengono una parte anche inorganica. Le celle che verranno studiate in questa tesi fanno parte di questa categoria.

Come per le celle in silicio amorfo, anche queste hanno la possibilità di essere costruite su substrati flessibili e, grazie alla loro sottigliezza, hanno un certo grado di trasparenza che le rende compatibili con una nuova fetta di mercato.

Questo tipo di celle hanno efficienze molto più basse rispetto alle comuni celle al silicio, ma costi di produzione notevolmente inferiori grazie all'economicità della sintesi della materia prima e alla semplicità dei processi produttivi (tecniche tradizionali di stampa e tecniche simili alla produzione di wafer di silicio). Come già detto ne esistono principalmente di due tipi: celle polimeriche e celle DSSC. Queste ultime sono celle fotoelettrochimiche che accoppiano un materiale semiconduttore ad ampio gap nano-cristallino ad un cromoforo che ha il compito di assorbire la radiazione elettromagnetica.

Il materiale ad ampio gap più utilizzato per la produzione di queste celle è il biossido di titanio (TiO_2). Il costo di produzione di questo semiconduttore è molto inferiore rispetto al costo del silicio amorfo, policristallino o monocristallino. [17]

La creazione di coppie elettrone-lacuna, promosse grazie all'assorbimento di un fotone, crea specie fortemente reattive sfruttabili solo se le condizioni d'interfaccia tra il semiconduttore e l'ambiente in cui esso si trova sono tali da evitare la ricombinazione.

Il processo di separazione di tali cariche non avviene in tutto il materiale, ma solo in una piccola interfaccia dove sono presenti dei forti campi elettrici che favoriscono i processi separativi rispetto a quelli di ricombinazione. La produzione di sistemi più efficienti dipende principalmente dallo studio dei fenomeni che avvengono all'interfaccia TiO_2 -elettrolita ed elettrolita-controelettrodo. In questo tipo di cella, come vedremo nei prossimi capitoli, gli

elettrodi sono formati dall'ossido di indio-stagno (ITO) che è un ossido trasparente conduttivo. È trasparente alla luce visibile e incolore se in forma di pellicola sottile (tendente al bianco). Viene usato questo materiale perché combina una buona conducibilità elettrica ad una buona trasparenza ottica, fondamentale perché la cella possa assorbire la radiazione elettromagnetica.

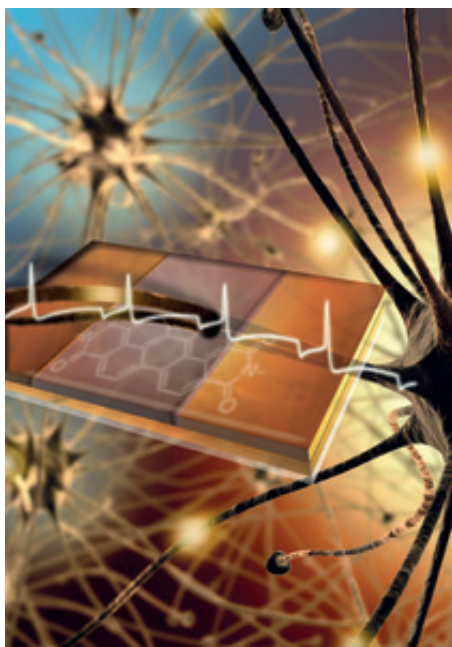
Tra i fenomeni che vanno ad inficiare l'efficienza della cella vi è l'assorbimento specifico di ioni: riveste una certa importanza poiché va a modificare le proprietà elettriche del doppio strato elettrico che si forma all'interfaccia ossido-elettrolita, dal quale dipendono le rese quantistiche del processo di conversione dell'energia solare. [5]

Tra i fenomeni esterni che influenzano l'efficienza della cella si trova: la temperatura, il passaggio di corrente elettrica (intrinseco o forzato) e l'irraggiamento luminoso. La temperatura in particolare contribuisce fortemente alla degradazione del materiale cromoforo che ha come conseguenza la riduzione della corrente di corto circuito della cella. [11] La corrente elettrica produce due effetti diversi che vanno ad incidere sulla degradazione della cella in base alla polarizzazione che viene data: nel caso di un CCS (Constant Current Stress) positivo si riscontra una diminuzione della ricombinazione, mentre nel caso di un CCS negativo si riscontra una degradazione marcata del contro-elettrodo che porta ad una riduzione della tensione di circuito aperto della cella. [10].

Nel seguente lavoro di tesi si è andati a discriminare i diversi effetti che hanno sulla cella l'illuminazione, il calore e la corrente elettrica, effetti che contribuiscono alla degradazione della cella e quindi alla diminuzione dell'efficienza. Si è andati a studiare il più possibile separatamente i contributi di questi ultimi utilizzando la spettroscopia ad impedenza elettrochimica, la spettroscopia UV/VIS e la caratterizzazione DC. Infine si è cercato di interpretare tutti i dati con l'aiuto dei modelli riferiti ad ogni interfaccia della cella.

Capitolo 2

Elettronica organica



Tutti i dispositivi facenti parte del settore organico sono realizzati sfruttando una serie di materiali, in forma di polimeri o piccole molecole, formati principalmente da atomi di carbonio. Tutte queste molecole si possono trovare in natura o vengono costruite appositamente in laboratorio.

Il fatto di lavorare con molecole di carbonio presenta molteplici vantaggi:

- la consistenza fisica del prodotto finito dipende dal substrato su cui il materiale organico viene depositato. E' possibile quindi realizzare dispositivi flessibili e semitrasparenti.
- le molecole possono essere modificate in laboratorio per conferirne determinate proprietà fisiche e chimiche. Il processo è molto utile sia per la costruzione dei dispositivi utilizzando tecniche particolari per l'organico, che per poter costruire dispositivi che sfruttano materiali di natura diversa altrimenti non fabbricabili.
- le tecniche usate per la fabbricazione dei dispositivi sono low-cost. Si possono infatti utilizzare tecniche di stampa con metodo ink-jet (utilizzate per la stampa di libri,

riviste), tecniche di deposizione in aria (non si necessita più di un'atmosfera controllata o il vuoto), nuove tecniche nate appositamente per i materiali organici. In ogni caso le temperature necessarie alla produzione non raggiungono mai gli oltre 1000°C necessari invece per la realizzazione di dispositivi in Silicio, riducendo così gli stress sui dispositivi stessi e la complessità delle macchine per la loro produzione.

A fianco ai punti di forza, vi sono altrettanti punti a sfavore dei materiali organici:

- I dispositivi organici tendono a degradarsi maggiormente rispetto a quelli tradizionali. Se mantenuti a temperature abbastanza elevate (superiori ai 50°C) e in ambiente non controllato, in particolare in presenza di ossigeno e acqua, avvengono dei fenomeni di degradazione intrinseci. Per risolvere in parte problema, si utilizzano dispositivi incapsulati.
- Le prestazioni, anche se in continua crescita, non potranno mai raggiungere quelle dei tradizionali dispositivi in silicio. I materiali che formano i dispositivi organici sono tutti caratterizzati come amorfi o al più come policristallini.
- Anche se la tecnologia ha portato dei miglioramenti, le proprietà elettroniche e optoelettroniche sono fortemente dipendenti dalla morfologia, dall'orientamento, dalla presenza di contaminanti e dall'uniformità degli strati organici.

Il vantaggio di essere una tecnologia relativamente low-cost e di avere delle peculiarità fisiche che altre tecnologie convenzionali non hanno, porta l'organico ad aprire nuove strade per l'elettronica: display ad alto risparmio energetico, flessibili, piatti e con un alto contrasto. Pannelli fotovoltaici flessibili, semitrasparenti, colorati, a basso costo (adatti quindi sia per applicazioni domestiche che per piccoli dispositivi portatili). Insegne pubblicitarie con un'efficienza energetica maggiore rispetto alle tradizionali insegne fluorescenti e incandescenti. Chip a basso costo per dispositivi che necessitano di bassa potenza computazionale e basse velocità. Chip in grado di interfacciarsi e comunicare con le cellule umane con una maggiore efficienza dei chip tradizionali e minori possibilità di rigetto.

2.1 Il carbonio

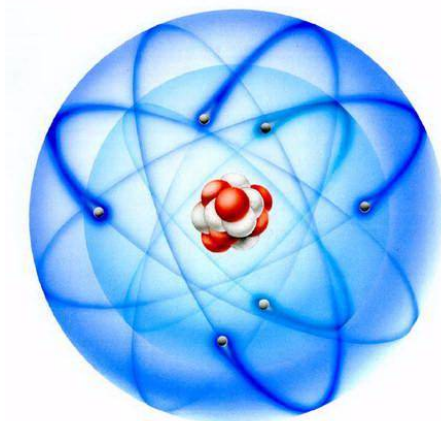


Figura 2.1: L'atomo di carbonio.

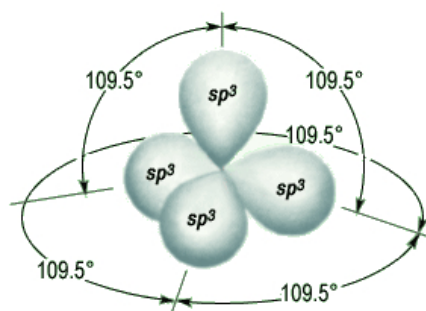
Il carbonio, C per la tavola periodica degli elementi, ha sei elettroni: due nell'orbitale più interno 1s e quattro negli orbitali di valenza. Per raggiungere la configurazione più stabile possibile, ibrida gli orbitali 2s e 2p secondo la teoria degli orbitali atomici LCAO: il carbonio disaccoppia i due elettroni dell'orbitale 2s e ne promuove uno di questi nell'orbitale $2p_z$. La configurazione finale, nella maggior parte dei casi, è la seguente: $1s^2 2s^1 2p^3$. l'energia spesa per promuovere l'elettrone è più che compensata dall'energia liberata nella formazione dei due legami addizionali che altrimenti non sarebbero stati possibili. Questo fa sì che il carbonio sia tetravalente nella maggior parte delle sue configurazioni, cioè che possa formare quattro legami.

2.2 Ibridazione del carbonio

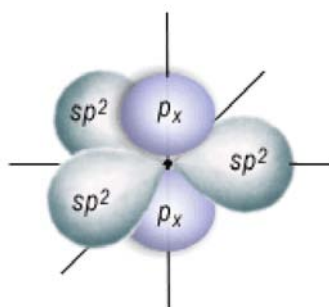
Il processo di riorganizzazione degli orbitali dell'atomo di carbonio per permettere la formazione di un maggior numero di legami, viene chiamata ibridazione, e i nuovi orbitali isoenergetici che si vengono a formare vengono chiamati orbitali ibridi.

Nel caso particolare del carbonio esistono tre tipi di ibridazione: sp , sp^2 , sp^3 .

Ibridazione sp^3 L'orbitale s e i tre orbitali p si combinano per formare quattro nuovi orbitali isoenergetici detti orbitali ibridi sp^3 , ciascuno dei quali contiene 1/4 delle caratteristiche dell'orbitale s e 3/4 degli orbitali p. Come si vede dalla figura 2.2, la struttura finale presenta i quattro nuovi orbitali posti ai vertici di un tetraedro formanti tra loro un angolo di 109.5° al cui centro è situato il nucleo. Questo è dovuto al fatto che gli orbitali sono regioni elettricamente cariche e tendono quindi ad orientarsi in modo da assicurare: le massime distanze reciproche tra i nuclei, la minima repulsione e il minimo contenuto di energia. Nella nuova configurazione il carbonio ha due elettroni dell'orbitale 1s e quattro elettroni negli orbitali ibridi $2sp^3$. e può formare quindi quattro legami singoli con altrettanti atomi. Alcuni esempi di molecole che si trovano in questa configurazione sono il metano e gli alcani. Ciascuno degli orbitali ibridi può formare un legame σ con un altro atomo di tipo uguale o diverso, purchè i due si trovino diretti lungo lo stesso asse di simmetria. Nel caso del metano (CH_4) ciascun orbitale ibrido del carbonio forma una coppia di orbitali molecolari $\sigma - \sigma^*$ con l'unico orbitale 1s di ogni idrogeno. Si formano così quattro nuovi orbitali isoenergetici. I due elettroni appartenenti rispettivamente all'orbitale ibrido del carbonio e all'orbitale dell'idrogeno, si collocano sull'orbitale molecolare σ con energia inferiore rispetto ai due orbitali di partenza. Questo viene chiamato orbitale di legame. Nell'orbitale di anti-legame σ^* , che ha energia superiore rispetto agli orbitali di partenza, non è presente, in assenza di perturbazioni, alcun elettrone. Nel caso degli alcani gli atomi di carbonio si affiancano a coppie, formando per ogni coppia di carbonio dei singoli legami C-C. In questo caso i due orbitali ibridi dei carbonii affiancati danno luogo ad una coppia di orbitali molecolari $\sigma - \sigma^*$. La struttura più complessa della molecola risultante forma una catena.

Figura 2.2: Orbitali ibridi sp^3 .

Ibridazione sp^2 Quando l'orbitale s e due orbitali p del carbonio si combinano tra loro si forma l'orbitale ibrido sp^2 . La geometria finale, come si vede dalla figura 2.3, è triangolare-planare. L'orbitale p_z non partecipa all'ibridazione, ponendosi così perpendicolare al piano su cui giacciono gli orbitali ibridi. I tre orbitali isoenergetici si dispongono invece su un piano con angoli di 120° . I quattro elettroni di valenza che partecipano all'ibridazione si dispongono: tre sugli orbitali ibridi e uno sull'orbitale non ibridato. Ciascuno dei nuovi orbitali ibridi può formare, come nel caso precedente, dei legami σ con un altro atomo, sempre che i due si trovino diretti lungo lo stesso asse di simmetria. L'orbitale non ibridato $2p$ può formare un legame π con un altro orbitale $2p$ di un altro atomo. La sovrapposizione di due orbitali p da luogo ad una coppia di orbitali molecolari $\pi - \pi^*$ con energia inferiore a quella degli orbitali $\sigma - \sigma^*$. Come per i legami σ anche nel caso dei legami π vi è l'orbitale molecolare π a più bassa energia chiamato orbitale di legame, e l'orbitale di anti-legame a più alta energia σ^* . L'ibridazione è tipica dei composti che formano un doppio legame: $C=C$, $C=O$, $C=N$. E' la combinazione dei legami σ e π a conferire il doppio legame. L'etilene (C_2H_4 , figura 2.4), il benzene (C_6H_6), il poliacetilene ($(C_2H_2)_n$) e il grafene (figura 2.5), sono alcuni esempi di composti che sfruttano l'ibridazione sp^2 del carbonio.

Figura 2.3: Orbitali ibridi sp^2 .

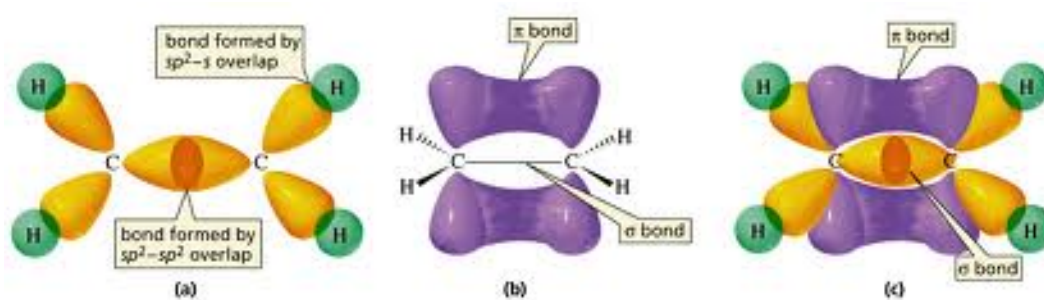
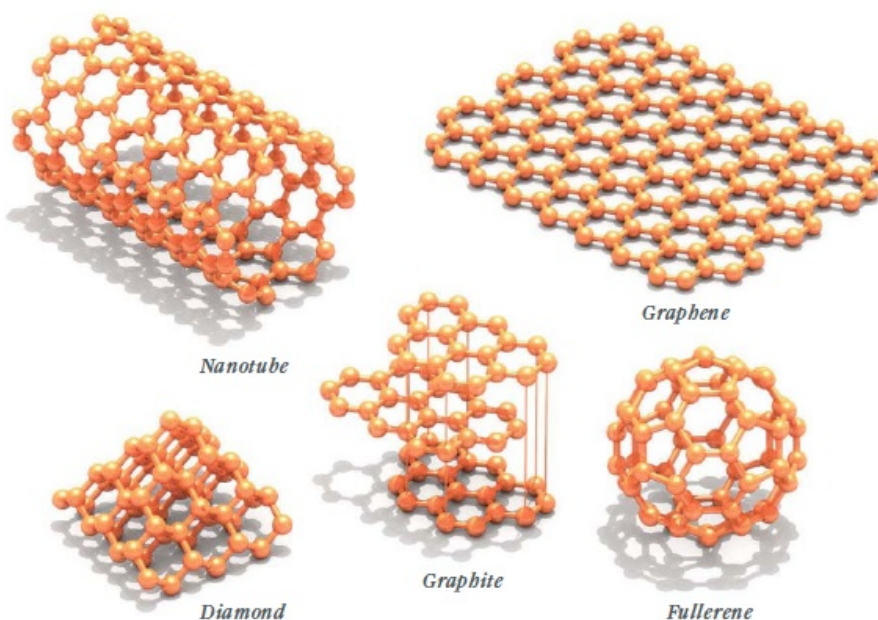
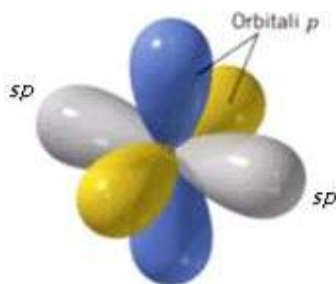
Figura 2.4: Legami σ e π nella molecola di etilene.

Figura 2.5: Grafene e composti derivati.

Ibridazione sp Sovrapponendo un orbitale s con un orbitale p si da origine a due nuovi orbitali sp isoenergetici. Gli orbitali ibridati giacciono su di una retta in direzione opposte mentre i due rimanenti orbitali p si dispongono ortogonalmente sia tra di loro che rispetto all'asse degli orbitali ibridi sp . la geometria risultante, visibile in figura 2.6, è lineare. Questo tipo di ibridazione fa si che il carbonio possa formare un triplo legame con uno o più atomi. Il triplo legame è caratterizzato da un legame di tipo σ dovuto alla sovrapposizione di due orbitali sp diretti lungo l'asse di legame e due legami di tipo π dovuti alla sovrapposizione laterale di coppie di orbitali p paralleli. Alcuni esempi sono l'anidride carbonica (CO_2), l'acetilene (C_2H_2) e altri idrocarburi della famiglia degli alchini.

Figura 2.6: Orbitali ibridi *sp*.

2.3 Orbitali molecolari e intermolecolari

Un sistema coniugato è un insieme di catene più o meno lunghe di atomi di carbonio o di anelli di atomi di carbonio, in cui gli atomi sono uniti da legami covalenti dove si alternano legami doppi e legami singoli (es: poliacetilene, benzene). Gli orbitali *p* non ibridati, che sono anche i responsabili dei legami doppi e tripli del carbonio, si estendono su tutta la molecola formando un sistema di orbitali molecolari in grado di accogliere tutti gli elettroni. Questi si trovano ad essere delocalizzati in tutta la catena o l'anello e quindi sono liberi di muoversi lungo tutto il gruppo, dando luogo al cosiddetto processo di risonanza. La dispersione di carica elettrica indotta da tale processo e la maggiore delocalizzazione degli elettroni rende il sistema energeticamente più stabile.

Nel caso del benzene (C_6H_6) i sei atomi di carbonio formano tra di loro tre legami singoli e tre legami doppi. In virtù della simmetria della molecola, non è possibile determinare a priori dove siano localizzati i legami doppi. Quello che succede è che le due configurazioni limite, visibili in figura 2.7, sono intercambiabili ed equiprobabili e la struttura si dice essere un ibrido di risonanza. Proprio per la presenza di queste due forme limite, i sei elettroni formano una nuvola completamente delocalizzata su tutto l'anello, mostrata in figura 2.8.

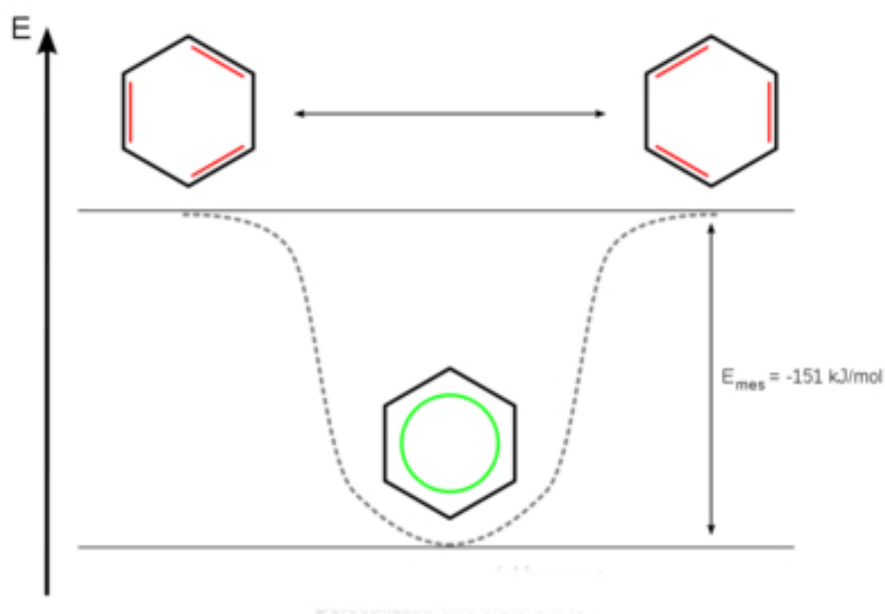


Figura 2.7: Risonanza del benzene.

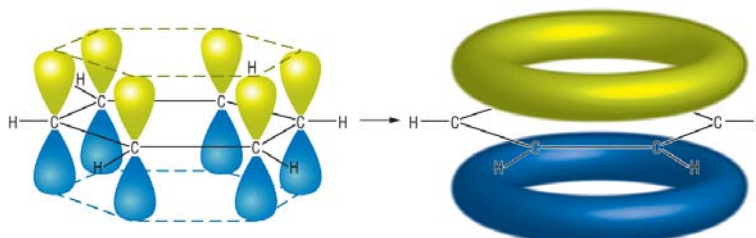


Figura 2.8: Struttura delocalizzata del benzene.

Nelle strutture di questi composti si trovano spesso dei gruppi ricorrenti di atomi e legami che conferiscono alla molecola determinate proprietà e reattività caratteristiche del gruppo stesso. Questi gruppi vengono chiamati gruppi funzionali. Un esempio sono i gruppi metilici ($-CH_3$) che rendono solubile la molecola alla quale vengono aggiunti.

2.3.1 Orbitali molecolari

Partendo da un sistema coniugato in cui il carbonio presenta ibridazione sp^2 con $2N$ atomi di carbonio, si hanno N legami doppi e N legami singoli. Gli N legami singoli di tipo C-C corrispondono agli orbitali molecolari $\sigma - \sigma^*$ formati per ogni legame e sono localizzati tra i due atomi coinvolti nel legame. Gli N legami doppi corrispondono ognuno ad N orbitali molecolari $\sigma - \sigma^*$ e ad N orbitali molecolari $\pi - \pi^*$. Tutti gli elettroni vanno ad occupare i livelli ad energia più bassa: negli orbitali di legame che si collocano sempre ad energia inferiore rispetto agli orbitali di origine, diversamente dagli orbitali di anti-legame che si

posizionano ad un livello superiore di energia. Tutti gli OM di tipo σ sono isoenergetici, mentre gli OM di tipo π hanno energie simili tra loro, ma non uguali, andando così a stabilire due bande di energia permesse per gli elettroni che li occupano. Possiamo quindi andare a definire i livelli:

HOMO l'orbitale molecolare a più alta energia che contiene almeno un elettrone anche a $0^\circ K$.

LUMO l'orbitale molecolare a più bassa energia che a $0^\circ K$ non contiene nessun elettrone.

HOMO e LUMO sono paragonabili alle bande di VALENZA e CONDUZIONE nei materiali inorganici. Grazie al fatto che gli atomi di carbonio si dispongono in una configurazione distorta, cioè in cui gli atomi si presentano leggermente spostati rispetto alla loro posizione media (distorsione di Peierls), tra i livelli HOMO e LUMO si crea un gap proibito di energia.

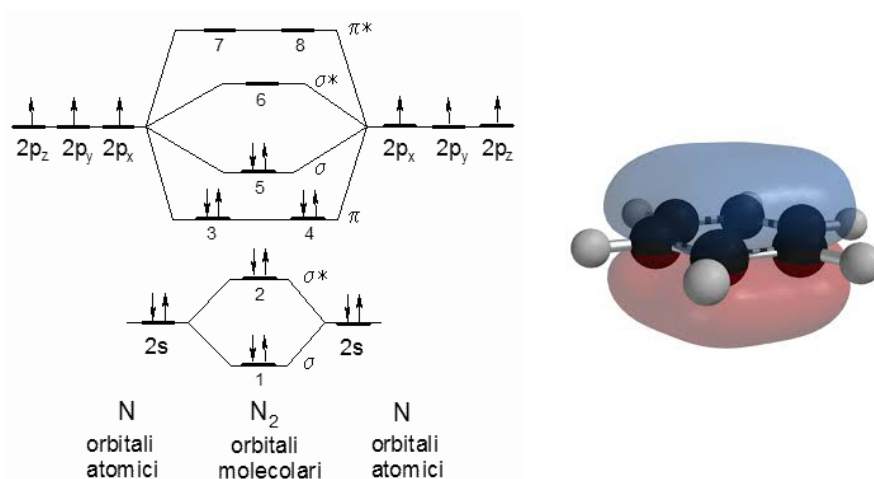


Figura 2.9: Orbitali molecolari nel benzene.

2.3.2 Orbitali intermolecolari

Se due molecole coniugate sono messe a contatto, gli orbitali molecolari di entrambe tendono a sovrapporsi parzialmente formando una struttura più complessa. L'orbitale risultante è detto orbitale intermolecolare. In questo caso gli orbitali di tipo π hanno la tendenza a suddividersi in una successione di livelli energetici tra loro molto vicini. Se il numero di molecole tende all'infinito, ciascun orbitale molecolare (compresi HOMO e LUMO) forma una vera e propria banda di energia. Si forma quindi la banda di trasporto delle lacune e la banda di trasporto degli elettroni.

Le forze intermolecolari che tengono unite due o più molecole sono riconducibili alle forze di Van der Waals o all'interazione dipolo-dipolo, di conseguenza la distanza intermolecolare è maggiore della distanza di un legame covalente. Questo determina la minore delocalizzazione degli elettroni su tutto il gruppo di molecole, quindi l'elettrone risulta maggiormente vincolato alla sua molecola originaria rispetto alle molecole adiacenti. A causa di questo fenomeno, la separazione tra i livelli energetici negli orbitali molecolari è molto piccola rispetto ai reticoli inorganici.

Un peculiarità dei reticoli organici è l'anisotropia del legame intermolecolare, cioè l'elevata dipendenza dalla direzione reciproca tra le molecole. Un legame è molto più forte quanto maggiore è il livello di sovrapposizione degli orbitali e di conseguenza maggiore è la delocalizzazione degli elettroni su tutto il gruppo di molecole.

2.4 Generazione nelle molecole organiche

Nei composti organici gli elettroni restano principalmente legati alla molecola di appartenenza, anche se come visto esistono delle bande di energia permessa e una certa delocalizzazione degli elettroni. E' già stato visto anche che una maggiore sovrapposizione degli orbitali determina una maggiore delocalizzazione degli elettroni sul gruppo di molecole, facilitandone il passaggio da una molecola all'altra.

In realtà all'interno di una molecola avvengono delle vibrazioni molecolari che vanno a perturbare i livelli energetici. Queste vibrazioni molecolari avvengono quando gli atomi di una molecola hanno un moto periodico oscillante attorno ad una posizione di equilibrio. Maggiore è il numero di atomi e maggiore è il numero di modi vibrazionali indipendenti. Tutti questi modi vibrazionali sono moti collettivi: coinvolgono cioè in diversa misura tutti gli atomi della molecola. La combinazione dell'energia dell'orbitale molecolare e dell'energia dello stato vibrazionale da l'insieme dei livelli energetici ammessi in una molecola, di conseguenza le variazioni dei moti vibrazionali possono causare lo spostamento dei livelli energetici.

E' quindi possibile identificare due tipi di transizione tra livelli: transizione elettronica tra due orbitali diversi (l'elettrone interagisce con un fotone) e la transizione vibrazionale tra due stati vibrazionali all'interno dello stesso orbitale molecolare (l'elettrone interagisce con un fonone).

2.4.1 Eccitone

Si consideri una molecola di un semiconduttore organico che si trovi nello stato fondamentale, cioè che presenti tutti gli elettroni degli orbitali π nella banda HOMO. Se la molecola interagisce con un'altra particella, essa potrà portarsi in uno stato eccitato, che corrisponde ad uno stato complessivamente neutro in cui uno dei doppi legami è stato spezzato. L'elettrone in banda LUMO e la lacuna in banda HOMO possono facilmente spostarsi in regioni distinte della molecola, la quale rimarrà complessivamente neutra, contenendo al suo interno però regioni elettricamente cariche. Il fatto di portare una molecola in uno stato eccitato fa sì che gli atomi della molecola che ospitano l'elettrone e la lacuna non formino legami doppi, questo porta ad una modifica strutturale della molecola. Viene definito quindi eccitone una quasiparticella che descrive lo stato eccitato di un materiale. E' rappresentabile come uno stato legato di un elettrone e di una lacuna interagenti tra loro grazie alla forza attrattiva Coulombiana.

L'energia complessiva associata all'eccitone è data dall'energia potenziale elettrostatica del dipolo e dall'energia elastica data dalla deformazione reticolare. I restanti portatori liberi all'interno del reticolo risentono del campo elettrico generato dall'eccitone e possono schermare l'interazione attrattiva fra l'elettrone e la lacuna appena formati. L'effetto aumenta al ridursi della lunghezza di Debye. E' possibile così suddividere gli eccitoni in base alla loro energia in:

Eccitoni di Wannier-Mott Eccitoni con energia di legame molto bassa, dovuta all'elevata concentrazione di portatori presenti che produce un effetto di schermo elettrostatico e alla ridotta lunghezza di Debye. L'energia termica è in grado di separare questo legame e quindi l'elettrone e la lacuna sono relativamente liberi. L'eccitone creato è detto anche eccitone di trasporto.

Eccitoni Frenkel Grazie alla bassa concentrazione di portatori che rende inefficiente la schermatura e alla bassa costante dielettrica del materiale, gli eccitoni Frenkel sono ad alta energia e l'interazione Coulombiana tra l'elettrone e la lacuna è molto forte (elettrone e lacuna sono fortemente legati). L'energia termica alla temperatura ambiente non è in grado di rompere questo legame e quindi elettrone e lacuna tendono a ricombinarsi riportando la molecola in uno stato stabile.

Quando una molecola si porta in uno stato eccitato, può cedere l'energia acquisita ad una delle molecole adiacenti decadendo poi nello stato fondamentale. Questo spostamento non implica uno spostamento netto di carica ma solo un trasferimento di energia in quanto elettrone e lacuna rimangono comunque uniti ma in una molecola diversa da quella di partenza. Il trasferimento di energia può avvenire sostanzialmente in due modi:

Trasferimento FRET (Forster Resonant Energy Transfer) Il trasferimento FRET si basa sull'interazione Coulombiana tra le due molecole vicine e avviene in modo risonante senza emissione di fotoni. Perché avvenga questo trasferimento, lo spettro di assorbimento della molecola accettore deve essere parzialmente sovrapposto allo spettro di emissione della molecola donatore. L'efficienza diminuisce notevolmente con l'aumentare della distanza tra le due molecole.

Trasferimento Dexter Se gli orbitali molecolari delle molecole accettore e donatore sono parzialmente sovrapposti, che avviene cioè se sono molto vicine, è possibile che l'elettrone dallo stato eccitato della molecola donatore passi allo stato eccitato della molecola accettore. Nello stesso istante un elettrone dallo stato fondamentale della molecola accettore può passare allo stato fondamentale della molecola donatore. Questo fenomeno è apprezzabile fino a 1-2 nm di distanza.

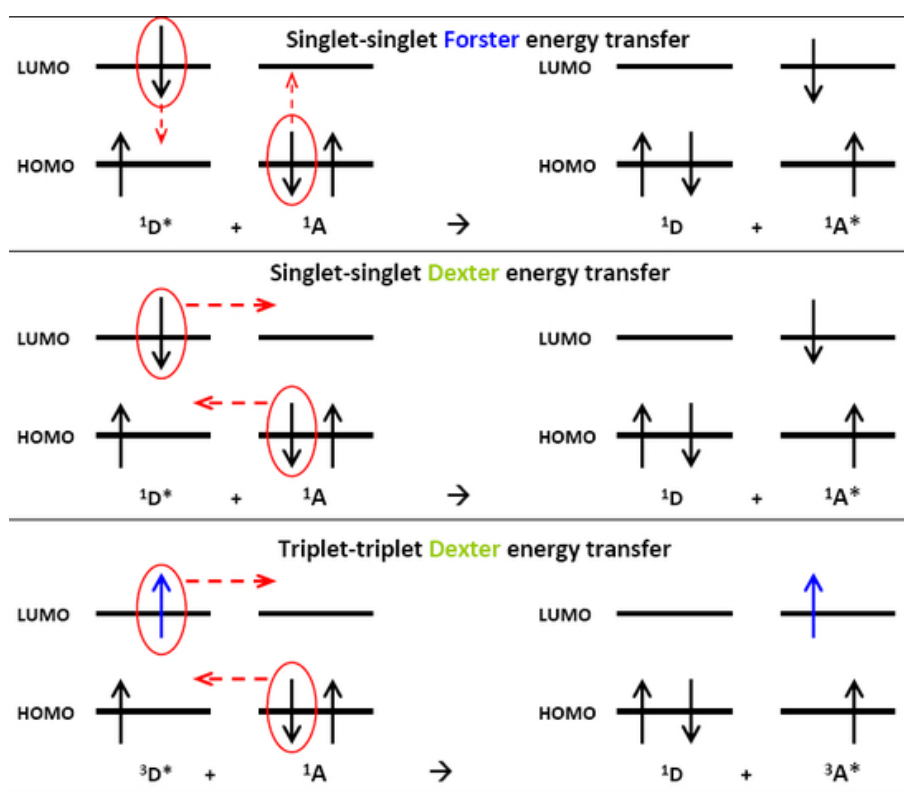


Figura 2.10: Trasferimento Foster e Dexter.

In entrambi i casi l'energia emessa dal donatore è: minore di quella precedentemente assorbita per portarsi nello stato eccitato e maggiore di quella effettivamente trasferita all'accettore.

2.4.2 Polarone

Sia nel trasferimento Forster che in quello Dexter, elettrone e lacuna rimangono uniti alla molecola e non vi è quindi trasporto di carica. Per far sì che l'eccitone in banda LUMO della molecola si trasferisca a quella vicina, le funzioni d'onda degli orbitali molecolari devono sovrapporsi parzialmente. In questo caso una molecola si carica positivamente avendo perso l'elettrone e la seconda molecola si carica negativamente avendo acquisito l'elettrone. Questo fenomeno porta alla separazione dell'eccitone e alla formazione di due nuovi stati eccitati localizzati in molecole differenti. Se abbastanza distanti tra loro, possono essere trattati come due stati eccitati distinti: formazione di una coppia di eccitoni carichi detti polaroni. L'energia del sistema complessivo tende a mantenersi minima, per fare ciò la struttura della molecola e i suoi orbitali si rilassano. Più in particolare la deformazione dell'intero reticolo avviene in tre passi:

1. Per prima cosa si ha una polarizzazione delle nuvole elettroniche dovuta al campo elettrico prodotto dalla carica positiva. Il polarone elettronico è quindi definito come combinazione tra il portatore libero e la deformazione delle nuvole elettroniche.

2. Successivamente se la carica permane per tempi più lunghi e quindi non si ricombina, i legami covalenti della molecola subiscono una redistribuzione di carica e la struttura della molecola viene deformata. La deformazione reticolare, se coinvolge solo la molecola che presenta il polarone, viene chiamata polarone molecolare.
3. Infine se vi è una deformazione della struttura reticolare che coinvolge le molecole adiacenti, si crea il cosiddetto polarone reticolare.

2.5 Trasporto di carica

Due sono i fenomeni principali che contribuiscono al trasporto di carica: il trasporto intramolecolare riferito al moto di un portatore all'interno di una molecola, e il trasporto intermolecolare riferito allo spostamento del portatore da una molecola ad un'altra.

2.5.1 Trasporto intramolecolare

Il portatore può essere trasportato velocemente da una parte all'altra dell'orbitale molecolare. In questo sistema di dimensioni molecolari il movimento possiede una quantità di moto in una sola direzione ed è privo di urti. E' quindi possibile approssimare la molecola come una buca di potenziale con livelli energetici discreti in cui lo spostamento dell'elettrone determina una corrente la cui intensità dipende dalla quantità di moto della carica stessa. Nonostante la quantità di moto sia non nulla, finché l'elettrone rimane confinato all'interno della molecola, il flusso di corrente attraverso il perimetro della stessa è nullo. Il modello Landauer, che descrive bene la conduzione attraverso un sistema unidimensionale di dimensioni nanometriche come questo, afferma che, sotto determinate ipotesi di idealità, la resistenza quantica, data da un reticolo unidimensionale di lunghezza L ai cui capi vi sono posti due elettrodi metallici ideali ai quali vi è applicata una tensione, è teoricamente costante ed indipendente dalla lunghezza L del conduttore. Questo accade in quanto il portatore è delocalizzato su tutto il sistema.

2.5.2 Trasporto intermolecolare

Come è già stato visto, un elettrone può passare da una molecola all'altra se gli orbitali molecolari di molecole adiacenti sono parzialmente sovrapposti. La conduzione intermolecolare si basa sul moto dei polaroni: cioè non solo sul moto dell'elettrone (energia elettrostatica associata), ma anche sulla deformazione del reticolo (energia elastica).

Modello hopping

Assumendo che i portatori permangano all'interno della molecola per il tempo necessario a polarizzare la molecola stessa e a deformarne il reticolo (i portatori restano nella molecola in stati energetici ben definiti e spazialmente circoscritti, come se fossero in delle trappole), la distribuzione degli stati in cui sono intrappolati i portatori siano uniformi ma irregolari e che i livelli energetici di questi stati formino una banda di energia quasi continua, allora i portatori potranno spostarsi da una molecola all'altra solo se hanno energia sufficiente per poter superare una certa barriera di potenziale che divide gli stati stessi. Lo spostamento del polarone sarà agevolato se viene applicata una differenza di potenziale che riduce la suddetta

barriera abbassando il livello energetico delle trappole.

Il movimento può avvenire sostanzialmente in due circostanze:

- Ad alta temperatura: i fononi forniscono l'energia sufficiente al portatore per poter saltare la barriera e spostarsi quindi da uno stato all'altro. In queste condizioni la mobilità aumenta all'aumentare della temperatura.
- A bassa temperatura: il polarone può attraversare la barriera di potenziale per effetto tunnel, che è idealmente indipendente dalla temperatura.

Il movimento dei polaroni, dipendente dalla temperatura, dall'altezza di barriera e dalla distanze delle trappole, viene descritto come una serie di salti tra uno stato e l'altro.

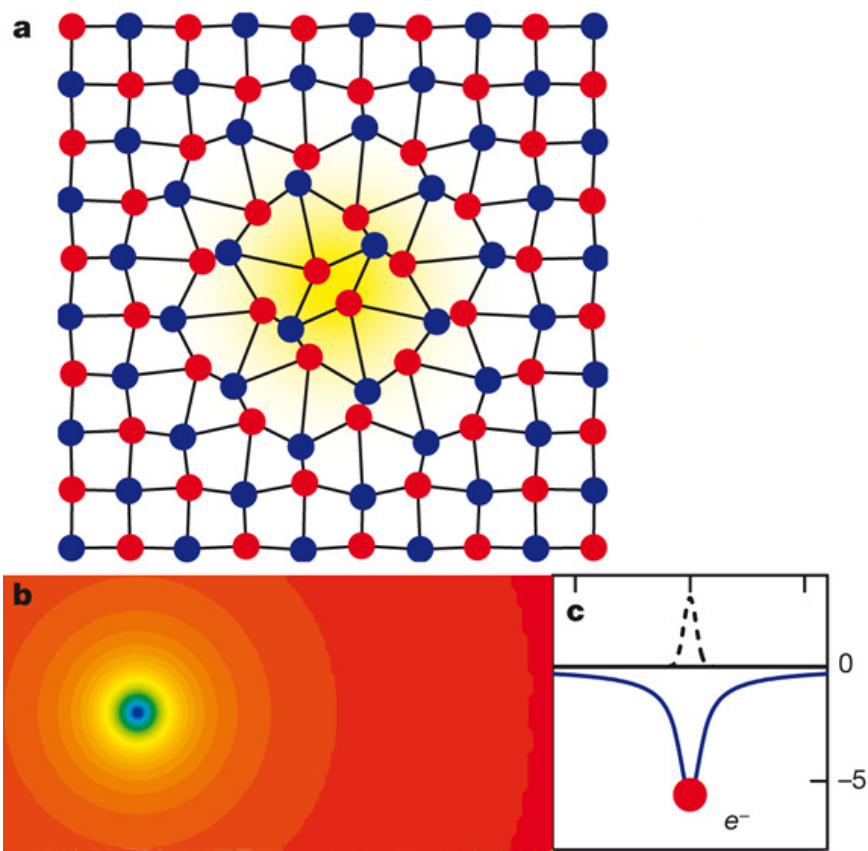


Figura 2.11: a- distorsione del reticolo dovuta al polarone. b/c- potenziale del polarone.

2.5.3 Diagramma a bande e mobilità

Il diagramma a bande, ben consolidato per i dispositivi inorganici, può essere sfruttato per descrivere i livelli energetici anche nei semiconduttori organici. Come analogia è possibile associare il livello HOMO alla banda di valenza, il livello LUMO alla banda di conduzione e la differenza tra i due alla banda proibita.

Nei semiconduttori organici però si ha una struttura amorfa o policristallina e quindi gli stati permessi in realtà occupano tutti i livelli di energia, anche all'interno della cosiddetta banda proibita. La differenza però sta nella mobilità dei vari livelli:

- Lo stato energetico nelle bande di conduzione o di valenza è uno stato delocalizzato o quasi localizzato, cioè uno stato che appartiene all'intero reticolo. Un portatore trovandosi in questo stato è considerato libero o quasi libero.
- Lo stato energetico introdotto dai difetti nella banda proibita è fortemente localizzato attorno al difetto stesso che lo ha creato. Quando un elettrone vi si trova all'interno, rimane legato all'atomo che lo ospita ed è possibile quindi pensare al difetto come uno stato a mobilità nulla.

Possiamo concludere che livelli a molto alta o molto bassa energia sono stati ad alta mobilità e possono trasportare efficientemente gli elettroni e le lacune rispettivamente, mentre i livelli ad energia intermedia, appartenenti al gap proibito, hanno una mobilità molto bassa. Nell'insieme continuo degli stati formati dal semiconduttore, è possibile definire delle bande in base alla loro mobilità: si definiscono i bordi della banda di conduzione E_C e della banda di valenza E_V come i livelli energetici che separano gli stati ad alta mobilità da quelli a bassa mobilità. Il modello è detto quindi per ovvie ragioni a soglia di mobilità.

In figura 2.12 è rappresentato il diagramma a bande di un semiconduttore organico dove sono indicati i livelli della banda di conduzione e di valenza, il livello di fermi, il gap di mobilità E_g , il gap ottico E_0 con i relativi livelli ottici di transizione ammissibili: E_A ed E_B .

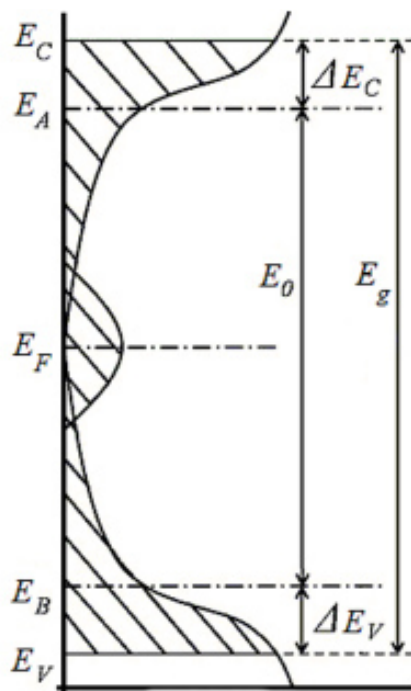


Figura 2.12: Diagramma a bande di un semiconduttore organico.

2.6 Tecniche di fabbricazione

Diversamente dai tradizionali dispositivi che sfruttano semiconduttori inorganici monocristallini e policristallini, la tecnologia organica richiede la deposizione dei materiali sotto forma di film sottile. Per la deposizione possono essere utilizzate molte delle tecniche di produzione dei dispositivi inorganici, ma sono state anche ideate delle nuove tecniche ad-hoc per i materiali organici che risultano più veloci e con costi ragionevolmente più bassi.

Le tecniche di deposizione si possono classificare in tre categorie principali: deposizione da fase liquida, deposizione da fase gassosa e deposizione per stampa. Verranno di seguito descritte alcune tecniche di deposizione specifiche per i materiali organici.

2.6.1 Tecnica Langmuir-Blodgett

La tecnica si basa sulla capacità delle molecole anfifiliche, cioè composte da un gruppo funzionale idrofobo (insolubile in acqua) e da un gruppo funzionale idrofilo (solubile in acqua), di orientarsi all'interfaccia aria/acqua. Le molecole si dispongono verticalmente con il gruppo idrofilo a contatto con la soluzione e la coda idrofoba verso l'alto in modo tale da minimizzare la loro energia libera e formare un monolayer insolubile chiamato film di Langmuir.

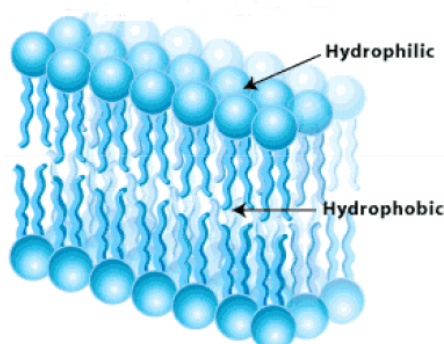


Figura 2.13: Molecole anfifiliche.

Si parte da un solvente polare, come per esempio l'acqua, dove viene disciolta una sostanza anfifilica. Finché la concentrazione delle molecole è bassa, esse possono essere trattate come un gas di molecole bidimensionale. All'aumentare della pressione il gas passa dalla fase gassosa a quella solida: le teste idrofile delle molecole sono a contatto con la soluzione e le code idrofobe sono rivolte verso l'alto per minimizzare l'energia del sistema. Preparato così il film di molecole, queste vengono guidate verso il substrato solido su cui si vuole fare la deposizione. Questo viene prima immerso nella soluzione contenente il film e poi estratto lentamente in modo tale da far aderire tutte le molecole con la parte idrofila verso la superficie. Per far sì che la pressione del film rimanga costante anche al diminuire delle molecole presenti in soluzione, è necessario che il sistema spinga il film contro il substrato proporzionalmente alla velocità di estrazione del substrato stesso.

È possibile crescere strati multipli dello stesso materiale ripetendo più volte l'estrazione, andando prima a trattare la superficie creata al passo precedente rendendola idrofila. Volendo invece alternare l'orientamento delle molecole, è sufficiente reinserire lentamente il substrato

nella soluzione senza apportare alcun trattamento alla superficie creata in precedenza. In questo modo le code idrofobe del substrato fanno aderire il secondo strato dalla parte della coda invece che dalla parte della testa idrofila.

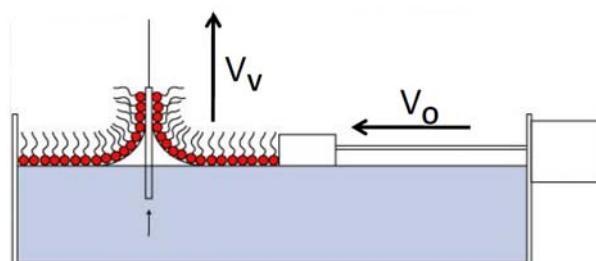


Figura 2.14: Rivestimento di un substrato usando la tecnica LB.

2.6.2 Tecnica di deposizione Layer by layer

Si parte da dei materiali detti polielettroliti: polimeri o macromolecole con un gruppo funzionale ionico e uno ione connesso al gruppo funzionale in grado di dissociarsi in soluzione acquosa. Inserendo il polielettrolita in una soluzione acquosa, sarà in grado di dissociarsi dando luogo a polimeri o molecole ionici. Immergendo un substrato dapprima caricato elettricamente mediante polarizzazione o trattato con cariche di segno opposto rispetto al polielettrolita, attrarrà sulla sua superficie gli ioni disciolti in acqua, formando così uno strato monomolecolare. Successivamente il substrato creato verrà estratto e lavato per eliminare eventuali contaminanti. Per crescere un secondo strato sarà necessario ritrattare la nuova superficie per conferirne un nuovo momento di dipolo in grado di accettare dei nuovi ioni.

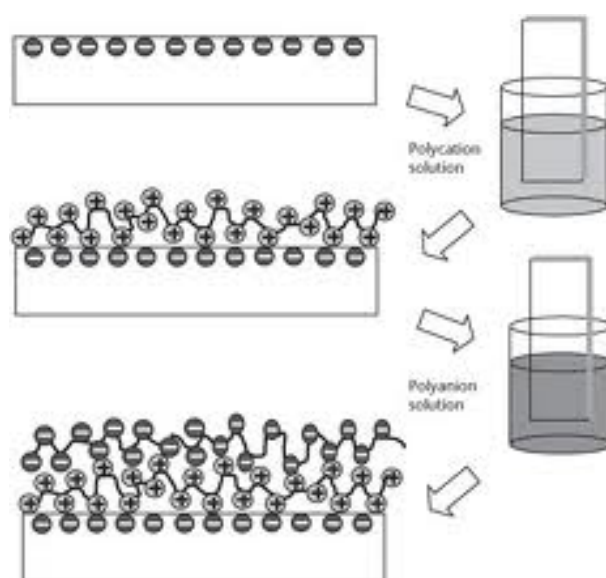


Figura 2.15: Rivestimento di un substrato usando la tecnica Layer by layer.

2.6.3 Chemical Self Assembling (CSA)

La tecnica CSA [27] è molto simile alla tecnica LB descritta in precedenza. L'obiettivo è sempre quello di crescere uno strato atomico uniforme e ordinato al di sopra di un substrato di partenza. Immergendo il substrato in una soluzione contenente le molecole da far crescere, reagirà con le molecole stesse che sono state dapprima rese selettivamente reattive in una delle estremità con l'aggiunta di gruppi funzionali. Grazie all'interazione chimica tra il materiale del substrato e l'estremità della molecola organica, si forma uno strato monomolecolare.

Per avere un auto-assemblamento vi devono essere diversi fattori concomitanti: l'interazione reciproca tra i gruppi di testa, l'interazione tra il substrato e i gruppi di testa e l'interazione tra le catene mediante le forze di Van der Waals per orientare le molecole tutte nella stessa direzione.

Per poter crescere strati multipli si dovrà ritrattare la superficie appena creata in modo che possa interagire nuovamente con le molecole del film disciolte in soluzione.

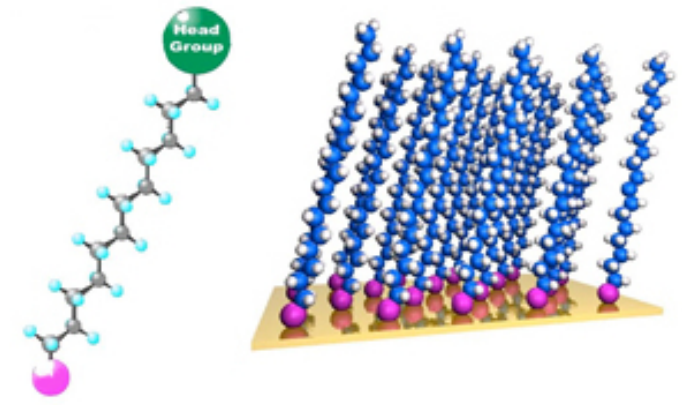


Figura 2.16: Chemical Self Assembling.

2.6.4 Self Assembling Monolayer (SAM)

Il film organico, in tutte le tecniche fin qui viste, attaccandosi al substrato di partenza presenta una morfologia che è determinata dalla regolarità e dalla natura del substrato stesso. Ovviamente tutto ciò che riguarda le caratteristiche del materiale finale, come difetti, trasporto dei portatori in prossimità dell'interfaccia, bande di energia, dipendono dall'orientamento e dall'impacchettamento delle molecole sopra il substrato. Per questo motivo è importante preparare il substrato, e in particolare la sua superficie, in modo tale che le molecole possano disporsi in modo ordinato.

Un monostrato auto-assemblato (SAM) è uno strato organizzato di molecole anfiche in cui una delle estremità della molecola possiede una speciale affinità con un particolare substrato e ricopre quindi spontaneamente il substrato stesso in modo ordinato e compatto. Gli obiettivi dei SAM sono di eliminare molti stati interfaccia, creare uno stato ordinato che ospiti poi il film con lo stesso ordine e modificare l'energia superficiale in modo tale da favorire poi la crescita del materiale organico.

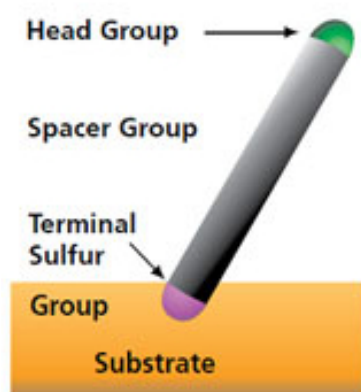
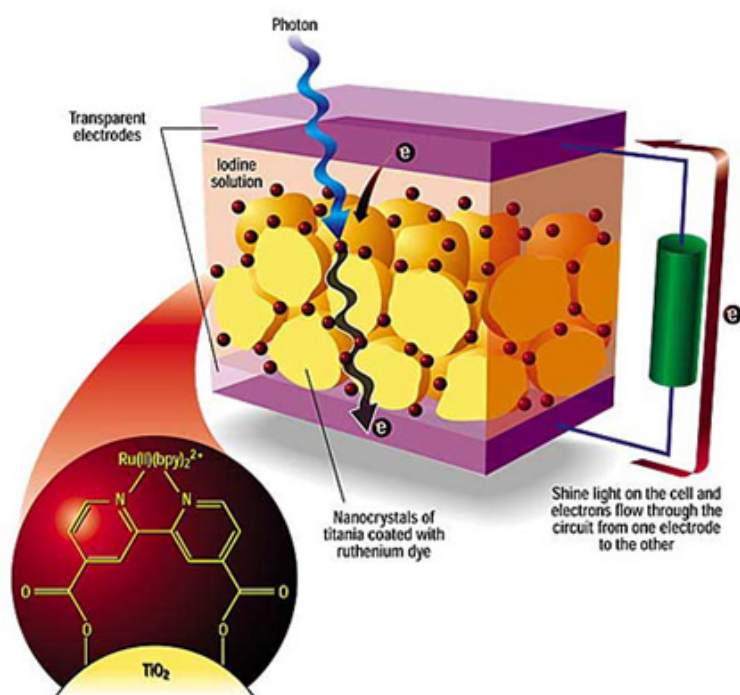


Figura 2.17: Tipica struttura SAM.

Capitolo 3

Celle DSSC



Le Dye-Sensitized Solar Cells sono celle fotoelettrochimiche ibride che sfruttano un principio simile a quello che si trova in natura della fotosintesi clorofilliana. Inventate nel 1991 da O'Regan e Grätzel del Politecnico di Losanna [31], hanno suscitato subito un particolare interesse nel mondo scientifico grazie alla loro semplicità di fabbricazione (pilastro fondamentale per la produzione in larga scala), e allo stesso tempo grazie ai loro complessi fenomeni che coinvolgono eccitazioni ottiche molecolari e trasporto elettronico/ionico. La cella viene definita ibrida in quanto solo il materiale fotosensibile è di origine organica, mentre i restanti composti sono ossidi o elettroliti. I punti deboli per ora di questa tecnologia, sono la stabilità e l'efficienza. L'efficienza però, grazie ai recenti studi sui composti organici, ha raggiunto valori record del 15% (superando le efficienze delle odierne celle a base di silicio amorfo) ottenuto dallo stesso Graetzel nel 2013 senza compromettere la stabilità. La nuova struttura

della cella utilizza un materiale chiamato perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) come materiale fotosensibile e un composto organico che funge da buon conduttore di lacune come elettrolita. Il problema principale è che assemblando insieme l'intera struttura, si provoca spesso un'ampia variazione della morfologia e dell'efficienza, rendendo la cella di difficile utilizzo nelle applicazioni quotidiane. Il problema è stato parzialmente risolto utilizzando una particolare tecnica di fabbricazione in due fasi, permettendo così un miglior controllo della morfologia. [34]

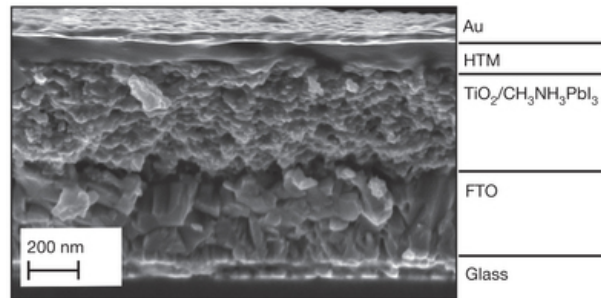


Figura 3.1: SEM della cella record di Grätzel.

3.1 Struttura

La struttura tipica della cella DSC, visibile in figura 3.2, è composta da una serie di strati sovrapposti: substrato trasparente che può essere vetro oppure un polimero, film nanoporoso spesso $10\mu\text{m}$ di nanoparticelle interconnesse di TiO_2 di circa 20nm di diametro, uno strato monomolecolare di DYE, una soluzione elettrolitica e un ossido conduttivo trasparente depositato direttamente sul substrato (tipicamente ITO).

3.1.1 Substrato

Sono i due substrati il punto di partenza della cella DSC. Questi conferiscono le proprietà strutturali alla cella e in parte anche quelle ottiche. Sono normalmente di vetro o di materiale polimerico se si vuole rendere la cella flessibile. È importante che almeno uno dei due substrati sia trasparente per far sì che la radiazione solare possa passare e raggiungere il materiale fotosensibile.

Su entrambi i substrati vengono successivamente depositati due sottili strati di materiale trasparente conduttivo indicato con il termine generico TCO: Transparent Conducting Oxide, formando così i due elettrodi chiamati catodo e anodo. Il materiale più usato per le sue buone qualità ottiche ed elettriche è l'ITO: Indium Tin Oxide (Ossido di indio drogato con stagno). È trasparente alla luce e incolore se preso in forma di sottile pellicola, mentre se preso in grandi quantità è di un colore giallastro tendente al verde. Presenta un'alta trasmittanza ottica in quanto è un semiconduttore con energy-gap di 3.75eV . L'assorbimento avviene solo nella zona ultravioletta dello spettro. Questo lo porta ad essere utilizzato in molte applicazioni dove si fa uso di elettrodi trasparenti, come nel caso di display LCD, touch-screen e celle solari a film sottile. In realtà l'ITO non è un ottimo conduttore ma presenta

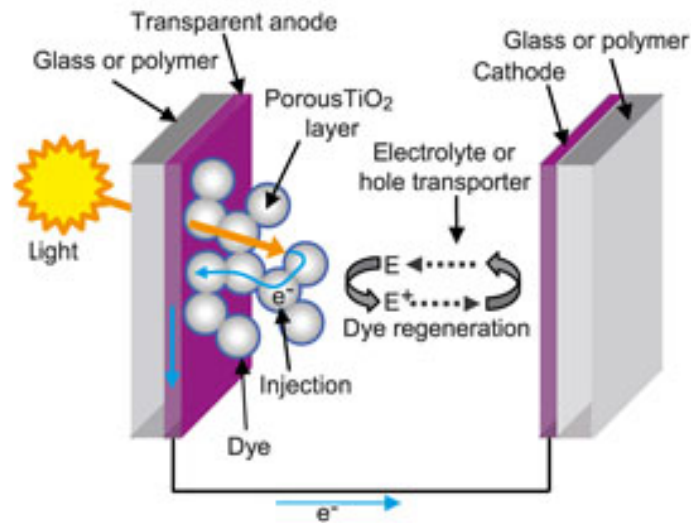


Figura 3.2: Struttura di una cella DSSC.

una resistenza relativamente alta che può andare a ridurre notevolmente l'efficienza della cella. Variando lo spessore dell'ossido si può regolare tale resistenza di contatto andando però a variarne anche la trasparenza (un'alta concentrazione di carica aumenta la conducibilità ma fa diminuire la trasparenza): il trade-off stà quindi nel cercare lo spessore ottimale che minimizzi entrambi i fattori di perdita di efficienza.

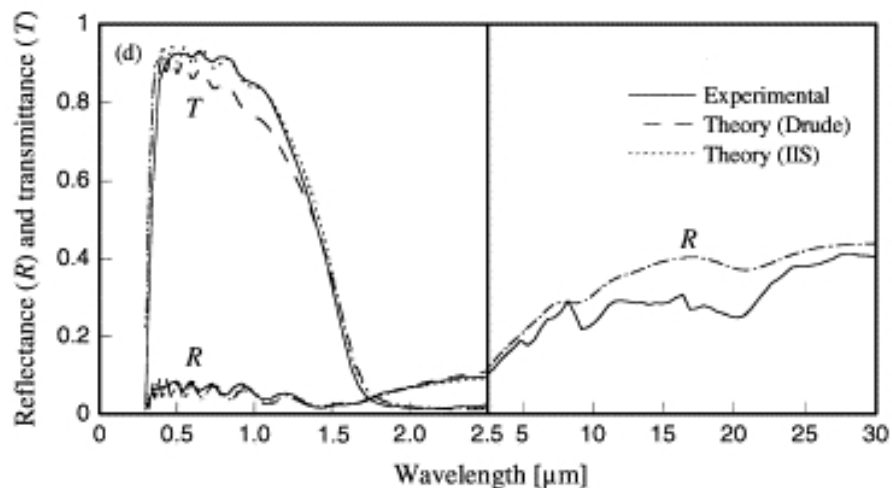


Figura 3.3: Reflettività e trasmittività tipica di un film di ITO. [18]

3.1.2 Semiconduttore

Sul TCO viene depositato e sinterizzato un materiale semiconduttore ad elevato energy-gap nanostrutturato con il compito di fare da supporto al materiale fotosensibile e di trasportare le cariche fotogenerate verso il contatto di catodo. Tra tutti i materiali che è possibile utilizzare (ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5), quello scelto per questo scopo è il biossido di titanio TiO_2

che ha un basso costo ed è reperibile facilmente sul mercato, è biocompatibile e atossico, è stabile e resistente alla corrosione, è infine trasparente (Energy-gap pari a circa 3eV, quindi assorbimento solo della luce ultravioletta) ad una buona porzione di radiazione visibile. Il biossido di titanio è presente in natura principalmente in due forme: anatasio e rutilio. Il primo ha una struttura cristallina piramidale ed è stabile a basse temperature; il secondo invece, che si forma preferenzialmente ad alte temperature, è aghiforme. Le più importanti applicazioni del biossido di titanio sono nell'ambito della fotocatalisi, delle celle fotovoltaiche, delle celle per produrre idrogeno, dei sensori per gas e dei dispositivi elettronici. [7]

Il TiO_2 è depositato in forma mesoporosa, dove i grani dell'ossido hanno dimensioni tipiche di poche decine di nanometri, e la deposizione avviene in modo tale che la porosità finale aumenti allontanandosi dall'elettrodo, come in figura 3.4. I grani più grandi ($200 - 300\mu m$) vengono sfruttati per retro diffondere la luce in modo da aumentare il cammino ottico all'interno dello strato attivo. Il fatto di avere una struttura nanoporosa fa sì che la superficie disponibile sulla quale verrà poi depositato il materiale fotosensibile sia maggiore rispetto ad una superficie completamente liscia, aumentando così il rendimento della cella e permettendo una migliore interazione tra la soluzione elettrolitica e il colorante: migliora il processo di neutralizzazione delle cariche positive del colorante (elevato Haze-factor).[36] Il fatto di poter aumentare la superficie fotosensibile, porta a diversi svantaggi: la mobilità delle cariche trasportate viene ridotta di molti ordini di grandezza rispetto a quella ottenibile con un unico cristallo e aumenta il tasso di ricombinazione diretta tra gli elettroni iniettati nell'ossido e il colorante ossidato.

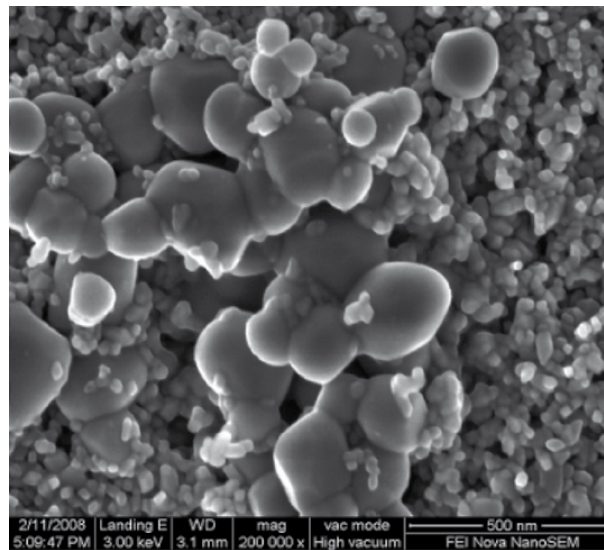


Figura 3.4: Immagine al microscopio elettronico del TiO_2 .

3.1.3 Colorante

La funzione del colorante è quella di assorbire i fotoni della radiazione solare eccitando un elettrone. L'elettrone eccitato viene iniettato direttamente nella banda di conduzione del TiO_2 mettendo in moto il processo di trasporto di carica. Per fare ciò si vuole che il livello energetico dello stato eccitato del DYE sia allineato con il limite inferiore della banda di conduzione del TiO_2 in modo tale da minimizzare le perdite energetiche durante il trasferi-

mento dell'elettrone.

Essendo la sua funzione quella di assorbire la radiazione incidente, le sue caratteristiche, e in particolare la frazione di spettro solare assorbito, andranno ad influenzare il rendimento della cella: idealmente si vorrebbe poter assorbire tutto lo spettro solare fino a lunghezze d'onda di circa 900nm. Inoltre il DYE deve possedere dei gruppi chimici che gli permettano di ancorarsi saldamente alla superficie del TiO_2 e deve poter sostenere almeno 10^8 cicli redox, corrispondenti a circa 20 anni di esposizione solare.

In natura si trovano diversi pigmenti che presentano le caratteristiche volute. In origine le antocianine: sono tra i coloranti naturali più sperimentati e si trovano in molti frutti e vegetali che presentano il colore caratteristico rosso, blu o viola (si trovano in melanzane, more, mirtilli). Per poter aumentare la stabilità termica ed elettrica si deve però passare a coloranti metallo-organici, come quelli basati su complessi polipiridinici di rutenio con gruppi carbossilici che consentono un facile ancoraggio al TiO_2 . [39] Vengono utilizzati principalmente per la loro elevata stabilità e per il loro ampio spettro di assorbimento. L'assorbimento di un fotone in sistemi di questo tipo comporta il passaggio di un elettrone localizzato principalmente sull'atomo di rutenio ad un orbitale molecolare del legante carbossil-bipiridinico. La scelta giusta del legante può quindi produrre i livelli di energia e le proprietà redox desiderate. [37] Tra i principali DYE sintetizzati in laboratorio che presentano le prestazioni migliori, si trovano: l'N3, l'N749 o Black Dye e il C101 Dye, nei quali è stata ottimizzata l'iniezione degli elettroni grazie alla presenza dei gruppi carbossilici.

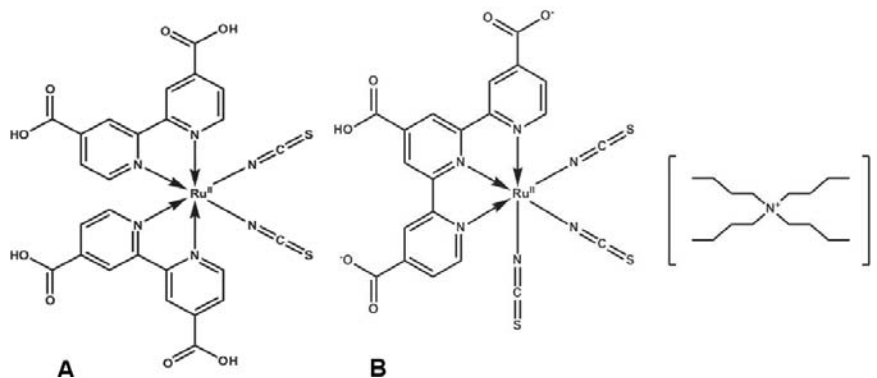


Figura 3.5: A) molecola di N3. B) molecola di Black-Dye.

L'N3, il più comune e meno costoso tra questi, presenta due picchi di assorbimento a 518nm e a 380nm. Una volta eccitato, si diseccita emettendo a 750nm con un tempo di vita medio di 60ns. Il processo di diseccitazione è però inibito da un più veloce processo di iniezione di elettroni nella banda di conduzione del TiO_2 della durata di circa 100fs.

Il cosiddetto black dye presenta un aumento della banda dello spettro di assorbimento ed è utilizzato nei campi in cui si vogliono variare le caratteristiche estetiche.

Il più costoso C101 presenta un alchile funzionalizzato tiofenile che migliora ulteriormente l'assorbimento ottico della cella. La natura idrofoba inoltre impedisce l'impilabilità e il comportamento agglomerante del colorante, aumentando complessivamente le prestazioni del dispositivo. Viene utilizzato quando si vogliono limitare le degradazioni della cella sia sotto stress termico che sotto stress ottico.

Oltre ai sistemi metallo-organici, la ricerca si è spostata nello sviluppo di sensibilizzatori a colorante completamente organico che mostrano alcuni vantaggi: sintesi e processi di purificazione semplici, ampia ingegnerizzazione e costo inferiore rispetto ai composti a base di rutenio. La possibilità di agire sulle proprietà delle molecole di colorante permette di controllare alcuni parametri nella fase di progettazione delle celle, come per esempio la scelta del colore che è di fondamentale importanza nell'ambito del Building-Integrated Photovoltaics. Molti sono stati anche gli studi sui composti derivanti da modificazioni della clorofilla. Proprio grazie a questo pigmento in natura le piante possono assorbire la radiazione solare nella fotosintesi clorofilliana. Le proprietà spettroscopiche di queste sostanze possono essere modulate facilmente modificando strutturalmente la molecola.

Per confrontare i vari tipi di coloranti si usa l'IPCE (Incident Photon to electron Conversion Efficiency) che è dato dal rapporto tra la corrente fotogenerata dalla cella e il flusso luminoso di luce monocromatica incidente sulla stessa. Andando a spazzolare in tutto lo spettro di interesse è possibile costruire un grafico che mette in relazione l'efficienza di conversione con la lunghezza d'onda. Come mostrato in figura 3.6, sia il colorante N3 che il black-dye mostrano un alto valore di IPCE in tutto lo spettro del visibile, mentre il TiO_2 , essendo un ossido ad ampio gap, mostra efficienze elevate di conversione solo nella zona UV dello spettro.

Le ricerche sono ora concentrate nello sviluppo di un colorante che presenti IPCE con valori più alti nella zona dell'infrarosso, quasi il 50% della radiazione solare, ricercando materiali che si avvicinino come prestazioni ottiche a quelle del GaAs. Un'altra strategia è quella di combinare differenti coloranti ciascuno dei quali particolarmente efficace in una determinata porzione di spettro. Il mix ha dato ottimi risultati in quanto le proprietà ottiche complessive hanno mostrato un carattere additivo senza dare luogo ad effetti di natura distruttiva.

Un materiale di ultima generazione utilizzato proprio per la grande capacità di assorbire la luce è la perovskite. Essa fa sì che le cariche generate dalla luce catturata dal pannello permangano per un tempo maggiore nel pannello stesso e dunque si abbia un maggiore accumulo di energia. Tra i punti deboli del materiale vi è la presenza di piccole quantità di piombo, materiale notoriamente tossico. Serviranno ulteriori ricerche per capire se è possibile sostituire tale materiale con un elemento non tossico.

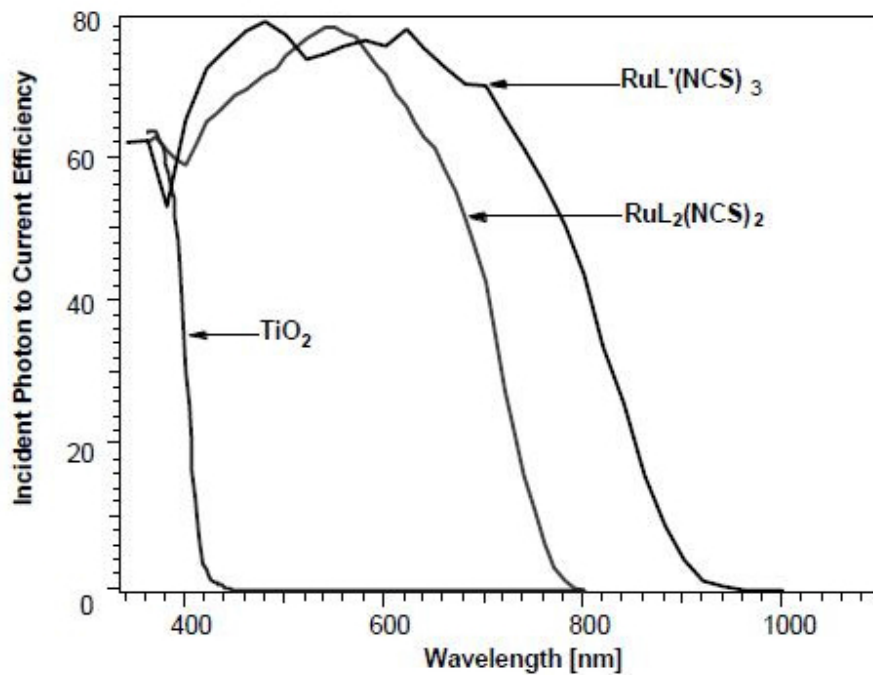
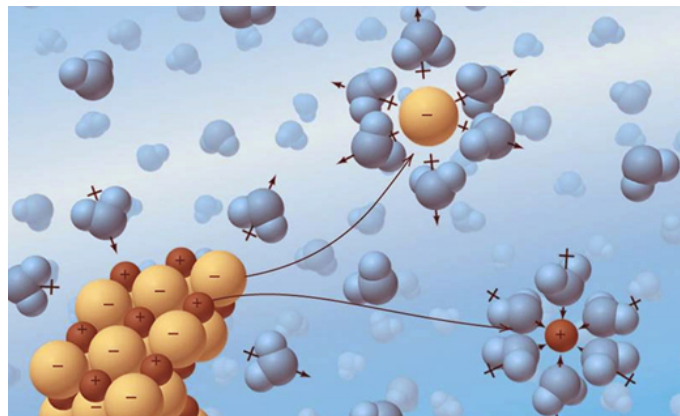


Figura 3.6: IPCE per TiO_2 , N3 e Black-Dye.

3.1.4 Elettrolita



L'elettrolita, componente fondamentale della DSC, ha il compito di richiudere il circuito tra anodo e catodo all'interno della cella restituendo gli elettroni al colorante ossidato. Ne esistono principalmente tre tipi che si diversificano in base alla loro consistenza: liquidi, solidi e in forma di gel. La scelta per massimizzare l'efficienza e quindi le prestazioni della cella, è stata fatta sugli elettroliti liquidi. Sono costituiti da un solvente, una coppia redox e un additivo che riduce la dark-current (dovuta alla ricombinazione degli elettroni presenti nel semiconduttore con gli ioni presenti nell'elettrolita [35]). I liquidi ionici, come dice il nome, sono liquidi composti solamente da ioni in cui le interazioni tra catione e anione sono deboli a causa dell'elevato ingombro sferico dei cationi e dell'elevata delocalizzazione della carica sugli anioni. Dalla nascita dei dispositivi fino ad oggi le soluzioni elettrolitiche sono state

principalmente ottenute sciogliendo sali di iodio in un opportuno solvente. Un'importante lavoro lo svolgono anche i cationi dei sali utilizzati: l'efficienza aumenta utilizzando cationi piccoli ed è massima con lo ioduro di litio. [16] Nelle celle di ultima generazione, ci si è indirizzati sulla coppia redox ioduro (I^-) triioduro (I_3^-). Questa comporta però anche alcuni svantaggi: lo ione I_3^- assorbe una parte consistente della luce visibile se utilizzato a concentrazioni elevate, il potenziale redox della coppia limita la tensione di circuito aperto in quanto presenta un non perfetto accoppiamento tra il suo potenziale redox e quello dei coloranti sopra menzionati e infine l'aggressività verso la gran parte dei metalli rende difficile l'inserimento di griglie metalliche per la raccolta delle cariche che andrebbero a ridurre l'elevata resistenza del TCO. L'utilizzo di elettroliti in forma liquida concentra l'attenzione del progettista sullo spessore dell'elettrolita steso: lo spostamento della carica all'interno dell'elettrolita avviene con un processo relativamente lento chiamato diffusione. E' importante quindi poter minimizzare lo spessore dell'elettrolita. Si ricorda però che questo è immerso in tutta la cella e in particolare nella struttura nanoporosa del TiO_2 , che non presenta una forma omogenea. Un problema non trascurabile è la possibilità di evaporazione del liquido, che comporta dei problemi di sigillatura delle celle. Un'alternativa, che risolve il problema, è l'utilizzo di elettroliti in forma solida o in gel. Questi presentano efficienze nettamente inferiori in quanto hanno tutti i difetti che si riscontrano nei solidi cristallini e amorfi. [21] Di natura più recente sono gli elettroliti organici che riducono sia l'assorbimento luminoso che l'azione corrosiva verso la maggior parte dei metalli. Presentano però efficienze più basse rispetto agli elettroliti tradizionali.

3.1.5 Catalizzatore

Il catalizzatore viene depositato in modo da avere una superficie il più possibile porosa sull'elettrodo di anodo della cella. Non è indispensabile per il suo funzionamento ma, accelerando il processo di riduzione degli ioni triioduro, aumenta l'efficienza complessiva della cella. Tra i materiali più utilizzati citiamo: la grafite, che è il più semplice catalizzatore utilizzato nelle celle solari DSC ma presenta una grossa difficoltà in fase di deposizione; il PEDOT, un polimero conduttivo la cui solubilità permette una deposizione omogenea più semplice rispetto alla grafite; PEDOT+grafite che combina i benefici precedentemente descritti; il platino che, a discapito di un costo elevato, garantisce dei sostenuti aumenti di efficienza della cella; infine i PEDOT+nanotubi CNT, sistema che sfrutta l'ottima capacità conduttiva dei nanotubi in carbonio. Aumentando la richiesta di dispositivi flessibili, la ricerca si è stabilizzata sull'uso del catalizzatore al platino, anche se i migliori risultati erano stati ottenuti con l'uso congiunto di PEDOT+grafite. La deposizione può essere ottenuta con metodi elettrochimici, sputtering, pirolitici, spin coating o di deposizione da fase di vapore.

3.1.6 Costruzione delle celle DSSC

Il processo di fabbricazione delle celle usate in laboratorio, inizia con la deposizione del film semitrasparente di TiO_2 al di sopra del vetro conduttivo usando una tecnica serigrafica. Dopo 15 minuti in cui si fa essiccare il tutto a $80^\circ C$, viene depositato un nuovo strato di TiO_2 per migliorare le performance della cella. A questo punto il TiO_2 viene sinterizzato a $480^\circ C$ per 30min, ottenendo un film di $18\mu m$ di spessore misurato con il profilometro Dektak

150. Il film viene ora immerso nella soluzione contenente il colorante fino alla saturazione del TiO_2 .

A questo punto il primo elettrodo è pronto e viene sigillato insieme al contro elettrodo formato dal vetro conduttivo rivestito di platino. Per la sigillatura viene usata una guarnizione termoplastica che viene fusa tra i due vetrini. Viene poi praticato un piccolo foro per permettere l'iniezione dell'elettrolita liquido usando la tecnica di riempimento a vuoto.

3.2 Principi di funzionamento

I principi di funzionamento di una cella DSC sono schematizzati in figura 3.7. Grazie alla radiazione solare incidente, le molecole di colorante che la assorbono si eccitano ed un elettrone si porta da uno stato a bassa energia (in particolare uno stato facente parte della banda HOMO) ad uno stato a più alta energia (uno stato della banda LUMO) in base all'energia del fotone assorbito $h\nu$. Tale processo viene denominato fotoeccitazione (1). Successivamente possono avvenire vari processi:

- l'elettrone appena generato lascia la molecola di colorante e, favorito dai livelli energetici tra colorante e semiconduttore, viene iniettato nella banda di conduzione del semiconduttore e da qui poi viene condotto nel circuito esterno (2)(5).
- l'elettrone può ritornare a legarsi con il colorante ossidato senza raggiungere l'elettrodo, processo però poco probabile (a).
- l'elettrone, dopo aver raggiunto il TiO_2 , può ricombinarsi con la molecola del colorante ossidata, processo di ricombinazione (b) oppure con l'elettrolita che a sua volta si riduce, andando ad incrementare la Dark Current(c).

Nel caso l'elettrone riesca a raggiungere l'anodo, passando per diffusione nel TiO_2 , raggiunge anche direttamente il TCO dell'elettrodo e successivamente il circuito esterno. Raggiunto il contro-elettrodo, l'elettrone viene restituito alla cella grazie alla reazione che coinvolge TCO/Pt/elettrolita (4). La carica quindi arriva nuovamente al colorante per diffusione e solo a questo punto si ricombina per ossidazione dell'elettrolita con il colorante ossidato (3).

Come possiamo notare l'elettrolita ha il compito fondamentale di fornire la carica al colorante ossidato prima che questo modifichi in modo permanente la sua struttura e non sia più in grado di ricevere altri elettroni in quella precisa molecola.

Supponendo di avere come ioni disciolti nell'elettrolita la coppia I^-/I_3^- , è possibile scrivere le seguenti reazioni:

- $S + h\nu \rightarrow S^*$ (1)
- $S^* \rightarrow S^+ + e^-(TiO_2)$ (2)
- $e^-(TiO_2) \rightarrow e^-(TCO)$ (5)
- $2S^+ + 3I^- \rightarrow 2S + I_3^-$ (3)

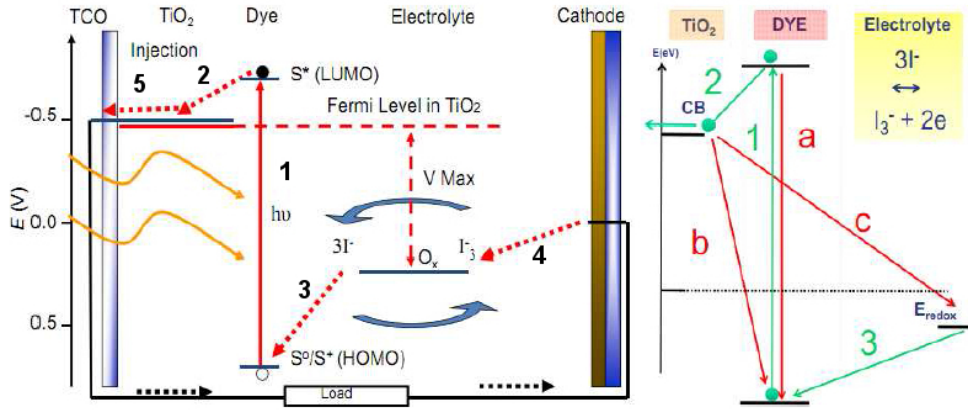
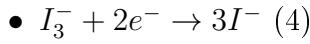


Figura 3.7: Livelli energetici DSC e principio di funzionamento.



Le due reazioni complessive che caratterizzano la cella sono quindi:



Tutto ciò garantisce, salvo degradazioni chimiche della struttura della cella, una completa reversibilità della reazione.

Fotoassorbimento Come è già stato detto, il compito di assorbire i fotoni è dato al colorante. In particolare, nel caso di coloranti metallo-organici, la transizione energetica avviene tra il metallo ed il legante organico. Processo denominato MLCT. [29] L'assorbimento del fotone porta l'elettrone ad eccitarsi dall'orbitale HOMO, localizzato sul metallo centrale, all'orbitale LUMO, localizzato sui leganti. E' proprio il livello libero a minore energia collocato sui gruppi carbossilici a far sì che gli elettroni possano essere facilmente iniettati nella banda di valenza del semiconduttore: la vicinanza tra il gruppo COOH e la superficie del TiO_2 fa sì che i livelli energetici di LUMO e della banda di conduzione del semiconduttore siano sovrapposti.

Separazione della carica Il trasferimento di elettroni dal colorante al TiO_2 dipende principalmente da due fattori: dal matching tra il colorante e il semiconduttore e dal ΔV di energia tra il LUMO del colorante e la banda di conduzione del TiO_2 . In particolare è possibile scrivere il coefficiente di velocità di iniezione dei portatori come

$$k_{inj} = \left(\frac{4\pi^2}{h} \right) |\Delta V^2| \rho(E) \quad (3.3)$$

dove $\rho(E)$ è la densità degli stati nella banda di conduzione. Le alte efficienze di iniezione della cella DSC sono favorite dall'alta velocità di trasferimento dei portatori.

Il tempo di iniezione risulta così dell'ordine dei femtosecondi, cioè una velocità più elevata del rilassamento dallo stato eccitato allo stato fondamentale. [26] Vi sono poi altri fattori di minore entità che possono contribuire alla separazione, come per esempio la presenza di una differenza di potenziale di 0.3V derivante dalla carica negativa formatasi sul colorante dopo l'assorbimento del fotone (stato di Helmholtz). [12]

Ricombinazione Perchè la cella funzioni con una buona efficienza, il processo di ricombinazione della carica tra gli elettroni iniettati nel semiconduttore e il colorante ossidato, deve essere molto più lento rispetto all'iniezione della carica stessa e la rigenerazione del colorante ossidato. E' stato dimostrato che il tempo di ricombinazione tra gli elettroni del TiO_2 e il colorante è nell'ordine dai microsecondi ai millisecondi, quindi è un processo molto più lento dell'iniezione della carica. [25] La relativamente grande variazione dell'ordine temporale è imputata principalmente alla non uniformità del film di TiO_2 .

Dark-current La reazione $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$, già vista in precedenza, è una delle reazioni fondamentali per il funzionamento della cella. Questa reazione coinvolge gli elettroni presenti nel TiO_2 , sia quelli appena iniettati sia quelli che navigano verso l'elettrodo, e da luogo ad una corrente di senso opposto rispetto alla corrente generata dalla cella. Per questo viene chiamata dark-current. E' possibile definire la dark-current come

$$I_0 = qn_0k_{et}[I_3^-] \quad (3.4)$$

dove n_0 è la densità degli elettroni nella banda di conduzione del semiconduttore al buio, k_{et} è il coefficiente di velocità della ricombinazione e $[I_3^-]$ è la concentrazione degli I_3^- nella soluzione elettrolitica. [3]

Questa corrente di perdita avviene principalmente all'interfaccia TiO_2 /elettrolita quando il colorante non è ben stato assorbito dal semiconduttore. Per ridurla è necessario utilizzare un derivato della piridina come il TBP che si dispone all'interfaccia semiconduttore/elettrolita e impedisce così la ricombinazione elettronica, aumentando la tensione di circuito aperto della cella. Anche questa reazione avviene molto lentamente, in quanto si parla di tempistiche dell'ordine dai 0.1 alle decine di secondi. [40]

Conduzione nel TiO_2 Il meccanismo di trasporto nel TiO_2 degli elettroni si basa principalmente sul fenomeno di hopping, in quanto non vi è la formazione di un campo elettrico che guida le particelle verso l'elettrodo. Il meccanismo coinvolge i livelli energetici appena sotto la banda di conduzione del semiconduttore e dipende fortemente dal livello di fermi di quest'ultimo in condizioni di illuminazione. La conducibilità degli elettroni nel materiale aumenta infatti con l'aumentare degli elettroni iniettati e quindi con la radiazione incidente. [22]

Conduzione nell'elettrolita e rigenerazione del colorante ossidato Come già detto l'elettrolita è formato da una soluzione contenete gli ioni ioduro e triioduro. Questi si muovono per diffusione, molto lentamente, dal contro-elettrodo fino al colorante e viceversa, dove avvengono le reazioni di ossidoriduzione. Il colorante ossidato, come conseguenza della perdita dell'elettrone dopo la sua fotogenerazione, è rigenerato dallo ione ioduro che reagisce ossidandosi in uno ione triioduro. All'anodo quest'ultimo reagisce nuovamente riducendosi dopo aver acquisito l'elettrone dall'elettrodo. Se non

vi sono dei processi anomali all'interno della cella, l'elettrolita si mantiene inalterato per tutto il ciclo del dispositivo. La rigenerazione del colorante è un processo veloce che si stima duri circa 100ns. La velocità elevata è importante per ridurre la ricombinazione e favorire la separazione delle cariche sul colorante. [32]

3.2.1 Modello base e figure di merito

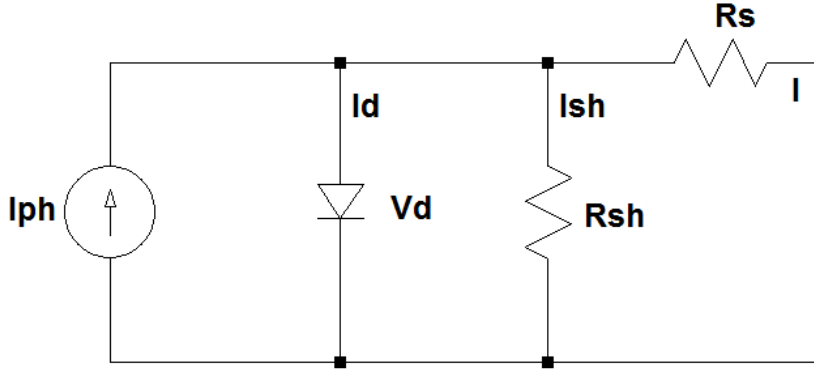


Figura 3.8: Modello circuitale equivalente.

In figura 3.8 è rappresentato il modello circuitale equivalente di una cella DSSC. Dal modello circuitale è possibile ricavare il modello matematico utile per caratterizzare e comprendere i processi che avvengono all'interno della cella. Un generatore di corrente rappresenta la fotocorrente generata e alcune resistenze rappresentano la non idealità del diodo organico presente nel modello. Il diodo tiene conto della corrente di deriva all'interno della cella quando la tensione ai suoi capi è maggiore di 0. La densità di corrente fotogenerata dalla cella solare sotto illuminazione sarà proporzionale alla densità di potenza ottica incidente dP_0 :

$$J_{ph} = \beta dP_0 \quad (3.5)$$

dove β è il coefficiente di proporzionalità ed è legato alla EQE calcolata come il rapporto tra la frazione di carica estratta e il numero di fotoni incidenti. Per tenere conto della corrente di ricombinazione interna della cella e del fatto che questa aumenta all'aumentare della tensione applicata, si inserisce in parallelo al generatore di corrente la resistenza R_{sh} . Il generatore ideale passa così a un generatore reale di corrente. La resistenza R_s , invece, tiene conto delle resistenze dei contatti e delle interconnessioni, provocando una dissipazione che riduce la potenza trasferita al carico.

Imponendo un carico agli elettrodi della cella, si forma una corrente chiamata dark-current di segno opposto rispetto alla corrente fotogenerata. La dark-current è descritta dalla seguente equazione:

$$I_{dark}(V) = I_0 \left(e^{\frac{qV}{nK_B T}} - 1 \right) \quad (3.6)$$

La totale corrente quindi che viene erogata dalla cella sarà data da:

$$I(V) = I_{cc} - I_{dark}(V) - I_{R_{sh}} = I_{cc} - I_0 \left(e^{\frac{q(V+R_{sh}I(V))}{nKB^T}} - 1 \right) - \frac{V + R_{sh}I(V)}{R_{sh}} \quad (3.7)$$

dove I_{cc} è la corrente di cortocircuito. Nel caso di una cella ideale, dove non si tengono conto delle resistenze parassite, coincide con la I_{ph} . I_0 è la corrente di saturazione in polarizzazione inversa, n è il fattore di idealità del diodo ($1 < n < 2$), T è la temperatura espressa in gradi Kelvin e V è la tensione di uscita della cella. In figura 3.9 è rappresentata la dipendenza della caratteristica IV dalle resistenze.

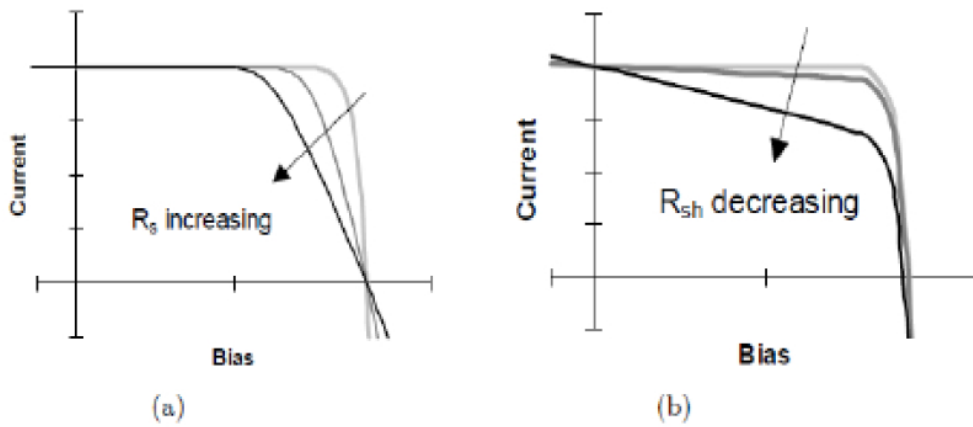


Figura 3.9: Effetto delle resistenze sulla caratteristica IV: a) resistenza serie, b) resistenza parallelo.

Corrente di corto circuito Un parametro fondamentale delle celle fotovoltaiche è la corrente di corto circuito che sarà chiamata I_{cc} o I_{sc} . Come già visto, nel caso ideale, è equivalente alla corrente fotogenerata I_{ph} . Nel caso però del modello in esame la corrente di cortocircuito, supponendo il diodo spento e la R_s abbastanza piccola, è data da:

$$J_{sc} = \frac{R_{sh}}{R_{sh} + R_s} J_{ph} < J_{ph} \quad (3.8)$$

Tensione di circuito aperto La tensione di circuito aperto V_{OC} , come dice il nome, è la tensione misurata ai capi della cella in assenza di carico in uscita. In queste condizioni la corrente sul generatore passa per il diodo e per la resistenza parallelo, ottenendo:

$$J_{ph} - k(V_{OC} - V_{ON})^n - \frac{V_{OC}}{R_{sh}} = 0 \quad (3.9)$$

dove V_{ON} è la tensione di accensione del diodo e k è data dal rapporto tra I_0 e V_0 , parametri della cella. La tensione V_{OC} è anche legata ai parametri interni della cella. In particolare usando la corrente fotogenerata è possibile scrivere la seguente relazione:

$$V_{OC} = \frac{K_B T}{q} \ln(I_{ph}/I_0 + 1) = \frac{K_B T}{q} \ln\left(\frac{\eta P_0}{n_0 k_{et}[I_3^-]} + 1\right) \quad (3.10)$$

dove n_0 è la densità di elettroni sulla banda di conduzione del semiconduttore non illuminato, η è l'efficienza di fotogenerazione e k_{et} è la velocità di ricombinazione. La seconda relazione è ricavata sapendo che $I_{ph} = q\eta P_0$ e $I_0 = qn_0 k_{et}[I_3^-]$. Essendo $q\eta P_0 \gg qn_0 k_{et}[I_3^-]$ allora la formula 3.10 può essere semplificata, ottenendo:

$$V_{OC} = \frac{K_B T}{q} \ln\left(\frac{\eta P_0}{n_0 k_{et}[I_3^-]}\right) \quad (3.11)$$

Caratteristica IV La caratteristica fondamentale per descrivere una cella fotovoltaica è la caratteristica Corrente-Tensione (I-V). In condizione di illuminazione, e quindi di fotogenerazione, partendo dal valore di $J_{SC} = I_{SC}/A$, dove A è l'area della cella, si trova la curva IV variando V fino al valore di $J = 0$ o corrispondentemente $V = V_{OC}$. Il grafico risultante è quello di figura 3.10.

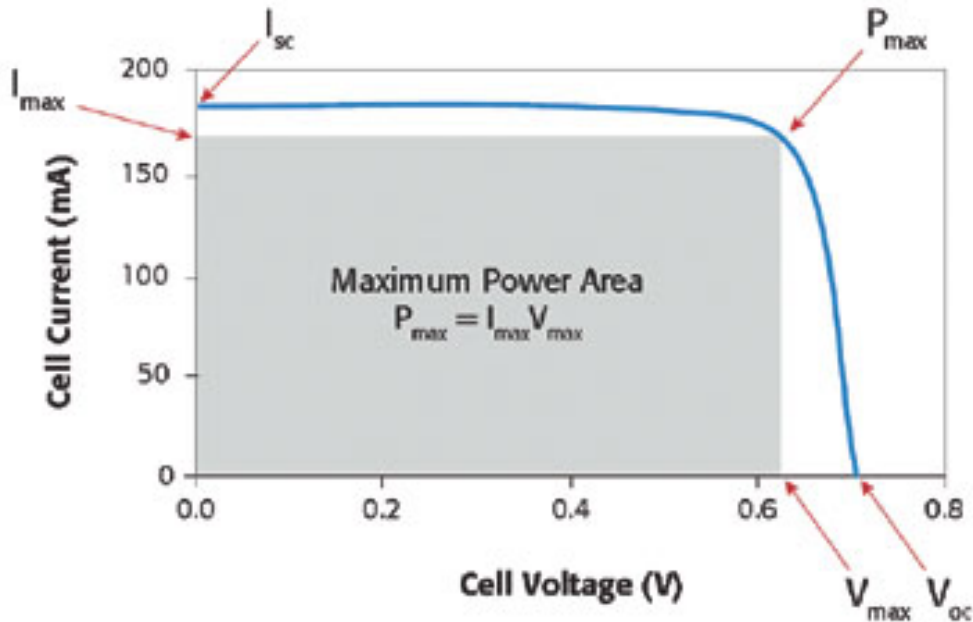


Figura 3.10: Esempio di caratteristica IV.

Si noti che oltre ai valori di V_{OCs} e di J_{SC} , sono stati indicati i valori di $V_{MAX} = V_M$ e $I_{MAX} = I_M$, che identificano i lati del rettangolo con area grigia nello stesso grafico.

Questi valori corrispondono alla corrente e alla tensione del punto operativo di massima potenza. In particolare chiamando $P_{OUT} = V_{OUT}J_{OUT}$ la potenza erogata dalla cella, viene definito il punto di massima potenza $P_{MAX} = P_M$ quello descritto dalla seguente relazione:

$$\frac{dP_{OUT}}{dV_{OUT}}(V_M) = 0 \Rightarrow P_M = V_M J_M \quad (3.12)$$

La caratteristica IV è interessante poterla effettuare anche al buio. In questo caso il risultato sarà molto simile alla caratteristica IV di un diodo. Il circuito equivalente base al buio sarà infatti lo stesso di figura 3.8 in cui $J_{ph} = 0$.

FF: Fill Factor Viene definito Fill Factor (FF) o Fattore di Quadratura il rapporto tra la massima potenza erogabile dalla cella e il prodotto tra la corrente di corto circuito e la tensione di circuito aperto:

$$FF = \frac{V_M J_M}{V_{OC} J_{SC}} \quad (3.13)$$

Se le resistenze della cella nel circuito equivalente, che rappresentano la non idealità della cella stessa, non fossero presenti, si avrebbe una cella ideale. La caratteristica IV di una cella ideale è rappresentata da un rettangolo con lati pari a V_{OC} e J_{SC} . Ricordando che la densità potenza è definita come il prodotto tra la densità di corrente prodotta dalla cella e la tensione ai suoi capi, $V_{OC} J_{SC}$ rappresenta la massima potenza erogata da una cella ideale. Il FF è quindi un indice di idealità della cella che misura la quadratura della caratteristica IV.

Mettendo in relazione potenza massima erogabile da una cella reale e FF si ottiene:

$$P_M = V_{OC} J_{SC} \cdot FF \quad (3.14)$$

Efficienza Le tre figure di merito che identificano l'efficienza della cella sono:

- EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA (EQE): definito come il rapporto tra il numero di coppie elettrone-lacuna estratte ed il numero di fotoni incidenti.
- EFFICIENZA QUANTICA INTERNA (IQE): definita come il rapporto tra il numero di coppie elettrone-lacuna estratte ed il numero di fotoni assorbiti al colorante.
- EFFICIENZA ELETTRICA: definita come il rapporto tra la potenza massima erogabile della cella e la potenza della radiazione incidente.

Quella di maggiore interesse nella trattazione successiva è l'efficienza elettrica:

$$\eta = \frac{P_M}{P_0} = \frac{V_{OC} J_{SC} FF}{P_0} \quad (3.15)$$

Per standardizzare a livello internazionale la misura di efficienza, sono state stabilite le condizioni standard di illuminazione: potenza incidente pari a $100\text{mW}/\text{cm}^2$, spettro AM1.5 già visto in precedenza e temperatura di misurazione pari a 25°C .

3.2.2 Modello equivalente e Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica

Come per i circuiti elettronici, anche un sistema elettrochimico esercita degli ostacoli al passaggio della corrente, come:

- La resistenza al trasporto della carica in soluzione.
- Il problema della diffusione della specie che deve reagire.
- La reattanza capacitiva del doppio strato all'interfase tra elettrodo e soluzione.
- La sovratensione per il trasferimento elettronico tra molecola ed elettrodo.

Tutti questi processi possono essere modellizzati come un elemento o combinazione di elementi di un circuito elettrico, analizzabili conoscendo l'impedenza del sistema elettrochimico. Il problema principale è discriminare i contributi misurando l'impedenza globale del sistema e individuare un modello di circuito che corrisponda il più fedelmente possibile al sistema elettrochimico.

Tra le varie tecniche disponibili per lo studio dei fenomeni che avvengono in una cella elettrochimica (Spettroscopia Auger: AES, Spettroscopia elettronica per l'analisi chimica: ESCA, Spettroscopia a fluorescenza X: XFS) quella che negli ultimi anni ha assunto un'importanza notevole è la Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS), grazie alle notevoli capacità di evidenziare e separare i vari processi elettrochimici che avvengono nelle celle. [28]

La EIS è un metodo di misura a regime permanente della risposta della cella quando viene applicata una tensione sinusoidale a frequenza variabile. Un importante vantaggio della misura EIS, rispetto alle altre tecniche che usano rampe o gradini di potenziale, è la possibilità di usare un segnale sinusoidale in tensione di piccola ampiezza. Questo approccio porta due fondamentali vantaggi:

- L'esperimento permette di mantenere il sistema in condizioni stazionarie per lunghi periodi e quindi dà la possibilità di mediare le risposte su un tempo maggiore, garantendo così un maggiore grado di precisione.
- Avendo un sistema non lineare, applicando una tensione sinusoidale, la risposta del sistema non sarebbe più sinusoidale ma sarebbe data dalla sovrapposizione di segnali a frequenza multipla della frequenza fondamentale. Imponendo però un segnale alternato di bassa intensità sovrapposto al punto di polarizzazione desiderato, si può considerare la relazione tra tensione e corrente come lineare: imponendo un segnale in tensione a pulsazione ω ($v(t) = A\sin(\omega t + \varphi)$) si ottiene una corrente anch'essa a pulsazione ω ($i(t) = B\sin(\omega t + \psi)$). [1]

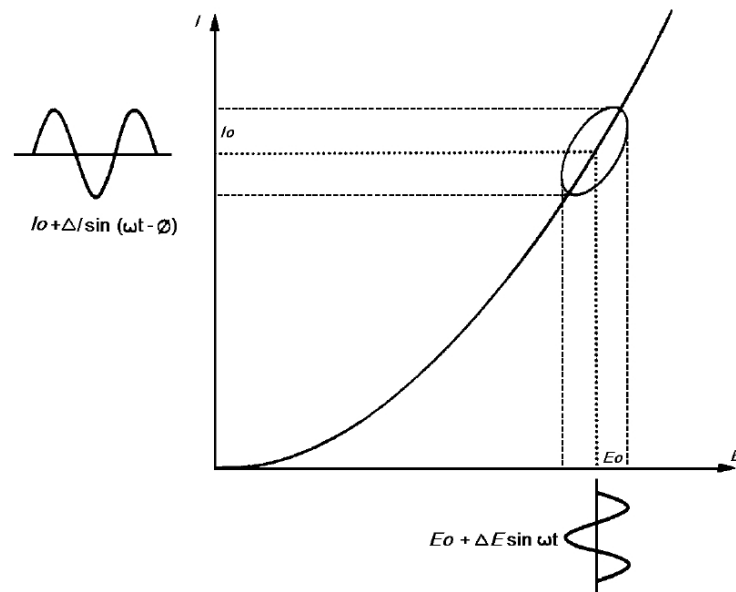


Figura 3.11: Imposizione di un piccolo segnale sovrapposto alla polarizzazione in una caratteristica IV generica.

Partendo dalla caratteristica IV, scegliendo in particolare un determinato punto di polarizzazione, vi si sovrappone un tensione AC ad una determinata frequenza con modulo opportunamente piccolo in modo tale da rispettare la condizione di linearità del sistema (normalmente entro i 10mV; più alto è il segnale e maggiore è la sensibilità). E' possibile ora misurare la corrente di risposta della cella che, nelle ipotesi di linearità, sarà anch'essa sinusoidale ma con ampiezza e fase diverse. Quello che si ottiene è quindi un'impedenza o in modo equivalente un'ammittenza. In altre parole la EIS rappresenta la pendenza della curva IV nel punto operativo designato: $R_{CELL} = dv(t)/di(t)$.

Spazzolando in un ampio range di frequenza, normalmente per le celle DSC si va dai centinaia di kHz alle decine di mHz, si determinano completamente le proprietà dinamiche del sistema lineare. Si noti che il tempo necessario per effettuare una misura di EIS aumenta al diminuire della frequenza minima di misura.

Tra le ipotesi semplificative utilizzate al fine di evitare complicazioni sull'analisi del sistema vi sono:

- Linearità del sistema.
- Stato stazionario del sistema.
- Finitezza: parti reali ed immaginarie dell'impedenza sono di valore finito.
- Non si devono verificare effetti di memoria
- Funzione di trasferimento univoca.

Le ipotesi di natura elettrochimica invece sono:

- Additività della corrente faraidica e di quella di caricamento dei doppi strati.
- Elettroneutralità della soluzione elettrolitica.
- Mancanza di fenomeni convettivi e di migrazione (nessun cambiamento nelle concentrazioni locali).
- Assenza di flussi in direzione laterale rispetto all'elettrodo.

Se il sistema può anche essere definito causale, cioè se qualunque cambiamento sul sistema è dovuto solo al segnale perturbante, allora basterà la conoscenza di una sola tra parte reale e parte immaginaria dell'impedenza per avere la completa descrizione del fenomeno studiato. Questa relazione, detta relazione di Kramers-Kronig, è utilizzata per verificare che le ipotesi semplificative siano realmente verificate.

Avendo per ogni frequenza di misura un valore di impedenza $Z(j\omega) = \alpha + j\beta = |Z| e^{j\phi}$, è possibile rappresentare le EIS in tre maniere diverse ma equivalenti:

1. Diagramma di Bode del modulo e della fase vs la frequenza (normalmente presa in scala logaritmica). Altri grafici simili possono essere utilizzati per rappresentare la parte reale e la parte immaginaria dell'impedenza in funzione della frequenza.
2. Diagramma completo 3D, in cui vi sono rappresentati sia la parte reale che la parte immaginaria dell'impedenza (solitamente presa con valore negativo in quanto si parla nei sistemi elettrochimici di capacità) in funzione della frequenza.
3. Diagramma di Nyquist: rappresentante la parte reale e la parte immaginaria dell'impedenza.

Le celle DSSC sono caratterizzate da un diagramma di Nyquist che tipicamente ha 3 semicerchi (vedi figura 3.12) che, in ordine crescente di frequenza, sono attribuiti alla diffusione dell'elettrolita, al trasferimento di elettroni all'interfaccia ossido-colorante-elettrolita e alla reazione redox che avviene all'interfaccia con il platino al contro elettrodo. [24] In tutti i diagrammi di Nyquist si preferisce plottare la parte immaginaria dell'impedenza invertita di segno.

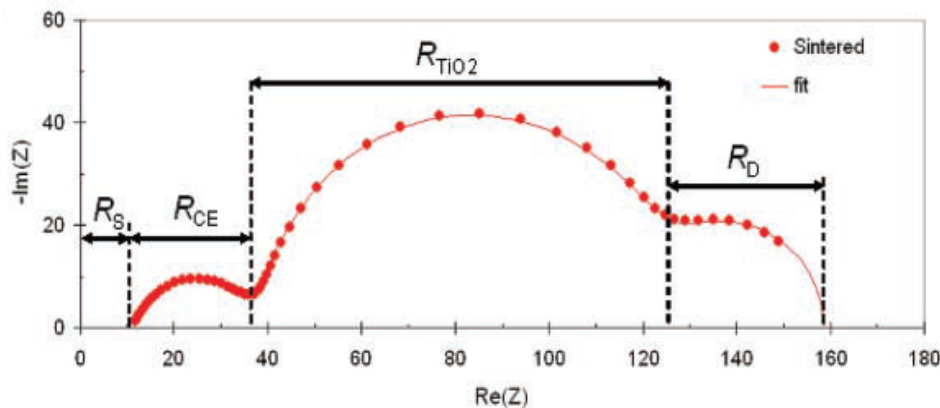


Figura 3.12: Esempio di Diagramma di Nyquist per una cella DSSC.

L'impedenza totale della DSC può essere descritta da un circuito equivalente che assegna determinati elementi ad ogni interfaccia. In particolare viene associata una resistenza per rappresentare un ostacolo al trasporto della carica e alla sua iniezione e una capacità per rappresentare l'accumulo della carica alle interfacce sopra menzionate. In figura 3.13 è rappresentato il modello DSC più utilizzato. [14]

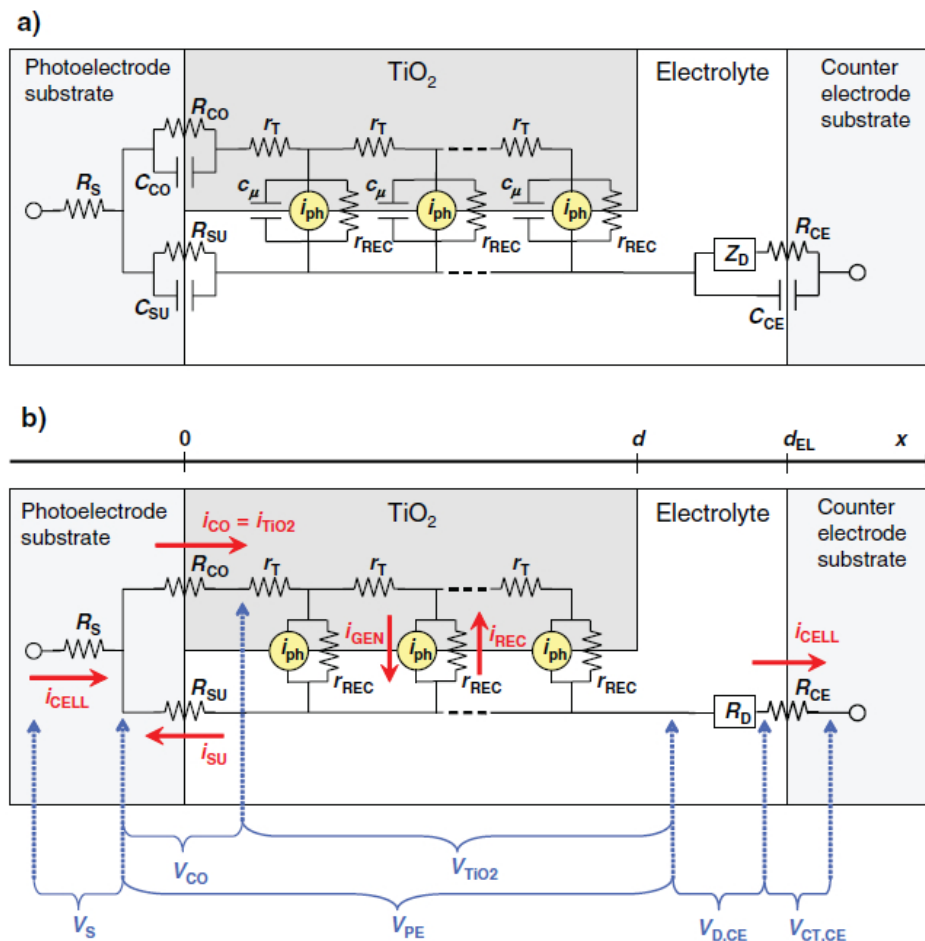


Figura 3.13: a) Modello equivalente della DSC. b) modello resistivo della DSC rappresentante tensioni e correnti interne.

I componenti del circuito rappresentano:

- r_T : resistenza al trasporto degli elettroni nel semiconduttore. $R_T = r_T d$, dove d è lo spessore del film.
- r_{REC} : resistenza di ricombinazione che considera i processi di trasferimento della carica tra TiO_2 /elettrolita/colorante. $R_{REC} = r_{REC} d^{-1}$.
- c_μ : capacità del semiconduttore. $C_\mu = c_\mu d$.
- R_{CO} e C_{CO} : resistenza e capacità dell'interfaccia tra elettrodo e semiconduttore (Non verrà poi più considerata).

- R_{SU} e C_{SU} : resistenza e capacità del doppio strato elettrico dell'interfaccia semiconduttore-elettrolita. (Non verrà poi più considerata).
- R_{CE} e C_{CE} : resistenza e capacità del doppio strato elettrico all'interfaccia contro-elettrodo-elettrolita.
- Z_D : impedenza di diffusione dell'elettrolita.
- R_S : resistenza serie della cella, che tiene conto delle resistenza del substrato, dell'elettrolita, dei contatti elettrici e del cablaggio esterno.

La fotogenerazione nel modello viene rappresentata dai generatori di corrente I_{ph} distribuiti lungo il substrato semiconduttore. [38] A pulsazione $\omega = 0$ la totale resistenza della cella, vista in figura 3.13b, risulta pari a:

$$R_{CELL} = R_S + R_{PE} + R_D + R_{CE} R_{PE} = \frac{R_{SU}(R_{CO}R_{TiO_2})}{R_{SU} + R_{CO} + R_{TiO_2}} \quad (3.16)$$

dove R_{PE} è la totale resistenza dell'elettrodo, incluso il substrato, e R_{TiO_2} è la totale resistenza dell'elettrodo, considerando sia il trasporto che il trasferimento all'interfaccia. Come è già stato detto, l'impedenza misurata dalla EIS è funzione del punto operativo (V_{CELL}, I_{CELL}). La caratteristica IV può essere espressa in funzione della resistenza totale della cella R_{CELL} che è somma di tutte le resistenza viste in precedenza:

$$V_{CELL}(i_{CELL}) = V_{OC} + \int_0^{i_{CELL}} R_{CELL}(i) di \quad (3.17)$$

$$i_{CELL} = i_{GEN} - i_{REC} - i - SU \quad (3.18)$$

La relazione tra resistenza e caratteristica IV della cella è molto simile a quella introdotta da Fabregat-Santiago [14], con la differenza che qui è stata usata la tensione di circuito aperto come punto di riferimento (come costante nota per l'integrazione). Questo è fondamentale per la modellizzazione che si andrà a fare in quanto si vuole dare la possibilità alla corrente di corto circuito della cella di essere dipendente dalla resistenza della cella invece che dalla fotocorrente generata. Inoltre usare la V_{OC} come polarizzazione è un modo standard per descrivere la caratteristica IV di una cella elettrochimica: V_{OC} rappresenta il potenziale della cella sotto la radiazione luminosa. Collegando la cella ad un carico la corrente comincerà a scorrere nella cella e provocherà una caduta di tensione, chiamata anche sovratensione, dovuta alle resistenze interne della cella stessa. Questo fa sì che la tensione di cella si sposti dal valore di circuito aperto e determina la forma della curva IV e quindi del FF. Si noti anche che la tensione su ogni resistenza collegata in serie nel circuito equivalente, non può essere misurata direttamente, mentre la corrente che scorre su di esse può essere misurata: coincide con la corrente misurata all'esterno della cella. Questo significa che esprimere la caratteristica IV rispetto a V_{OC} permette di valutare, sulla base dei dati di EIS, le cadute di tensione interne in funzione della densità di corrente misurata all'esterno. [19] Posizionandosi a V_{OC} inoltre fa sì che il contro-elettrodo sia mantenuto in equilibrio, non avendo una

corrente netta che gli scorre attraverso.

Oltre alle diverse polarizzazioni è possibile variare l'intensità luminosa. Per esempio è possibile effettuare misure di EIS sotto irradiazione e al buio. Nel caso di una misura con polarizzazione su V_{OC} e sotto irradiazione non vi è nessuna corrente netta che scorre nella cella. Tutti gli elettroni che vengono fotogenerati sono ricatturati dallo ione I_3^- prima di essere estratti dal circuito esterno, mentre lo ione I^- rigenera il colorante ossidato. Il risultato è un riscaldamento dovuto all'assorbimento dell'energia del fotone incidente. In compenso il contro elettrodo è mantenuto in equilibrio in quanto non vi è una netta corrente che fluisce nella cella.

Nella misura al buio, andando a polarizzare la cella, si forma invece una netta circolazione di corrente dipendente dalla tensione di bias applicata. Nei due casi il risultato è nettamente diverso, come si può vedere dalla figura 3.14: il semicerchio intermedio, che fa capo al substrato, è più piccolo con la misura sotto illuminazione rispetto alla misura al buio anche se la polarizzazione è la stessa. Questo è dovuto alla differenza locale di concentrazione di I_3^- : sotto irraggiamento il triioduro è formato grazie alla rigenerazione del colorante ossidato all'interfaccia semiconduttore/elettrolita, mentre al buio il triioduro è formato al contro-elettrodo e penetra per diffusione nel film mesoporoso del semiconduttore.

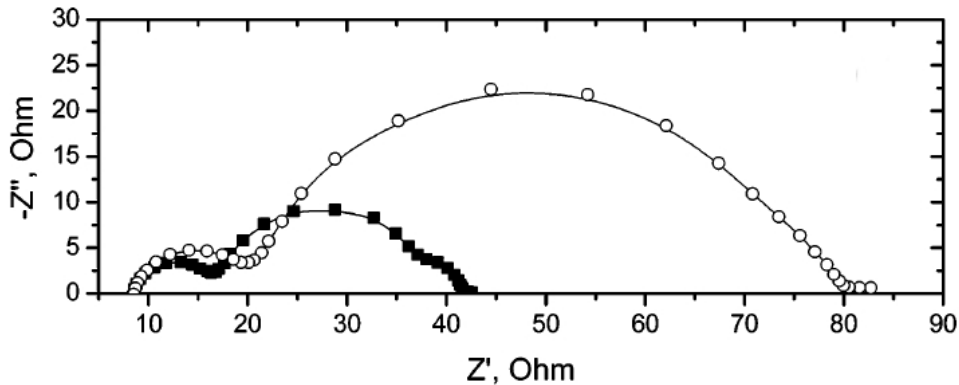


Figura 3.14: Diagramma di Nyquist della EIS sotto illuminazione in V_{OC} e al buio con la stessa polarizzazione.

Tra gli elementi che saranno utili per definire poi i componenti del modello equivalente si trova:

Elemento di Warburg E' utilizzato principalmente per descrivere i fenomeni diffusivi che si instaurano nella celle elettrochimiche nel momento in cui avviene una reazione redox. Ad alte frequenza l'impedenza è molto piccola, in corrispondenza del fatto che le specie si muovono molto poco. Viceversa, a bassa frequenza, l'impedenza assume valori significativi in quanto le specie possono diffondere con maggiore facilità. [33] L'impedenza risultante è la seguente:

$$Z(j\omega) = \sigma(\omega)^{-1/2}(1 - j)\tanh\left(\frac{\delta^2 j\omega^{1/2}}{D}\right) \quad (3.19)$$

dove δ è lo spessore dello strato diffusivo, D il valore medio del coefficiente di diffusione per le specie diffondenti e σ è il coefficiente di Warburg definito come:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_O \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \right) \quad (3.20)$$

dove D_O e D_R sono i coefficienti di diffusione delle specie ossidante e riducente, C_O e C_R sono le concentrazioni al bulk della specie ossidante e riducente, n è il numero di elettroni scambiati nella reazione e A l'area dell'elettrodo. A causa della dipendenza dalla radice della frequenza, l'elemento di Warburg non può essere rappresentato da semplici combinazioni di R e C ma costituisce un elemento distribuito che può essere solo approssimato dalla serie infinita di elementi semplici. Nelle operazioni di fitting dei dati sperimentali, ciò che può essere ricavato è il valore di σ e il valore del rapporto δ^2/D .

Elemento a fase costante (CPE) Sugli elettrodi solidi si osservano deviazioni dai comportamenti ideali a causa della rugosità microscopica e del lento assorbimento di ioni e altre molecole all'interfase. L'impedenza, come quella di Warburg, non può essere quindi rappresentata da una combinazione di elementi semplici, ma è descritta dalla seguente equazione:

$$Z_{CPE}(j\omega) = A^{-n}(j\omega)^{-n} \quad (3.21)$$

dove A è un fattore di proporzionalità ed n un parametro compreso tra 0 e 1. Questo elemento è solitamente applicato ai condensatori per modellizzare strati di separazione di carica.

Bounded Constant Phase Element (BCP) E' l'estensione del CPE per il caso della diffusione in uno spessore finito, ed è definito come:

$$Z_{BCP} = A^{-1}(j\omega)^{-n} \tanh(R_0 A (j\omega)^n) \quad (3.22)$$

dove per alte frequenze si riduce ad un semplice CPE, mentre a basse frequenze si riduce a R_0 .

Resistenza al trasferimento elettronico La resistenza di una soluzione di elettroliti è funzione degli ioni presenti, della loro natura, della temperatura e della geometria della cella secondo la seguente relazione:

$$R_{ET} = \frac{l}{kA} \quad (3.23)$$

dove k è la conducibilità, l è la distanza fra gli elettrodi e A è la loro area.

Resistenza di polarizzazione Per polarizzare un elettrodo, perchè assuma valori diversi dal suo potenziale di circuito aperto, deve circolare necessariamente una corrente. Questa incontrerà una resistenza chiamata resistenza di polarizzazione R_P .

Resistenza al trasferimento di carica La resistenza al trasferimento di carica si incontra quando si verifica una reazione elettrochimica all'elettrodo. Dall'equazione di Butler-Volmer si ricava:

$$R_{CT} = \frac{RT}{\eta F i_0} \quad (3.24)$$

dove η è il sovrapotenziale imposto dall'elettrodo ed i_0 è la corrente di scambio.

Linea di trasmissione del semiconduttore

La relazione tensione-corrente nel TiO_2 quando è illuminato calcolata a V_{OC} è molto simile alla relazione al buio quando al sistema viene dato un bias in modo da far lavorare la cella nello stesso punto operativo. Questo vale in particolare se la lunghezza di diffusione degli elettroni può essere comparata con lo spessore del film. Tuttavia, come già detto in precedenza, il modello può sovrastimare il coefficiente di diffusione. La correzione però è piccola se la lunghezza di diffusione è comparabile con la lunghezza del film (ipotesi valida nelle DSC studiate). [9]

Gli elettroni iniettati nel semiconduttore, come è già stato visto, possono diffondere fino all'elettrodo o possono ricombinarsi all'interfaccia con l'elettrolita. La raccolta degli elettroni iniettati dipende fortemente dalla loro lunghezza di diffusione che può essere calcolata come:

$$L_n = \sqrt{D_e \tau_{REC}} \quad (3.25)$$

dove D_e è il coefficiente di diffusione e τ_{REC} è il tempo di vita medio degli elettroni nel semiconduttore. In accordo con lo schema di figura 3.13, l'impedenza dovuta alla diffusione degli elettroni nel TiO_2 mesoporoso è data da:

$$Z_{TiO_2} = \sqrt{\frac{R_T R_{REC}}{1 + (j\omega/\omega_{REC})^{\beta_{CPE}}}} \cdot \coth \left((j\omega_{REC}/\omega_T)^{\beta_{CPE}/2} \sqrt{1 + (j\omega/\omega_{REC})^{\beta_{CPE}}} \right) \quad (3.26)$$

dove

$$\omega_{REC} = \frac{1}{(R_{REC} Q_{CPE})^{1/\beta_{CPE}}} \quad (3.27)$$

è la pulsazione caratteristica del processo di ricombinazione ed è pari a: $\omega_{REC} = 1/\tau_{REC}$, mentre

$$\omega_T = \frac{1}{(R_T Q_{CPE})^{1/\beta_{CPE}}} \quad (3.28)$$

è la pulsazione caratteristica del processo di diffusione degli elettroni ed è pari a: $\omega_T = 1/\tau_T = D_e/d^2$. d è lo spessore del film, mentre Q_{CPE} e β_{CPE} sono i parametri dell'elemento a fase costante visto in precedenza. β_{CPE} tipicamente viene mantenuto in un range tra 0.85 e 0.95. La capacità equivalente corrispondente all'elemento CPE può essere stimata come [4]:

$$C_\mu = Q_{CPE}^{1/\beta_{CPE}} R_{REC}^{1/\beta_{CPE}-1} \quad (3.29)$$

è possibile quindi anche definire una costante di tempo equivalente quando C_μ è connessa in parallelo alla resistenza di ricombinazione:

$$\tau_{RC} = R_{REC} C_\mu \quad (3.30)$$

Nel caso in cui l'arco del TiO_2 sia ben visibile nel diagramma di Nyquist della EIS, la R_T può non essere considerata. Questo per due motivi: R_T è molto più grande della R_{REC} (questo significa che vi è una bassa efficienza di raccolta degli elettroni, la maggior parte reagisce con il triioduro) e la parte del diagramma di EIS dove dovrebbe comparire l'influenza della R_T viene sovrapposto dal semicerchio del contro-elettrodo. In questo caso l'equazione 3.26 viene approssimata dall'impedenza di Gerischer [2]:

$$Z_{TiO_2} = \frac{R_{TiO}}{\sqrt{1 + (j\omega/\omega_{REC})^{\beta_{CPE}}}} \quad (3.31)$$

che rappresenta nel diagramma di Nyquist un semicerchio di larghezza pari al valore di $R_{TiO} = \sqrt{R_T R_{REC}}$ e una parte lineare ad alta frequenza. ω_{REC} invece può essere ricavato dalla frequenza del picco centrale del diagramma di bode della parte immaginaria dell'impedenza. Come possiamo notare i valori di R_T e R_{REC} non possono essere determinati separatamente, ma è possibile conoscere solo il loro prodotto. In questa situazione è possibile scrivere:

$$L_n = d \sqrt{\frac{R_{REC}}{R_T}} \quad (3.32)$$

dove d è lo spessore del film. Si noti che in questo caso $L_n < d$, con la conseguenza che gli elettroni iniettati nel film non raggiungono l'altra parte del semiconduttore ma si ricombinano facilmente con l'elettrolita all'incirca alla distanza L_n dal contatto.

Impedenza di diffusione dell'elettrolita

Negli elettroliti utilizzati nelle celle DSC, la concentrazione di triioduro è molto minore di quella del ioduro e quindi quest'ultimo si muove più velocemente. L'impedenza di diffusione è così determinata dal movimento dello ione I_3^- e viene chiamata impedenza di diffusione di Nernst, mentre lo ione I^- contribuisce in minima parte. [24] Utilizzando la legge di

Fick, l'impedenza di diffusione della specie triioduro può essere descritta dalla cosiddetta impedenza di Warburg con le opportune condizioni al contorno:

$$Z_D = R_D \sqrt{\frac{\omega_D}{j\omega}} \tanh \left(\sqrt{\frac{j\omega}{\omega_D}} \right) \quad (3.33)$$

dove R_D è la resistenza di diffusione della specie I_3^- pari a:

$$R_D = \frac{k_B T \delta}{n^2 q^2 C D} \quad (3.34)$$

e dove $\omega_D = 1/\tau_D = D/\delta^2$ è la pulsazione caratteristica del processo di diffusione, n è il numero di elettroni trasferiti nella reazione complessiva dell'elettrodo, C è la concentrazione al bulk della specie triioduro ($[I_3^-]$) nello stato stazionario, D è il coefficiente di diffusione e δ è lo spessore dello strato di diffusione. Lo spessore di diffusione corrisponde alla distanza dall'elettrodo alla quale le concentrazioni delle specie redox, modulate dal segnale AC, coincidono con il valore all'equilibrio. Nel caso di una cella simmetrica, δ coincide con metà dello spessore dello strato di elettrolita. Alcune volte può essere usato il parametro α al posto della radice quadrata che tiene conto del carattere mesoporoso del semiconduttore. Nel piano complesso l'equazione corrisponde ad un semicerchio distorto di larghezza R_D e dove il picco della parte immaginaria si trova alla pulsazione ω_D .

Impedenza del contro-elettrodo

La resistenza al contro elettrodo R_{CE} e la capacità C_{CE} formano l'impedenza di contro elettrodo Z_{CE} che è descritta dalla seguente equazione:

$$Z_{CE} = \frac{R_{CE}}{1 + (j\omega/\omega_{CE})^n} \quad (3.35)$$

Dove $\tau_{CE} = 1/\omega_{CE} = R_{CE}C_{CE}$. La resistenza al trasferimento di carica non lineare R_{CE} è legata all'equazione di Bulter-Volmer dalla seguente relazione:

$$R_{CE} = R_{CT} \left(\cosh \left(\arcsin h \left(\frac{i_{CELL}}{2i_{CE}} \right) \right) \right)^{-1} \quad (3.36)$$

dove i_{CELL} è la corrente misurata all'esterno della cella, i_{CE} è la corrente di scambio della reazione redox e R_{CT} è data da:

$$R_{CT} = \frac{k_B T}{qi_{CE}} \quad (3.37)$$

Nel caso specifico di posizionarsi con la cella all'equilibrio, si ottiene:

$$R_{CE} = R_{CT} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_{CE}} \quad (3.38)$$

questo vale anche nel caso di avere un piccolo segnale che modifica l'equilibrio del sistema. Nel diagramma di Nyquist si ha un semicerchio con larghezza pari a R_{CE} e con il picco della parte immaginaria nel diagramma di bode posizionato alla pulsazione ω_{CE} .

Dalle EIS al modello

Per ricavare i parametri sopra descritti si parte dai dati di EIS misurati. Per prima cosa si va ad eliminare tutti i valori che si possono attribuire a degli errori di misura: valori di parte immaginaria nulli o valori di frequenze negative. Il secondo passaggio consiste nel trovare, tramite fitt dei dati, la larghezza del lobo della EIS riferito al TiO_2 e la corrispondente pulsazione del picco nel grafico della parte immaginaria. Questo si fa per primo in quanto generalmente il lobo del TiO_2 è dominante rispetto agli altri due lobi e va a nascondere così l'andamento effettivo del contro-elettrodo e dell'elettrolita. Per farlo si va ad isolare i dati relativi alle frequenze della parte di interesse. In questo caso si deve lavorare in un intorno delle decine di Hz (tra i 2Hz e i 400Hz). A partire dal valore massimo del sotto-vettore dei dati misurati nella parte immaginaria dell'impedenza, si trova prima la frequenza relativa a questo punto e si crea poi un vettore di frequenze nel suo intorno. Ora si fittano i dati della parte immaginaria dell'impedenza in questo intorno con una funzione polinomiale. Il grado della funzione viene deciso dall' algoritmo in base al calcolo dell'errore tra valori fittati e valori acquisiti. La funzione polinomiale trovata servirà per stimare meglio la frequenza vera relativa al picco, che risulterà vicina al valore di frequenza relativa al massimo misurato in precedenza. Si fitta ora anche la parte reale dell'impedenza. Si usa però questa volta una funzione chiamata esponenziale strecciato: questa funzione fitta in modo ottimale i dati misurati. Dalla parte reale dell'impedenza, si ricavano i parametri dell'esponenziale strecciato. Partendo dalla frequenza stimata, si va ora ad aumentare la frequenza fintanto che la funzione polinomiale di fitt della parte immaginaria entra in un intorno prestabilito dello zero. In questo caso tra 0.1 e -0.1. Questo sarà il valore di frequenza a cui corrisponde parte immaginaria dell'impedenza nulla. Il valore viene sostituito al fitt della parte reale, ricavando la larghezza del lobo dell'impedenza relativa al TiO_2 . Si sostituiscono frequenza e ampiezza trovati al modello sopra descritto. In particolare alla relazione che ricava Z_{TiO_2} (si veda l'equazione 3.31). La frequenza stimata del massimo corrisponderà alla f_{REC} e l'ampiezza del lobo alla R_{TiO} . Questo fornisce i diagrammi del modello relativi al TiO_2 . In tutte le modellizzazioni il β_{CPE} viene mantenuto fisso a 0.9. Con un programma più efficiente è possibile variarlo in base alle esigenze (anche mantenendolo fisso si ottengono comunque ottimi risultati). E' importante avere una buona stima del lobo del TiO_2 per ricavare poi gli altri parametri.

A questo punto si è in grado di togliere dalla EIS i dati del modello relativi al TiO_2 , stimando così i lobi dell'elettrolita e del contro-elettrodo altrimenti non visibili. Partendo dai nuovi dati è possibile ricavare i parametri dell'elettrolita. Le frequenze da considerare si trovano nell'intervallo tra 90mHz e 1 Hz. Come prima si stima il valore della frequenza relativa al picco della parte immaginaria: prima prendendo semplicemente la frequenza relativa al massimo del sotto-vettore della parte immaginaria e poi avvicinandosi di più al valore vero sfruttando il fitt polinomiale. Anche in questo caso il grado del polinomio è deciso in automatico dall'algoritmo. Successivamente si ricava anche la larghezza del lobo andando a lavorare nella parte reale dell'impedenza. In particolare si parte dal valore stimato di frequenza relativo al picco e si va ad aumentare o diminuire la frequenza finché si entra in un intorno di valori del fitt polinomiale della parte immaginaria in cui un aumento ulteriore o una diminuzione ulteriore porta a diventare negativa la parte immaginaria. Si è ora in grado di stimare la larghezza del lobo relativa all'elettrolita. Dalla relazione 3.33 si ricavano i diagrammi del modello relativo all'elettrolita sostituendo i parametri trovati in precedenza.

La frequenza stimata sarà pari a f_D e l'ampiezza del lobo risulta pari a R_D . Infine con un procedimento simile si ricavano i parametri relativi al contro-elettrodo. In particolare si considerano le frequenze all'interno del range 1kHz-300kHz. Il procedimento è identico a quello dell'elettrolita, ma in questo caso per fittare meglio la parte reale dell'impedenza sfruttando un esponenziale strecciato, si utilizza il seguente algoritmo di correzione dei dati: si aggiungono alcuni zeri in coda ai valori misurati. Questo fa sì che l'algoritmo di fitt migliori il mismatch tra dati misurati e l'esponenziale strecciato. Dalla relazione 3.35 si ricavano i diagrammi del modello, andando dapprima a sostituire il valore della frequenza relativa al massimo della parte immaginaria dell'impedenza al posto di f_{CE} e il valore della larghezza del lobo al posto di R_{CE} . Il parametro n in tutte le modellizzazioni effettuate viene mantenuto pari a 0.72. Questo valore si è visto andar bene per i primi passi di stress e per le caratterizzazioni iniziali, mentre andrebbe adeguato manualmente a mano a mano che la cella si degrada. Un programma che ricava i parametri in modo più efficiente potrebbe farlo in automatico.

Per ultimo si va a stimare la resistenza serie della cella, chiamata R_S nel modello, come il valore della parte reale a cui corrisponde il massimo della frequenza misurata prima che la parte immaginaria diventi positiva.

Elaborando insieme i modelli ricavati, si ottiene l'EIS completa della cella DSSC e i valori di tutti i parametri fondamentali. Nel caso di uno stress si ottiene anche la cinetica dei parametri.

Capitolo 4

Caratterizzazione e stress delle celle DSSC

Le celle DSC studiate nei prossimi paragrafi provengono dal Dipartimento di Ingegneria Elettronica dell'Università Tor Vergata di Roma, in particolare sono prodotte dal gruppo di ricerca OLAB. Il setup usato e le prove di qualità ed affidabilità sono state effettuate presso il laboratorio MOSLAB nel Dipartimento di Ingegneria dell'informazione dell'Università degli Studi di Padova.

Tutte le celle caratterizzate e stressate fanno parte dell'VIII e del IX set di campioni proveniente dal suddetto gruppo di Roma. I dispositivi, come quello di figura 4.1, hanno una struttura standard: ogni vetrino contiene tre celle, denominate A, B e C, separate tra loro da una resina termosaldante, ciascuna ha un'area attiva di 0.25cm^2 ed una forma quadrata. Per sigillare ulteriormente il campione viene utilizzato un silicone per alte temperature. Sul substrato di vetro è stato depositato dell'ITO che fa da elettrodo della cella. Nel set IX oltre all'ITO è stata depositata una pasta argentata per migliorare il contatto con il circuito esterno mentre nel set VIII il contatto avviene direttamente tramite l'ITO. Il fatto di aggiungere la pasta argentata diminuisce la resistenza serie tra il contatto e l'area attiva della cella. Per poter contattare la cella si sono utilizzati due tipi di supporti meccanicamente diversi: un contatto planare e un contatto a molla detto spring-probe. Il contatto planare presenta un'area maggiore e quindi contribuirebbe con una minore resistenza, ma contatta in una zona più distante dall'area attiva. Il contatto spring-probe invece avendo un piccolo punto di contatto può essere posizionato più vicino al bordo del vetrino. Come si vedrà

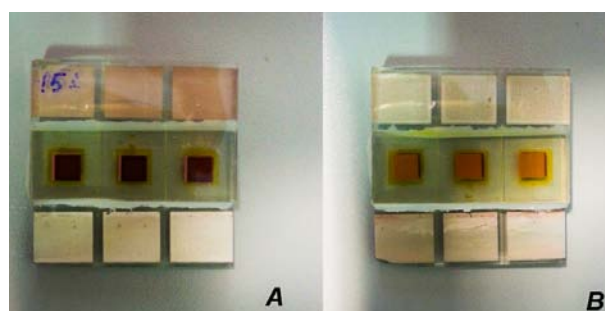


Figura 4.1: Vetrino del IX° set: a) fronte b) retro.

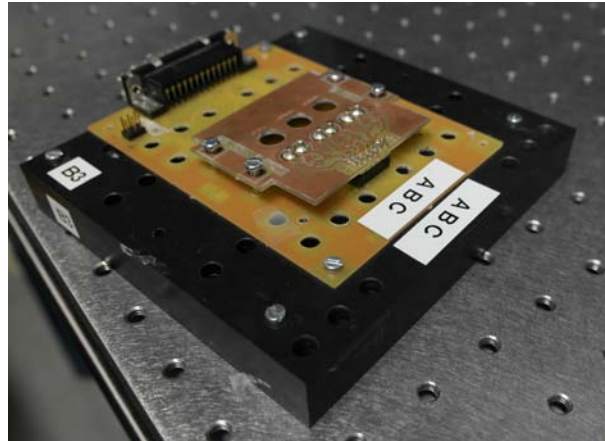


Figura 4.2: Supporto in materiale plastico per i vetrini (chiamato anche portacampioni).

dai risultati successivi, nel IX^o set non vi sono cambiamenti significativi nella misura della resistenza serie tra il contatto planare e quello spring-probe avendo sinterizzato la pasta argentata sopra il contatto di ITO, mentre nell' VII^o set la differenza tra le due tipologie di contatti si vede nella diversa resistenza serie. Il vetrino viene fissato su di un supporto in materiale plastico insieme ai circuiti di contatto come quello di figura 4.2.

Il supporto è sviluppato per poter illuminare la cella con diverse sorgenti e per poterla contattare esternamente tramite strip, in modo tale da poterci collegare una sorgente esterna o un carico. Per collegare la cella all'apparato di misura invece viene usato un connettore DB25 che viene connesso poi ad una scheda, pilotata da un microcontrollore, che commuta tra le singole celle e tra i vari strumenti di misura. Il vantaggio di utilizzare un porta campioni è quello di rendere le misure il più possibile riproducibili e confrontabili.

4.1 Setup di misura

Come sorgenti di irradiazione e relativi strumenti di calibrazione sono stati utilizzati:

- Simulatore solare Newport 96000
- Led bianchi di potenza
- Optical power meter Newport 1918 con termopila Newport 818P
- Reference Cell and Meter 91150V

Per le misure ac e dc, quali ISC, VOC, IV ed EIS, sono stati utilizzati i seguenti strumenti:

- 2-Channel (High Power, Medium Power) High Speed Source Monitor Unit E5263A
- Impedance/gain-phase analyzer Solartron 1260A

Per le analisi di spettro

- Spettrometro Ocean Optics USB 4000 + fibra ottica

Per gli stress

- Forni
- Driver di corrente costante
- Driver e led di potenza a varie lunghezze d'onda

4.1.1 Agilent E5263A

L'E5263A della Agilent è lo strumento utilizzato per effettuare misure parametriche dc ad alta precisione ed alta velocità su dispositivi a semiconduttore. Utilizza due SMU intercambiabili. In laboratorio ne sono state montate due: una ad alta potenza e una di media potenza. Lo strumento viene pilotato con il pc tramite convertitore USB/GPIB. Per il collegamento al dispositivo tramite cavi bnc si utilizzano le uscite triassiali delle smu e dei convertitori triassiale/biassiale. Nei bnc triassiali è presente, oltre al conduttore centrale e alla calza esterna, anche un ulteriore maglia tra i due mantenuta allo stesso potenziale del conduttore centrale. Questa serve per minimizzare le correnti di dispersione permettendo così misure di correnti molto basse.

Con questo strumento vengono effettuate le misure dc di ISC, VOC e di IV. Il programma utilizzato per la misura è fatto in Matlab e prevede il settaggio manuale di tutti i parametri delle varie misure come tempo di misura, delay-time, integration-time, hold-time, sampling-time, compliance e range.

4.1.2 Solartron 1260A

Il Solartron 1260A viene usato per effettuare le misure ac di Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) sui dispositivi. Lo strumento permette di effettuare misure a 2, 3 e 4 cavi. Le misure a 4 cavi sono quelle utilizzate in laboratorio per la misura delle celle DSSC: due cavi si occupano di fornire la tensione necessaria ai dispositivi e altri due cavi si occupano di effettuare la misura di corrente. Le frequenze di analisi possono variare tra $10\mu Hz$ e $32MHz$, con una risoluzione pari a 0,015 ppm. Anche questo strumento viene comandato tramite interfaccia GPIB e programma Matlab. Per la misura si utilizzano due configurazioni separate: configurazione di ingresso con accoppiamento AC per le misure in alta frequenza, configurazione di ingresso con accoppiamento DC per le misure in bassa frequenza.



Figura 4.3: E5263A e 1260A.

4.1.3 Simulatore Solare

Il simulatore solare è la sorgente di irradiazione usata, insieme ai led bianchi, per effettuare le caratterizzazioni delle celle. Sia per quanto riguarda le caratterizzazioni iniziali, che per quanto riguarda gli stress. Il simulatore funziona grazie ad una lampada a scarica allo xeno da 300W alimentata da un apposito sistema di alimentazione. Le lampade di questo tipo sono largamente utilizzate nei simulatori solari per la loro luce bianca con spettro molto simile a quello del sole. La potenza ottica erogabile dalla lampada può arrivare a 20SUN, ma, a causa del collegamento a fibra ottica con il dispositivo, la potenza in uscita non supera gli 1.5SUN. La restante potenza ottica viene persa nella fibra che collega sorgente e cella. l'allineamento tra cella e fascio luminoso avviene con un supporto plastico standard. Questo garantisce una facilità di inserimento della fibra e una buona ripetibilità delle misure. Per regolare l'intensità luminosa si deve andare ad agire su di uno shutter presente subito prima del concentratore di potenza luminosa. Andando ad agire invece sulla parte dell'alimentatore si andrebbe a modificare anche lo spettro irradiato sulla cella. All'uscita dello shutter è anche presente un filtro AM1.5 che riproduce in modo fedele le condizioni standard di test dei dispositivi fotovoltaici, come già descritto in precedenza. Lo spettro misurato è graficato in figure 4.4

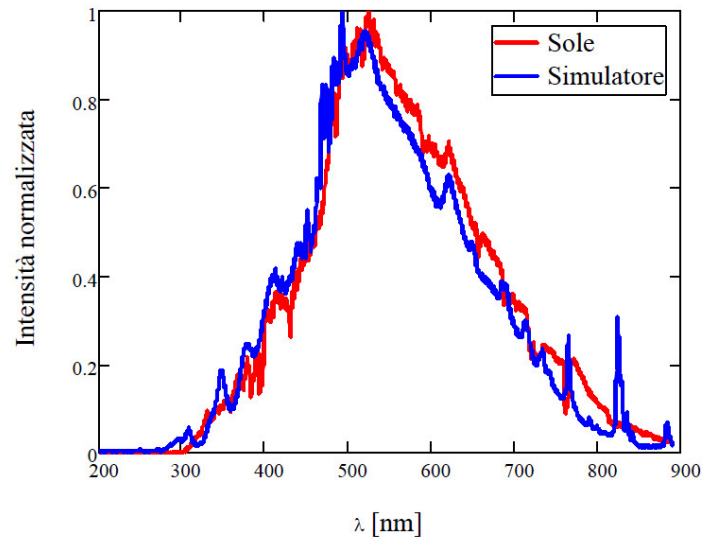


Figura 4.4: Spettro del simulatore solare e confronto con quello solare.

Prima dell'utilizzo della lampada è necessaria una prima fase di riscaldamento di circa mezz'ora. In questa fase la lampada si porta alla temperatura di regime. Il sistema è infatti mantenuto all'interno di un box nero separato dall'alloggiamento dei dispositivi sotto test. Questo per due motivi principali: limitare le eventuali interferenze esterne, proteggere l'utilizzatore da radiazioni indesiderate, quali gli UV. Tutto il sistema, compreso il box, viene mantenuto arieggiato da una serie di ventole che garantiscono una temperatura stabile e non troppo elevata.

Attraverso la fibra ottica vien portata la radiazione luminosa in un box adiacente dove è posto il dispositivo e la circuiteria di controllo. Anche in questo caso il box è utilizzato per gli stessi motivi detti in precedenza.

Il principale svantaggio dell'utilizzo del simulatore solare, oltre alla bassa efficienza, è la poca uniformità dello spot. Lo spot infatti presenta una forma gaussiana molto pronunciata che va ad illuminare così in modo poco uniforme la cella DSSC. Per questo motivo si stà passando, almeno per le celle DSSC, ad una illuminazione a led.

La calibrazione è stata fatta utilizzando la termopila e verificata in un secondo tempo con la cella di riferimento. Calibrato con la termopila per dare una potenza ottica pari a 1 SUN, è stata poi misurata con la cella una potenza pari a 0.84SUN. Questa è quindi la potenza ottica utilizzata in tutte le caratterizzazioni. Di conseguenza, essendo la DSSC più efficiente a basse intensità, viene leggermente sovrastimata l'efficienza totale della cella.

Si preannuncia già che nelle caratterizzazioni iniziali e negli stress elettrici le celle sono state tutte caratterizzate con il simulatore solare, mentre negli stress termici ed ottici sono state tutte caratterizzate con i led bianchi.

4.1.4 Led bianchi di potenza

Per il secondo sistema di illuminazione sono stati utilizzati tre led bianchi di potenza. Questo sistema ha la possibilità di effettuare misure automatizzate su tutte e tre le celle di uno stesso vetrino. Ogni led infatti può essere comandato da una scheda di controllo pilotata dal



Figura 4.5: Simulatore solare e box di contenimento.

programma Matlab. Oltre al vantaggio di automatizzare le misure, i led bianchi presentano un'uniformità del fascio migliore rispetto al simulatore solare e la possibilità di variare la potenza ottica in un grosso range. Quello che non hanno è uno spettro simile a quello del sole. Questo però è solo un vantaggio per le DSSC in quanto non vanno a degradarsi durante le caratterizzazioni grazie alla mancanza di una forte componente UV nello spettro.

Anche in questo caso i led bianchi sono stati calibrati prima con la termopila e poi è stata verificata la calibrazione con la cella di riferimento. Quello che si pensava essere 1 SUN con la termopila si è rivelato essere 0.367SUN con la cella di riferimento. Ancora più accentuata sarà quindi la sovrastima dell'efficienza.

4.1.5 Newport 1918 e termopila

Per la calibrazione delle sorgenti ottiche (simulatore, led bianchi per la caratterizzazione e led per gli stress ottici), come accennato, è stata utilizzata una termopila connessa ad un power-meter. La misura di potenza ottica non avviene in modo diretto, ma viene misurata la temperatura della radiazione e quest'ultima viene convertita in potenza luminosa. Per rendere l'area illuminata della termopila uguale all'area attiva della cella, viene utilizzata una cover con un foro grande come quello che permette l'accesso della luce alle singole celle nel portacampioni. Anche in questo caso è stato utilizzato il supporto per la calibrazione del simulatore solare, mentre per la calibrazione dei led bianchi è stato posizionato direttamente il pcb di supporto dei led sopra la termopila. Anche la termopila, come per il simulatore, è molto sensibile alla temperatura. Per questo motivo deve essere accesa all'incirca mezz'ora prima dell'utilizzo per far sì che raggiunga la temperatura nominale.

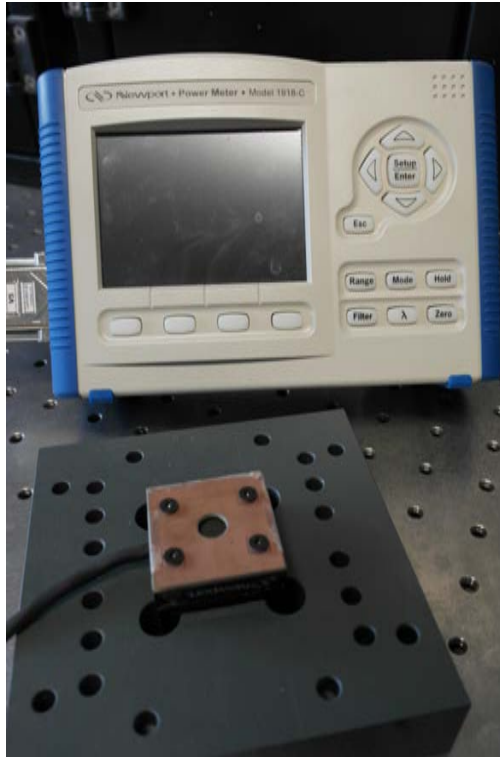


Figura 4.6: Optical power meter Newport 1918 e termopila Newport 818P.

4.1.6 91150V

Il sistema è composto da un dispositivo di lettura con display e selettore della misura, una cella solare in silicio monocristallino calibrata e una termocoppia, montata secondo IEC 60904-2, per la misura diretta della temperatura. La certificazione è accreditata da NIST allo standard ISO-17025 ed è riconosciuta sia dalla National Renewable Energy Laboratory (NREL) che dal International System of Units (SI). Il sistema effettua 3 misure al secondo e la misura è compensata dalla misura di temperatura a cui si porta la cella. Anche se la cella al silicio monocristallino montata non presenta uno spettro di assorbimento uguale a quello delle DSSC, è un buon punto di partenza per valutare la calibrazione del setup odierno. Anche in questo caso per rendere le aree uguali tra cella DSSC e cella al silicio, viene usata la stessa cover della termopila. In questo caso però si deve tener conto del fattore di conversione che dipende dal rapporto delle aree.

Con la cella di riferimento si sono potute misurare le potenze delle sorgenti di caratterizzazione delle celle, ma non si è potuta valutare la potenza usata nei led degli stress ottici a causa della potenza massima limitata della cella di riferimento.

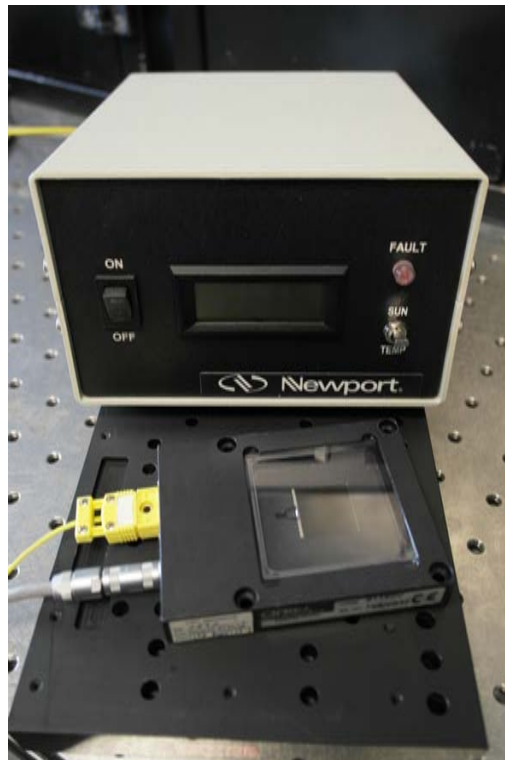


Figura 4.7: Reference Cell and Meter 91150V.

4.2 Prove di ripetibilità e qualità del setup

4.2.1 Portacampioni e centramento

Per prima cosa si è andati a verificare che il setup descritto in precedenza renda il più possibile ripetibili le misure. Sono state fatte quindi due prove: una variazione dei portacampioni e una prova di montaggio, smontaggio e rimontaggio del vetrino sullo stesso portacampioni. Nella prima prova si vuole verificare l'uniformità di costruzione dei vari portacampioni presenti in laboratorio aventi montati i contatti spring-probe sui relativi pcb. Per la caratterizzazione sono stati utilizzati i led bianchi tarati a $36.7mW/cm^2$, in modo tale da influenzare il meno possibile la misura con fattori esterni quali non uniformità del fascio, inserimento della fibra, ecc. E' stato utilizzato il vetrino 14 del set IX in quanto presenta una buona uniformità delle misure di caratterizzazione iniziale, inserite nell'appendice B.12, su tutte e tre le celle.

PROCEDURA

1. Montare il vetrino sul portacampioni assicurandosi il centramento di tutte e tre le celle nei rispettivi fori.
2. Inserire il connettore nel sistema di misura e pluggare sopra le celle i led di caratterizzazione.
3. Far esporre per 3 minuti prima della misura ogni cella all'irradiazione dei led. Le altre celle che non sono misurate in questo frangente vengono mantenute al buio (non illuminate direttamente).

4. Effettuare le misure di: V_{OC} , ISC, I-V da 0V a V_{OC} approssimato per difetto, EIS ac e dc con bias fissato a V_{OC} .

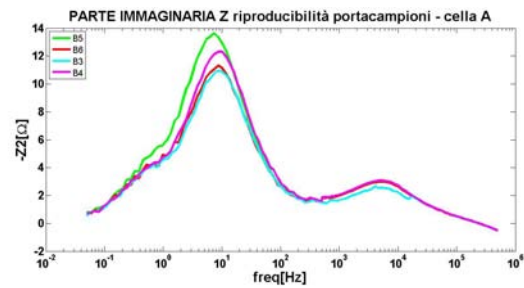
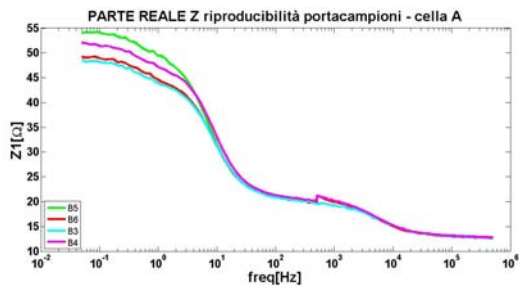
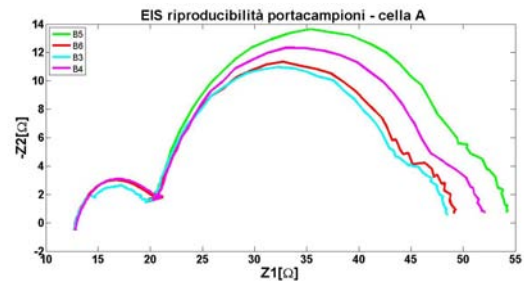
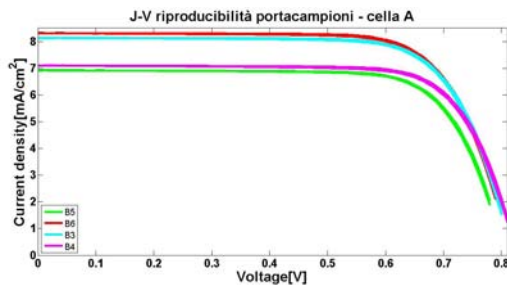
5. Ripetere i passi 3 e 4 per ogni cella.

6. Cambiare portacampioni e ripetere i passi dall'inizio.

La prova è stata effettuata in date 12 e 15 luglio 2013 sui portacampioni denominati B3, B4, B5, B6 e i risultati sono i seguenti:

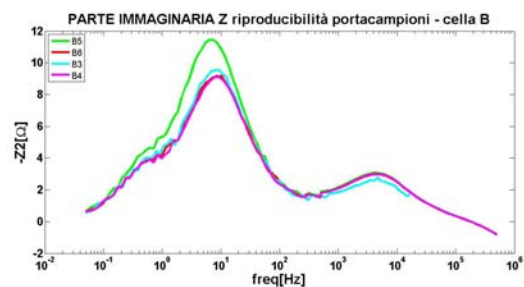
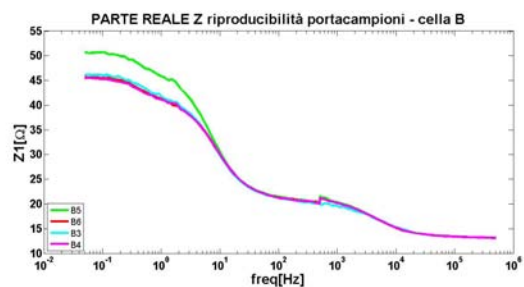
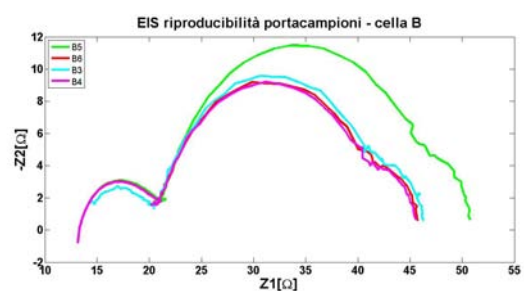
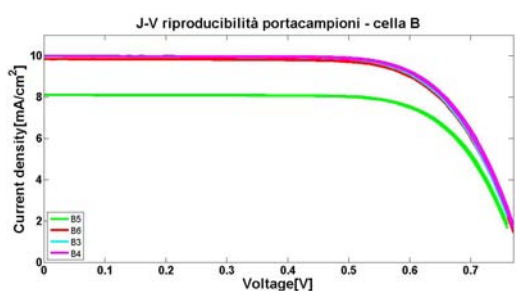
CELLA A

PORTACAMPIONI	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff. [%]	FF [%]
B3	0.822	8.19	13.34	72.67
B4	0.830	7.16	11.98	74.00
B5	0.808	6.95	11.32	74.03
B6	0.819	8.37	13.53	72.43
MEDIA	0.820	7.67	12.54	73.28
DEV. STAND.	9.2E-3	0.72	1.07	0.85



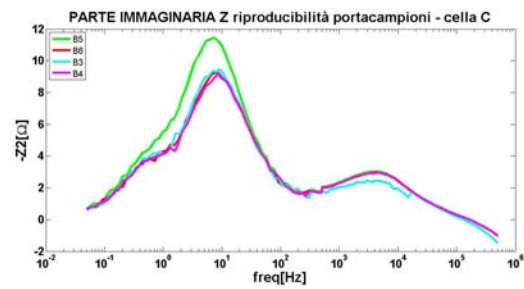
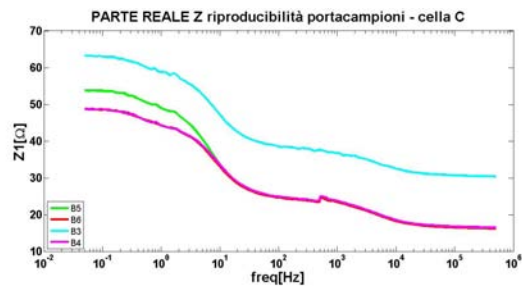
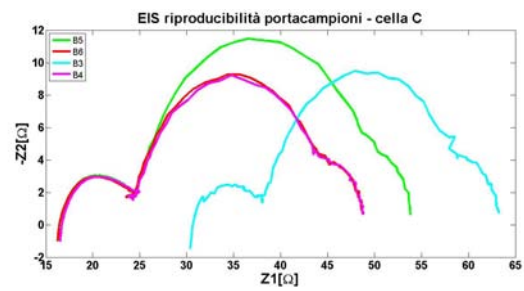
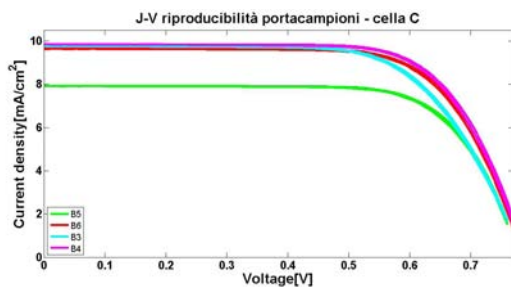
CELLA B

PORTACAMPIONI	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff. [%]	FF [%]
B3	0.790	10.04	15.03	69.58
B4	0.792	10.05	15.16	69.88
B5	0.785	8.14	12.38	71.10
B6	0.791	9.90	14.83	69.55
MEDIA	0.789	7.67	14.35	70.03
DEV. STAND.	3.2E-3	0.93	1.32	0.73



CELLA C

PORTACAMPIONI	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
B3	0.789	9.81	13.92	65.96
B4	0.793	9.90	14.90	69.65
B5	0.784	7.96	12.09	71.09
B6	0.790	6.96	14.54	69.53
MEDIA	0.789	9.34	13.86	69.06
DEV. STAND.	3.6E-3	1.24	1.32	2.19



CONCLUSIONI

Utilizzando la stessa sorgente e lo stesso vetrino ci si aspetta che i risultati siano gli stessi per tutti i portacampioni.

Come si può vedere dai grafici risultanti dalla prova, si nota invece una discrepanza tra le misure. In particolare si nota che il portacampioni B5 porta a risultati differenti per tutte tre le celle del vetrino rispetto agli altri portacampioni. Dalle EIS e dai valori di JSC si deduce che il problema è principalmente dovuto alla posizione del fascio luminoso rispetto alle celle: probabilmente la causa è la diversa altezza e posizione dei fori sul portacampioni che inciderebbe quindi sull'altezza del led e sul loro centramento rispetto alle celle.

Una cosa analoga si ritrova anche nella misura della cella A effettuata sul portacampioni B4. Si può dedurre che la differenza sia dovuta ad un errore di centramento della cella durante il montaggio o ad un errore di allineamento della cella nel vetrino per cui non è possibile posizionare la stessa al centro del foro.

Nel caso della cella C posizionata sul portacampioni B3 si deduce dalla EIS che vi è una maggiore resistenza serie dovuta al circuito in pcb che collega la cella al punto di misura o, anche se meno probabile, ad un'ossidazione del contatto spring-probe.

In tutti gli altri casi vi è una buona, anche se non perfetta, uniformità delle misure. Le variazioni più forti, come ci si può aspettare, si hanno sulla JSC e sul lobo del TiO_2 . Questi parametri infatti sono più influenzati dalla potenza ottica effettiva incidente e quindi dal posizionamento della cella.

Per ulteriori accertamenti si è andati ad effettuare delle prove di centramento del vetrino e delle prove di variazione di altezza dei led rispetto al portacampioni.

Per la prova di centramento si è utilizzato il portacampioni B5 che ha dato i risultati peggiori nella prova di riproducibilità dei portacampioni, per avere così il caso peggiore stimato. In questa prova si vuole verificare quanto l'errore umano di centramento delle celle nei rispettivi fori influisca nella successiva misura. Per questo motivo si mantiene fisso sia il portacampioni che il vetrino. In particolare è stato utilizzato nuovamente il vetrino 14 per i motivi dati in precedenza e sono stati utilizzati i led bianchi tarati a $36.7mW/cm^2$.

PROCEDURA

1. Montare il vetrino sul portacampioni assicurandosi il centramento di tutte e tre le celle nei rispettivi fori.
2. Inserire il connettore nel sistema di misura e pluggare sopra le celle i led di caratterizzazione.
3. Far esporre per 3 minuti prima della misura ogni cella all'irradiazione dei led. Le altre celle che non sono misurate in questo frangente vengono mantenute al buio (non illuminate direttamente).
4. Effettuare le misure di: VOC, ISC, I-V da 0V a V_{OC} approssimato per difetto, EIS ac e dc con bias fissato a V_{OC} .
5. Ripetere i passi 3 e 4 per ogni cella.

6. Smontare il vetrino e rimontarlo sullo stesso portacampioni. Ripetere quindi nuovamente la procedura dal passo 2.

La prova è stata effettuata in data 29 luglio 2013 e i risultati sono i seguenti:

CELLA A

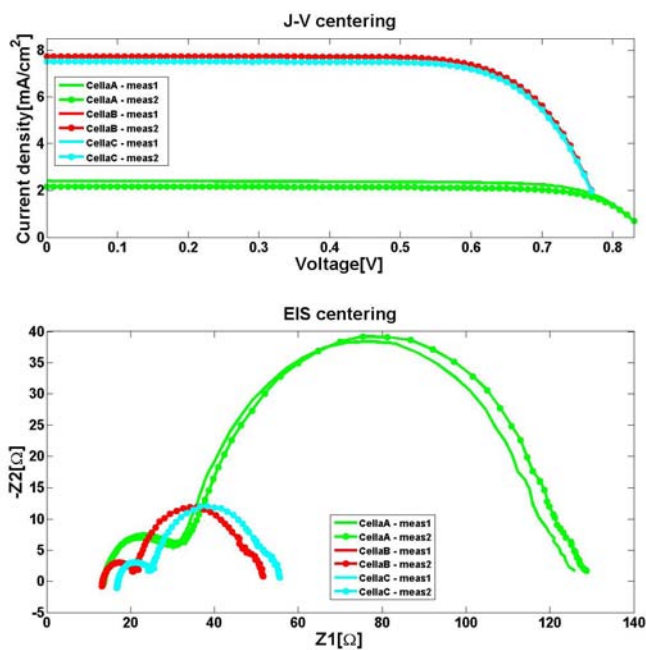
MISURA	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
1	0.848	2.44	4.32	76.78
2	0.852	2.19	3.89	76.66
MEDIA	0.850	2.32	4.11	76.72
DEV. STAND.	2.8E-3	0.30	1.07	0.08

CELLA B

MISURA	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
1	0.796	7.77	12.17	72.13
2	0.797	7.76	12.16	72.11
MEDIA	0.797	7.77	12.17	72.12
DEV. STAND.	7.1E-4	0.01	0.01	0.01

CELLA C

MISURA	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
1	0.798	7.53	11.84	72.28
2	0.799	7.55	11.86	72.21
MEDIA	0.799	7.77	11.85	72.25
DEV. STAND.	7.1E-4	0.01	0.01	0.05



CONCLUSIONI

Dalle misure si nota immediatamente che la cella A ha subito un processo di degradazione dovuto probabilmente ad una perdita di incapsulamento e ad un qualche tipo di stress durante le prove. In particolare dalle misure di EIS si può dedurre un degrado del colorante della cella, che confermerebbe la diminuzione di JSC e quindi di efficienza.

Dall'ottima uniformità sia dei parametri e caratteristiche DC che della caratteristica AC nelle celle B e C, si può concludere che l'errore umano nel centramento e allineamento del vetrino rispetto ai fori da contributo quasi nullo nella caratterizzazione. Le variazioni viste nella precedente prova possono quindi essere imputate alla disuniformità di costruzione dei portacampioni.

4.2.2 Variazione di altezza della sorgente

L'aleatorietà sulla costruzione dei portacampioni e in particolare sulla grandezza e altezza dei fori per pluggare i led e il supporto per la fibra del simulatore solare, richiede lo studio della risposta della cella ad una variazione di altezza della sorgente di illuminazione. Per fare questo è stato mantenuto fisso sia il vetrino, e in particolare il numero 14 del IX set, che il portacampioni: per le stesse ragioni della prova precedente, è stato scelto il B5. Per la caratterizzazione sono stati scelti anche questa volta i led bianchi tarati a $36.7mW/cm^2$ ad altezza nominale.

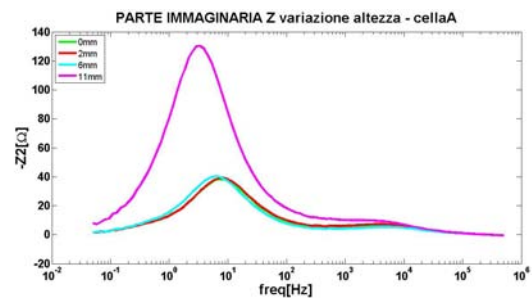
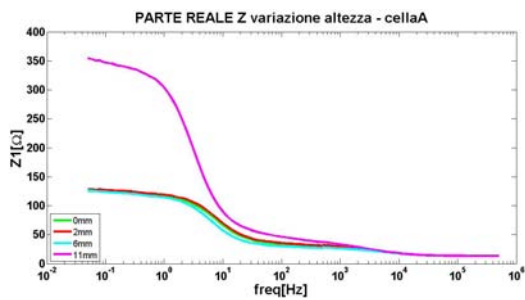
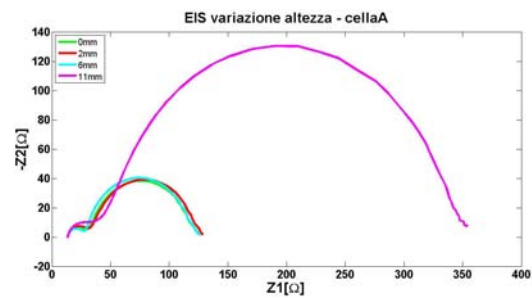
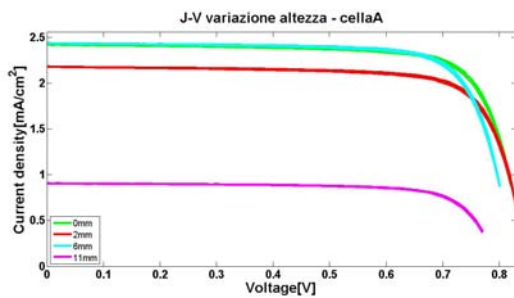
PROCEDURA

1. Montare il vetrino sul portacampioni assicurandosi il centramento di tutte e tre le celle nei rispettivi fori.
2. Inserire il connettore nel sistema di misura e pluggare sopra le celle i led di caratterizzazione posizionati all'altezza prescelta. Per variare l'altezza montare dei distanziatori della lunghezza desiderata.
3. Far esporre per 3 minuti prima della misura ogni cella all'irradiazione dei led. Le altre celle che non sono misurate in questo frangente vengono mantenute al buio (non illuminate direttamente).
4. Effettuare le misure di: VOC, ISC, I-V da 0V a V_{OC} approssimato per difetto, EIS ac e dc con bias fissato a V_{OC} .
5. Ripetere i passi 3 e 4 per ogni cella.
6. Smontare i led di caratterizzazione e variare l'altezza utilizzando i distanziatori opportuni. L'intensità luminosa viene mantenuta quella della taratura iniziale. Ripetere i passi dal punto 2 per tutte le altezze di interesse.

La prova è stata effettuata in data 29 luglio 2013 e le variazioni di altezza sono pari a: 0mm, 2mm, 6mm, 11mm. I risultati sono i seguenti:

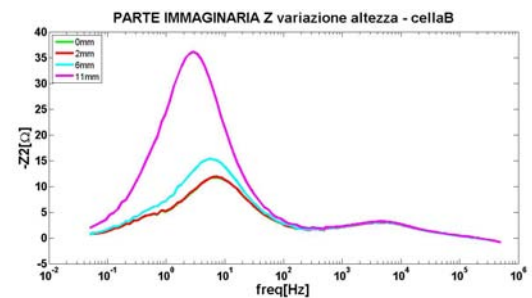
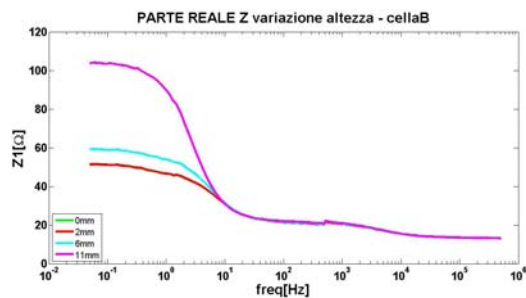
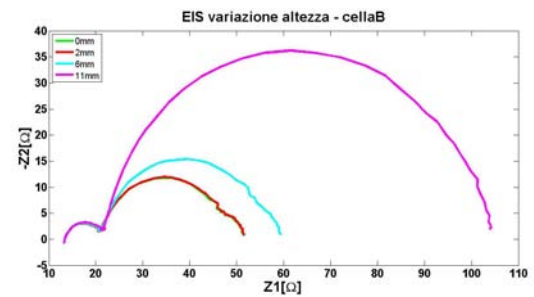
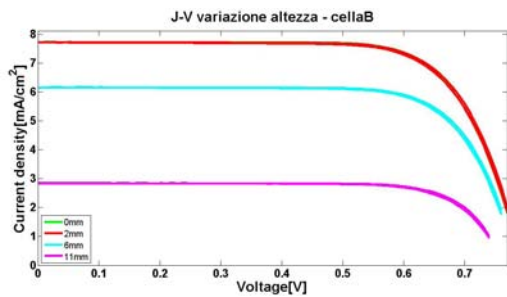
CELLA A

VAR. ALTEZZA	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	FF[%]
0mm	0.848	2.44	76.79
2mm	0.852	2.19	76.67
6mm	0.827	2.45	76.95
11mm	0.799	0.91	75.78
MEDIA	0.831	2.00	76.54
DEV. STAND.	24E-3	0.74	0.52



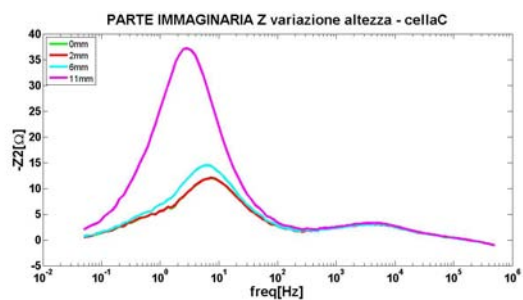
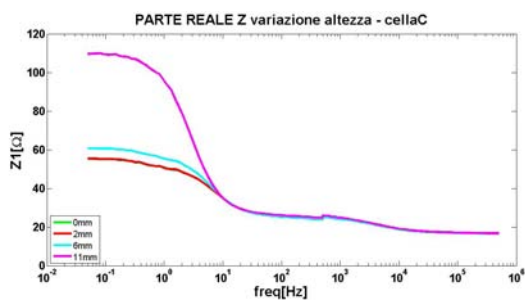
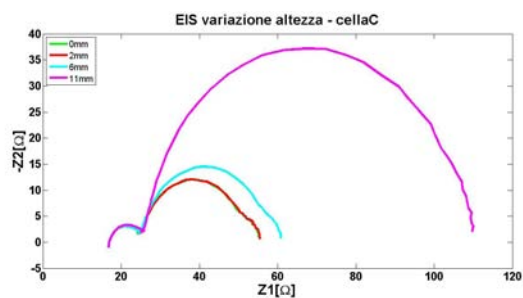
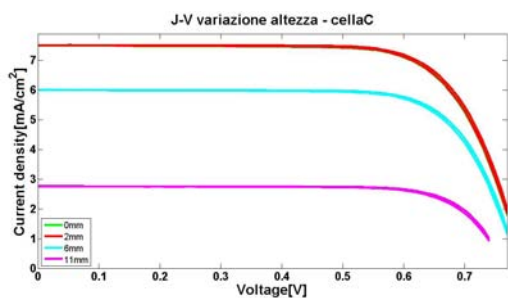
CELLA B

VAR. ALTEZZA	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	FF[%]
0mm	0.797	7.77	72.13
2mm	0.797	7.76	72.11
6mm	0.789	6.19	73.35
11mm	0.767	2.86	75.87
MEDIA	0.787	6.15	73.36
DEV. STAND.	14E-3	2.32	1.77



CELLA C

VAR. ALTEZZA	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	FF[%]
0mm	0.797	7.53	72.28
2mm	0.799	7.55	72.21
6mm	0.790	6.03	73.56
11mm	0.767	2.77	76.25
MEDIA	0.789	5.97	73.58
DEV. STAND.	15E-3	2.25	1.89



CONCLUSIONI

La misura dell'efficienza non è stata fatta perchè non significativa in quanto non è stata misurata la potenza ottica incidente sulle celle ad ogni altezza. Ci si aspetta comunque che l'efficienza aumenti all'aumentare dell'altezza in quanto vi è una minore potenza ottica incidente. Una cosa invece interessante è che al diminuire della potenza ottica e quindi all'aumentare dell'altezza vi è un aumento del FF, cioè del coefficiente che misura l'idealità della cella. Il Fill Factor è dato dal rapporto tra la massima potenza erogabile dalla cella e il prodotto tra la tensione a circuito aperto e la corrente di corto circuito, relazione 3.13. Dai valori dc misurati si trova una forte diminuzione del prodotto tra V_{OC} e J_{SC} e una minore diminuzione della potenza massima erogabile. Quindi l'aumento del FF è dovuto proprio alla forte diminuzione dei fattori V_{OC} e J_{SC} , che dipendono fortemente dalla potenza ottica incidente.

Non si consideri la cella A in quanto già degradata per altri motivi. Come ci si aspettava si ha una diminuzione della J_{SC} all'aumentare dell'altezza della sorgente da ogni cella, confermato anche dalla variazione del lobo centrale della EIS corrispondente all'interfaccia TiO_2 +colorante. La parte reale dell'impedenza aumenta in modo considerevole proprio nella parte centrale e la stessa cosa vale per la parte immaginaria. Questo implica un aumento della $RTiO_2$ e della capacità C_μ . La $RTtO_2$ è legata al prodotto tra la R_T e la R_{REC} , quindi se la potenza ottica incidente diminuisce sotto una certa soglia, si ha una forte diminuzione dei portatori generati. Questo fa diminuire fortemente la mobilità totale dei portatori, in linea con il modello a soglia di mobilità, e farebbe così aumentare la R_T e la R_{REC} . L'aumento dei portatori negli stati a bassa mobilità porterebbe ad un aumento della carica fissa presente all'interfaccia e quindi ad un aumento della C_μ . Si ha poi una piccola diminuzione di V_{OC} che varia in modo logaritmico con la corrente, in linea con la relazione 3.10.

Gli stessi fenomeni si vedevano, in modo meno accentuato, nella prova precedente di variazione del portacampione. Possiamo quindi concludere che la disomogeneità delle misure variando il portacampione è dovuta principalmente ad una variazione di altezza della sorgente rispetto al campione, dovuta probabilmente alla variazione di altezza dei fori dove sono stati pluggati i led di caratterizzazione tra i vari portacampioni.

4.2.3 Confronto spring-probe/planare

Come già anticipato, i vetrini del IX° set sono stati prodotti sinterizzando al contatto sopra lo strato di ITO un layer di pasta d'argento. Questo dovrebbe ridurre la resistenza serie tra la cella e il contatto verso il setup di misura. Per verificare questo si è andati ad utilizzare due tipi di contatti differenti: il contatto a molla (spring-probe), già usato nelle prove precedenti, e un contatto planare che presenta un area di contatto maggiore ma anche una distanza maggiore tra la cella e il contatto stesso. Anche per questa prova sono stati utilizzati per la caratterizzazione i led bianchi tarati a $36.7mW/cm^2$, il portacampioni B2 per quanto riguarda il contatto planare e il portacampioni B4 per quanto riguarda il contatto spring-probe. Sono state effettuate due misure su due diversi vetrini usando la stessa procedura: 1 e 14 entrambi appartenenti al set IX. Per quanto riguarda il vetrino 1, sono state inserite le caratterizzazioni iniziali nell'appendice B.3

Nella stessa prova è stato anche valutato il setup di misura, inteso questa volta come strumenti e collegamenti. E' stata effettuata infatti una seconda misura per ogni cella ad una distanza di pochi minuti, senza variare ne il portacampioni ne la sorgente. Questo da un feedback di quanto sono ripetibili le misure senza variare il setup.

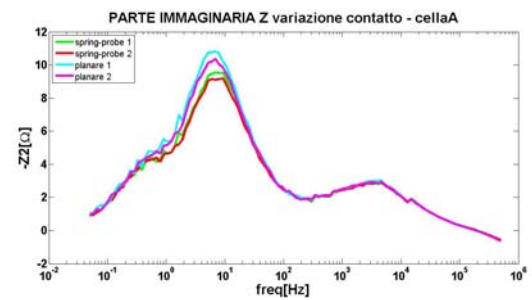
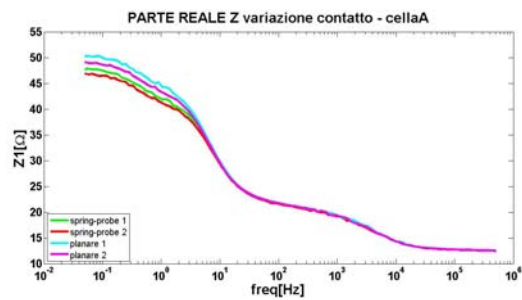
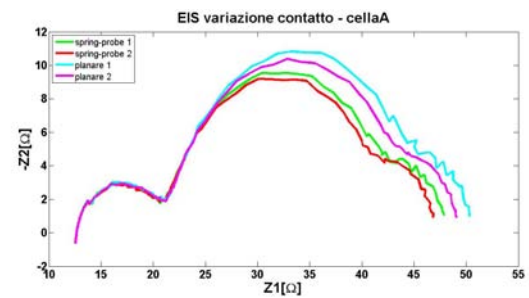
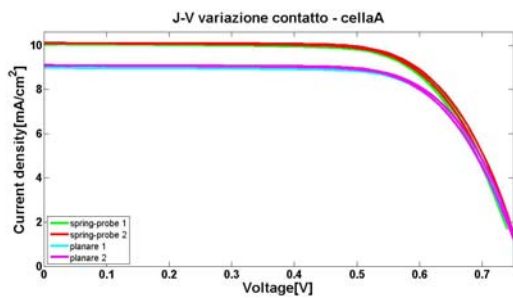
PROCEDURA

1. Montare il vetrino sul portacampioni assicurandosi il centramento di tutte e tre le celle nei rispettivi fori.
2. Inserire il connettore nel sistema di misura e pluggare sopra le celle i led di caratterizzazione.
3. Far esporre per 3 minuti prima della misura ogni cella all'irradiazione dei led. Le altre celle che non sono misurate in questo frangente vengono mantenute al buio (non illuminate direttamente).
4. Effettuare le misure di: VOC, ISC, I-V da 0V a V_{OC} approssimato per difetto, EIS ac e dc con bias fissato a V_{OC} .
5. Ripetere i passi 3 e 4 per ogni cella.
6. Aspettare qualche minuto e ripetere il tutto dal punto 3.
7. Installare il vetrino nel secondo portacampioni e ripetere il tutto dal passo 2.

La prova è stata effettuata in date 12 e 16 luglio 2013 e i risultati sono i seguenti:

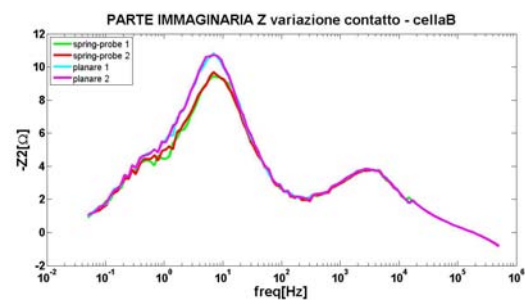
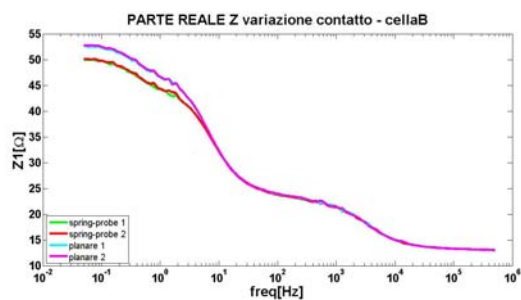
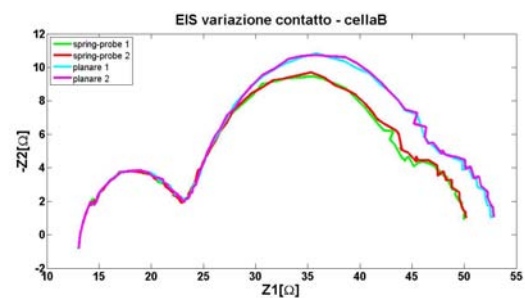
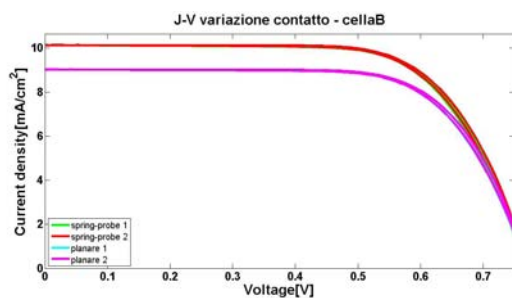
VETRINO 1 - CELLA A

TIPOLOGIA	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
Spring-probe, meas 1	0.766	10.12	14.51	68.68
Spring-probe, meas 2	0.771	10.17	14.65	68.65
Planare, meas 1	0.768	7.53	14.29	70.44
Planare, meas 2	0.771	7.55	13.34	69.46
MEDIA	0.769	9.61	14.20	69.31
DEV. STAND.	2.2E-3	0.62	0.59	0.84



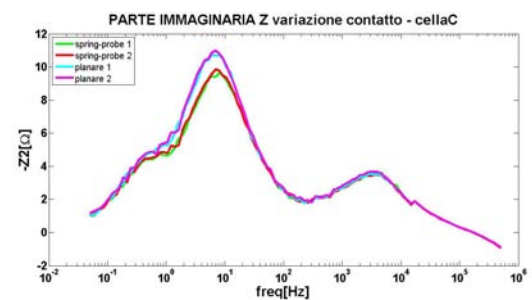
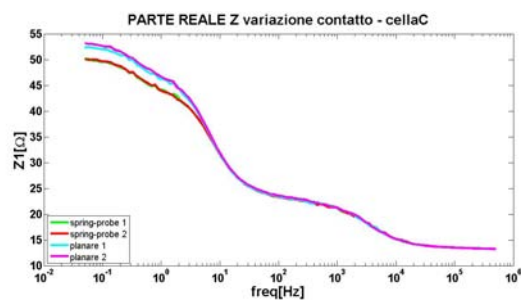
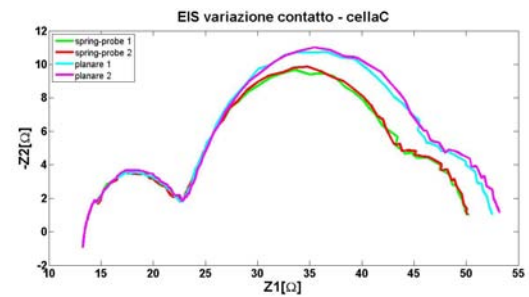
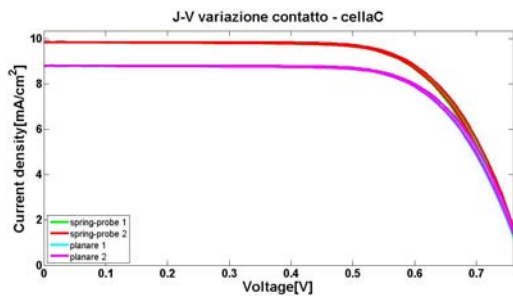
VETRINO 1 - CELLA B

TIPOLOGIA	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
Spring-probe, meas 1	0.775	10.20	14.63	67.96
Spring-probe, meas 2	0.777	10.20	14.65	67.78
Planare, meas 1	0.776	9.08	13.22	68.82
Planare, meas 2	0.777	9.08	13.23	68.83
MEDIA	0.776	9.64	13.93	68.35
DEV. STAND.	1.1E-3	0.65	0.82	0.56



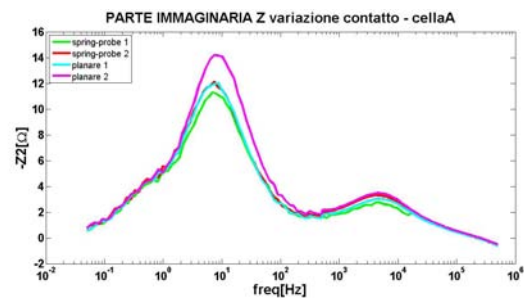
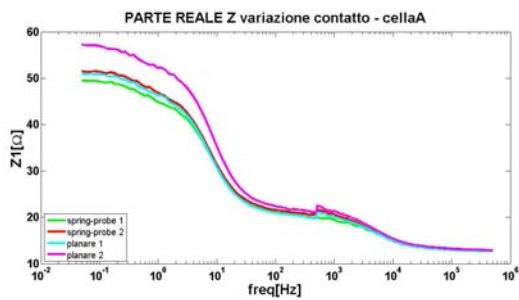
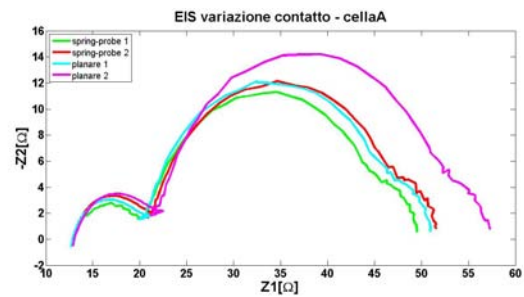
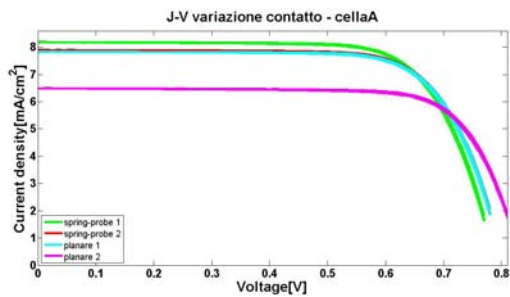
VETRINO 1 - CELLA C

TIPOLOGIA	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
Spring-probe, meas 1	0.781	9.91	14.46	68.56
Spring-probe, meas 2	0.784	9.91	14.48	68.41
Planare, meas 1	0.782	8.86	13.09	69.35
Planare, meas 2	0.784	8.86	13.10	69.26
MEDIA	0.783	9.39	13.78	68.90
DEV. STAND.	1.2E-3	0.61	0.79	0.48



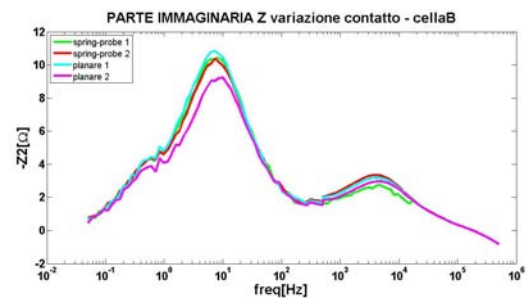
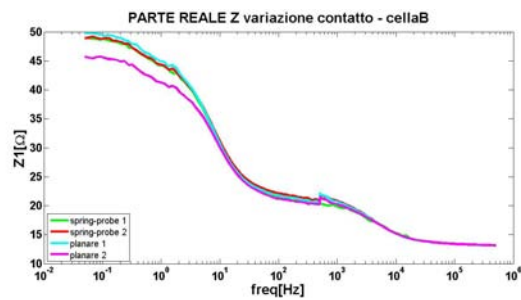
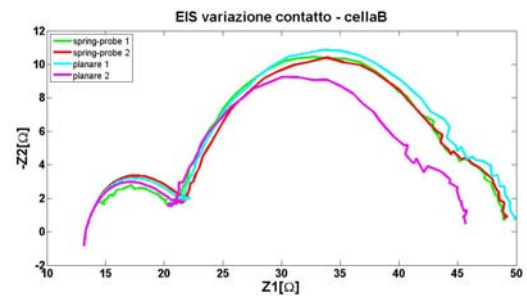
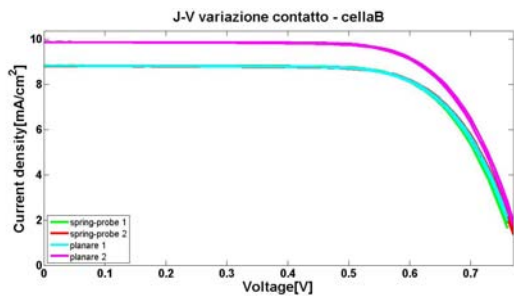
VETRINO 14 - CELLA A

TIPOLOGIA	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
Spring-probe, meas 1	0.839	6.54	12.78	74.56
Spring-probe, meas 2	0.843	6.18	12.59	75.03
Planare, meas 1	0.809	7.95	12.54	71.92
Planare, meas 2	0.807	7.88	11.14	72.30
MEDIA	0.824	7.14	12.26	73.45
DEV. STAND.	18.8E-3	0.91	0.76	1.57



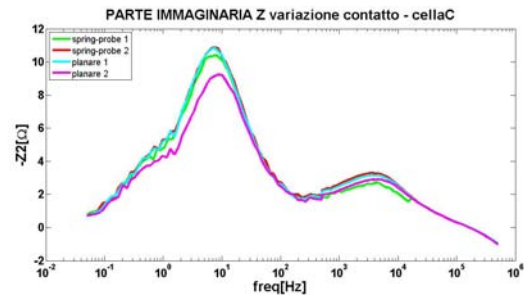
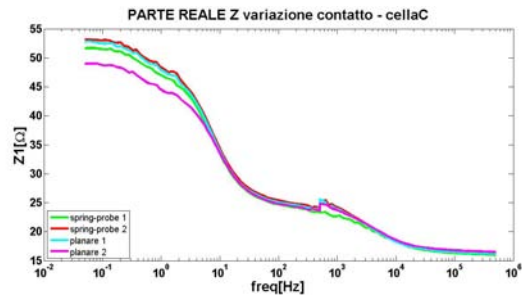
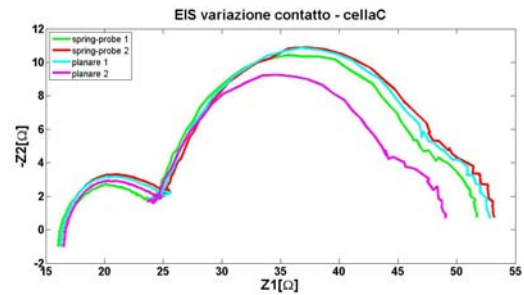
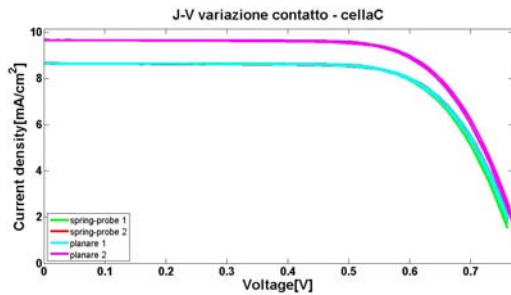
VETRINO 14 - CELLA B

TIPOLOGIA	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
Spring-probe, meas 1	0.794	9.91	13.37	70.06
Spring-probe, meas 2	0.793	9.91	13.42	70.01
Planare, meas 1	0.791	8.86	13.39	70.30
Planare, meas 2	0.789	8.86	15.03	70.35
MEDIA	0.792	9.38	13.80	70.18
DEV. STAND.	2.5E-3	0.61	0.82	0.17



VETRINO 14 - CELLA C

TIPOLOGIA	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
Spring-probe, meas 1	0.794	9.71	13.10	69.93
Spring-probe, meas 2	0.794	9.71	13.13	69.87
Planare, meas 1	0.789	8.68	13.12	70.30
Planare, meas 2	0.788	8.69	14.69	70.30
MEDIA	0.791	9.20	13.51	70.10
DEV. STAND.	2.9E-3	0.59	0.79	0.23



CONCLUSIONI

Considerando la misura fatta su diversi campioni, possiamo notare delle differenze tra i portacampioni con spring-probe e i portacampioni con contatto planare. Fatta eccezione per la cella 14A, che probabilmente non è stata allineata in modo corretto, quello che si vede dalla EIS è che la resistenza serie tra i due tipi di portacampioni non varia. Questo conferma quindi il fatto che, sinterizzando la pasta argentata sul campione, la posizione fisica del contatto non influisce sulla caratterizzazione della cella. Quello che varia anche in questo caso è il lobo centrale della EIS. Quindi la variazione di J_{SC} è imputabile al differente posizionamento della sorgente rispetto al vetrino o ad una diversa grandezza dell'apertura che interfaccia ogni cella con la sorgente di illuminazione.

Per quanto riguarda invece la prova sulla ripetibilità delle misure sullo stesso vetrino senza modificare il setup, l'esito è nettamente positivo. Come possiamo notare i valori variano di pochi punti percentuali, se non anche coincidono. Anche le EIS confermano la perfetta omogeneità dei risultati.

4.2.4 Misura IV al buio

Si vuole verificare se una misura IV al buio effettuata tra -0.5 e $+0.7V$ possa andare a degradare una cella. Questo è possibile in quanto viene forzata a passare all'interno della cella una certa corrente al buio determinata dalla tensione applicata. E' possibile quindi andare a degradare la cella se le tensioni in gioco sono relativamente alte anche se in un breve periodo di tempo. Il vetrino scelto è il numero 15 del IX° set. La caratterizzazione iniziale si trova nell'appendice B.13. Per la caratterizzazione sono stati scelti anche questa volta i led bianchi tarati a $36.7mW/cm^2$.

PROCEDURA

1. Montare il vetrino sul portacampioni assicurandosi il centramento di tutte e tre le celle nei rispettivi fori.
2. Inserire il connettore nel sistema di misura e pluggare sopra le celle i led di caratterizzazione.
3. Far esporre per 3 minuti prima della misura ogni cella all'irradiazione dei led. Le altre celle che non sono misurate in questo frangente vengono mantenute al buio (non illuminate direttamente).
4. Effettuare le misure di: VOC, ISC, I-V da $0V$ a V_{OC} approssimato per difetto, EIS ac e dc con bias fissato a V_{OC} .
5. Ripetere i passi 3 e 4 per ogni cella.
6. Attendere qualche minuto spegnendo tutte le sorgenti di illuminazione. Effettuare la misura I-V da $-0.5V$ a $+0.7V$ al buio su tutte e tre le celle.
7. ripetere nuovamente i passi 3, 4 e 5.

La prova è stata effettuata in data 11 luglio 2013 su portacampioni montante contatti spring-probe. I risultati sono i seguenti:

CELLA A

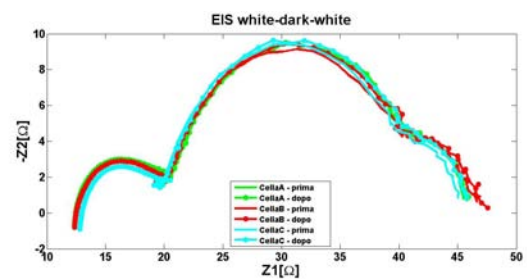
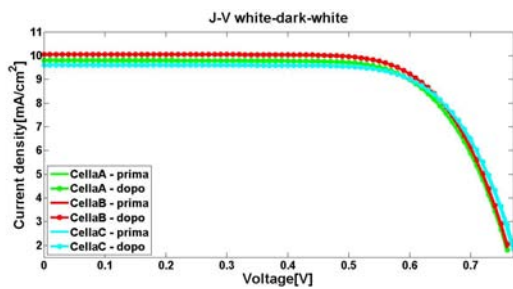
MISURA	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
PRIMA	0.782	9.85	14.66	69.82
DOPO	0.783	9.87	14.70	69.78
VAR. %	0.10	0.22	0.26	0.05

CELLA B

MISURA	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
PRIMA	0.782	10.12	15.10	70.04
DOPO	0.781	10.11	15.10	70.15
VAR. %	0.11	0.06	0.02	0.15

CELLA C

MISURA	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
PRIMA	0.792	9.66	14.75	70.75
DOPO	0.795	9.66	14.76	70.55
VAR. %	0.37	0.01	0.07	0.29

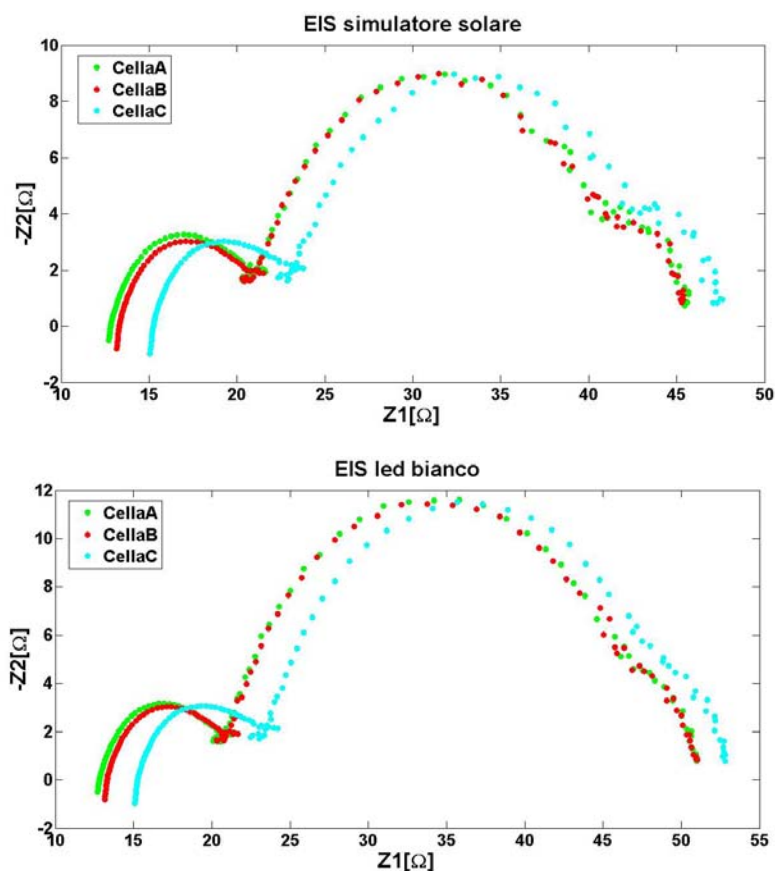


CONCLUSIONI

Come si vede dalle misure dc e dalle EIS, la misura dark non va a stressare in alcun modo la cella. I risultati prima e dopo la IV al buio, infatti, differiscono per pochi punti percentuali nelle misure dc e presentano grafici praticamente sovrapposti nelle misure di EIS e IV sotto illuminazione. Le piccole variazioni sono imputabili alla non stabilità della cella e ad errori di misura.

4.2.5 Confronto tra simulatore solare e sorgente a led

Si vuole valutare la qualità dell'irraggiamento della cella attraverso simulatore solare, confrontandola con una sorgente a led pilotata in corrente con tecnica PWM. Questa misura è necessaria per verificare che il rumore presente nelle EIS fatte con simulatore solare sia effettivamente dovuto alla sorgente di irradiazione. Come si può notare infatti dalle figure 4.2.5 che la EIS a bassa frequenza relativa al simulatore solare è più rumorosa rispetto alla EIS relativa al led bianco.



PROCEDURA

Per questa prova è stato utilizzato un fotodiiodo con un circuito amplificatore di corrente. Questo perchè il fotodiiodo permette di visualizzare picchi di notevole velocità senza influenze da fattori esterni. La velocità sarà limitata dalla capacità del fotodiiodo stesso e dal circuito amplificatore. La tensione è stata poi misurata con una smu per 100s. In figura 4.8 sono stati graficati i valori di tensione normalizzati rispetto alla media dei valori acquisiti (Le sorgenti non sono tarate alla stessa potenza, ma quello che interessa in questo caso è la forma).

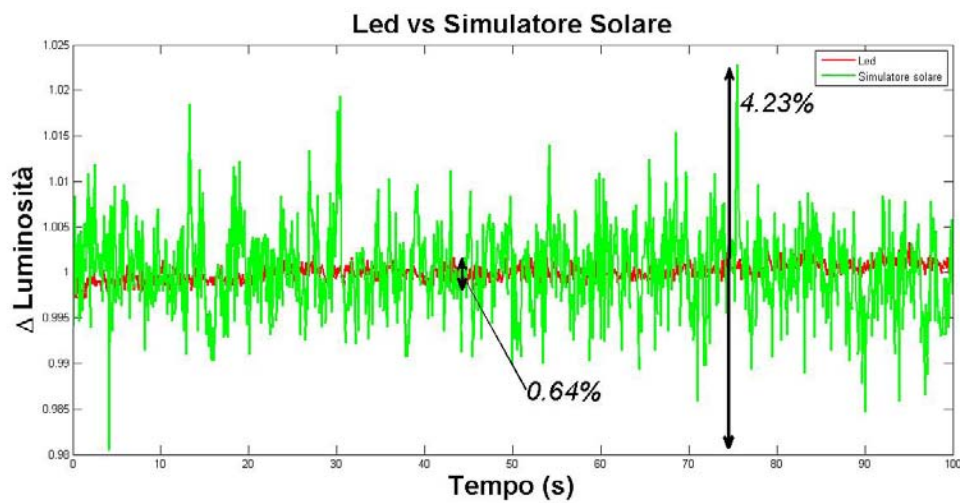


Figura 4.8: Valutazione di rumorosità delle sorgenti di illuminazione.

Si può notare come il simulatore solare presenti degli spike di luminosità dovuti al controllo della lampada, mentre la sorgente a led provoca solo un piccolo rumore sovrapposto alla media dovuto al pilotaggio con tecnica PWM. Questi spike, presenti a basse frequenze, vanno poi a influire sulla misura di EIS proprio nelle stesse frequenze. Per questo motivo è stato scelto di caratterizzare le celle utilizzando una sorgente a led. Questo è possibile in quanto nelle celle DSSC la parte UV, che è fortemente presente nel simulatore solare e poco nella sorgente a led, è dannosa e modifica di pochi punti l'efficienza della cella. Queste infatti presentano un picco di assorbimento nel verde, ben presente nelle sorgenti a led.

4.3 Stress Elettrici

Quello che si vuole fare, in questa e nelle prossime due sezioni, è studiare in modo separato gli effetti che provocano sulla cella il passaggio di una corrente costante al buio, la temperatura e l'illuminazione. Alla fine di ogni stress vengono analizzati i parametri del modello per capire meglio che cosa si è degradato all'interno della cella cercando di dare delle motivazioni fisiche. Tutti questi fattori di degrado sono normalmente studiati in tutti i tipi di cella fotovoltaica, in quanto sono elementi che intrinsecamente fanno parte del normale funzionamento della cella. Quello che viene fatto in laboratorio è cercare di accelerare questi fattori di degrado, che impiegherebbero altrimenti un tempo troppo lungo per degradare la cella, andando ad aumentare i parametri che caratterizzano lo stress: per esempio raddoppiando o triplicando la corrente nominale della cella in uno stress elettrico o raddoppiano o più l'irraggiamento in uno stress ottico e così via.

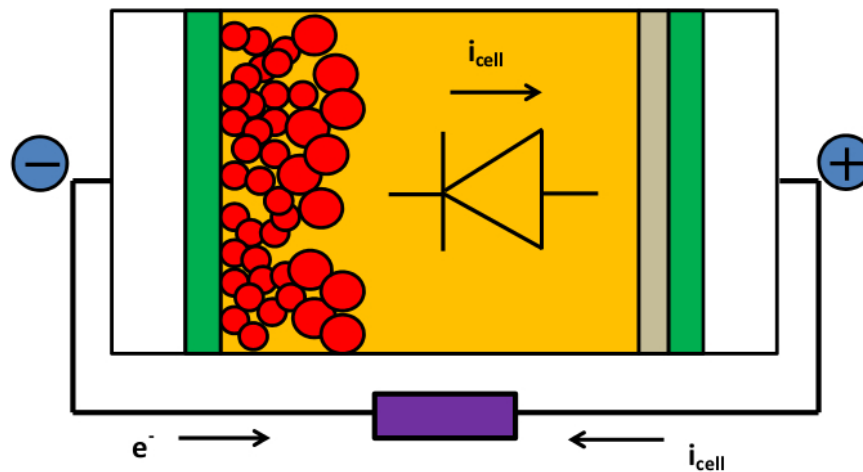


Figura 4.9: Schema elementare di una cella DSC in cui viene evidenziato il diodo dello schema base equivalente.

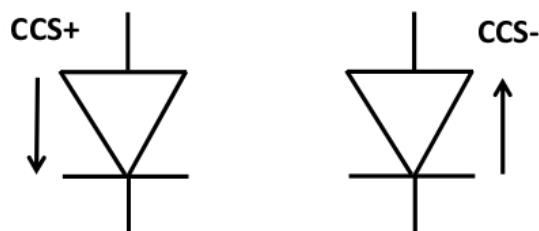


Figura 4.10: Verso della corrente che scorre nel diodo equivalente della cella nel caso di stress CCS+ e CCS-.

In questa sezione si è andati a studiare in particolare gli effetti del passaggio all'interno della cella di una corrente costante, sia da anodo a catodo che viceversa, mantenendo la cella

sempre al buio. Questa condizione si verifica nell'odierno funzionamento del pannello solare quando non viene usato nessun sistema per ovviare alle anomalie e una cella si trova ad operare in condizione di non illuminazione, mentre le altre celle si trovano in una condizione nominale di irraggiamento. Questa viene identificata come anomalia di funzionamento del pannello.

Per identificare le due tipologie di stress, verrà chiamato CCS+ (Positive Current Constant Stress) quello in cui la corrente scorre dal contro-elettrodo all'elettrodo di catodo e CCS- quello in cui la corrente scorre dall'elettrodo di catodo al contro-elettrodo. Nel caso dello stress CCS+ la cella lavora come un carico e la corrente scorre nella stessa direzione della corrente di buio. In questa condizione quindi il diodo, del circuito equivalente della cella, viene polarizzato in diretta, come da figura 4.10. Nel caso dello stress CCS-, invece, la cella ha un funzionamento normale, cioè la corrente scorre nello stesso verso di quando la cella viene illuminata da una sorgente. In questa condizione il diodo del circuito equivalente viene mantenuto in polarizzazione inversa, come da figura 4.10.

Le correnti utilizzate in questo stress sono pari a 20, 30 e 40 mA/cm^2 . Facendo una caratteristica I-V al buio con il parameter si ottiene la polarizzazione della cella in queste condizioni. Possiamo dire che il primo quadrante corrisponde alle correnti e tensioni in gioco dello stress CCS+, mentre il terzo quadrante corrisponde con le tensioni e correnti in gioco dello stress CCS-. Il tutto può essere verificato guardando lo schema di figura 4.9. I risultati della misura sono mostrati in figura 4.11.

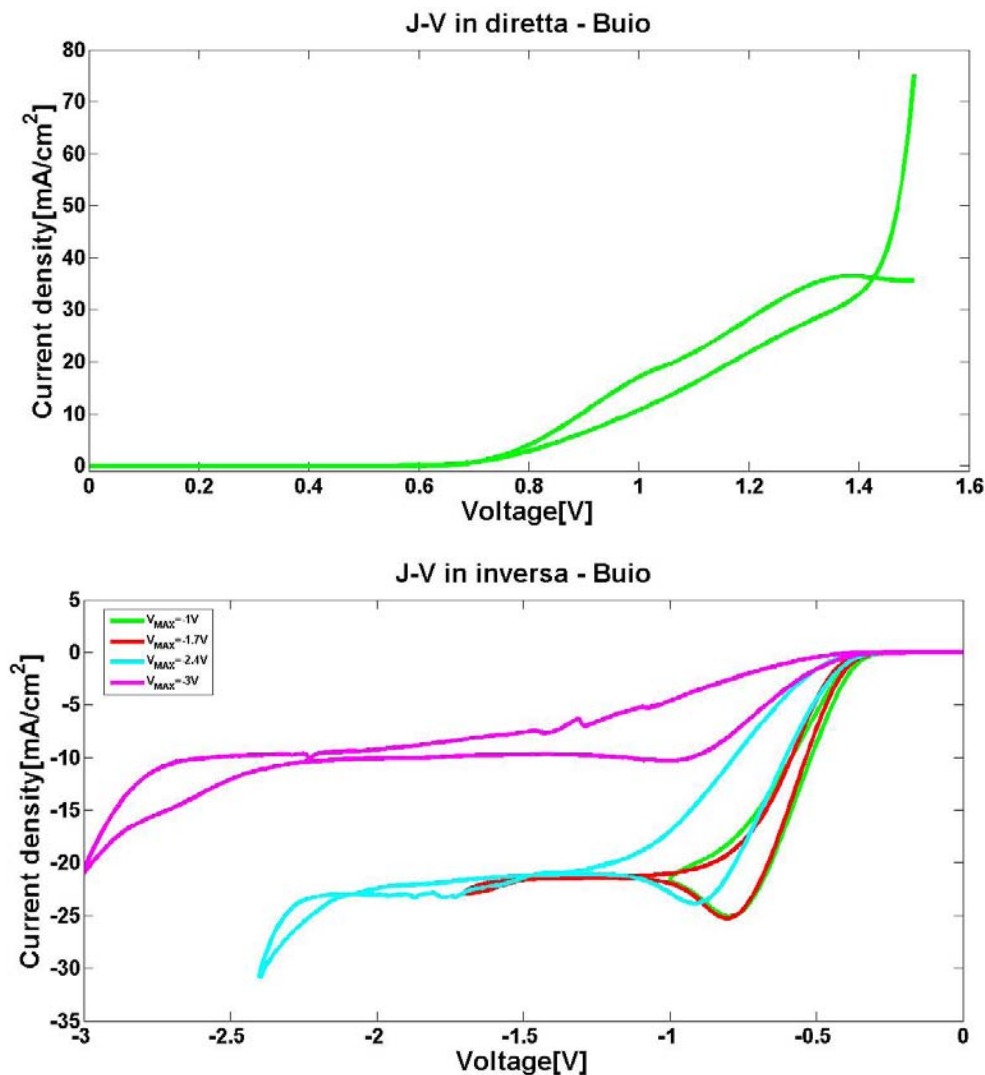


Figura 4.11: Caratteristiche I-V al buio sia in diretta che in inversa.

Dalla caratteristica in diretta si nota una forte isteresi, un vero e proprio salto di valori, tra la misura in andata, da 0V al 1.5V, e la misura di ritorno, da 1.5V e 0V. La cosa fondamentale è che la caratteristica ha un punto in cui varia la sua pendenza: non presenta più un funzionamento standard di cella fotovoltaica. Salvo il fenomeno di isteresi, quello che si ha è una saturazione della corrente quando si supera la soglia di circa $40\text{mA}/\text{cm}^2$. Queste misure sono state fatte in un campione del X° set, mentre gli stress sono stati effettuati su campioni del VIII° set. I valori nominali di corrente potrebbero quindi essere diversi a causa di una diversa tecnica di costruzione e di un cambio di materiali usati per la produzione delle celle stesse. In laboratorio sono stati effettuati anche dei test a correnti superiori a $40\text{mA}/\text{cm}^2$. Non verranno però qui inseriti in quanto vi è una morte delle celle a poche ore dall'avvio dello stress senza variazioni significative dei parametri. Probabilmente vi è una correlazione tra queste misure al buio e il fatto che la cella non possa sopportare correnti di una certa intensità. Si suppone in particolare che la rottura della cella ad alte correnti sia dovuta ad un breakdown della cella stessa dovuto a vari fattori tra i quali l'elettrolita e il contro-elettrodo.

Per quanto riguarda la caratteristica in inversa, sono state effettuate più prove variando la tensione massima da far raggiungere alla cella. Anche in questo caso si ha una variazione di pendenza e dei fenomeni di isteresi che aumentano con l'aumentare della tensione massima. I fenomeni di isteresi sono legati alla velocità della misura rispetto alla velocità di risposta della cella. In particolare si presume che l'elettrolita, componente molto lento della cella, non riesca a muoversi così velocemente rispetto alle variazioni di tensione applicate dalla misura. Si è verificato infatti che modificando il delay-time della misura i fenomeni di isteresi vanno ad attenuarsi in modo considerevole.

E' possibile inoltre notare che superato un certo valore di tensione la cella comincia a degradarsi. Le correnti infatti variano pesantemente con la tensione massima raggiunta. Questo è stato verificato andando ad effettuare delle caratterizzazioni sotto illuminazione prima e dopo la misura al buio: vi è una grossa variazione sia nei parametri DC che nelle EIS.

Per tutte le tipologie di stress elettrico si è andati ad utilizzare un driver in corrente pilotato con un alimentatore da laboratorio. La corrente è settabile grazie a dei trimmer multi-giro. Ad ogni step di ore prefissato il vetrino è stato scollegato dal circuito di stress e caratterizzato (JSC, VOC, JV ed EIS) per monitorare la variazione dei parametri e la cinetica di degrado. Gli stress sono stati effettuati sui vetrini 2, 5 e 7 del set VIII. Le caratterizzazioni iniziali si trovano nelle appendici B.1 e B.2. Una cosa interessante si nota quando si deve interrompere lo stress per lunghi periodi. In questi casi la cella tende a migliorare le sue performance o si mantiene stabile, ma non continua a degradare.

4.3.1 Stress CCS+

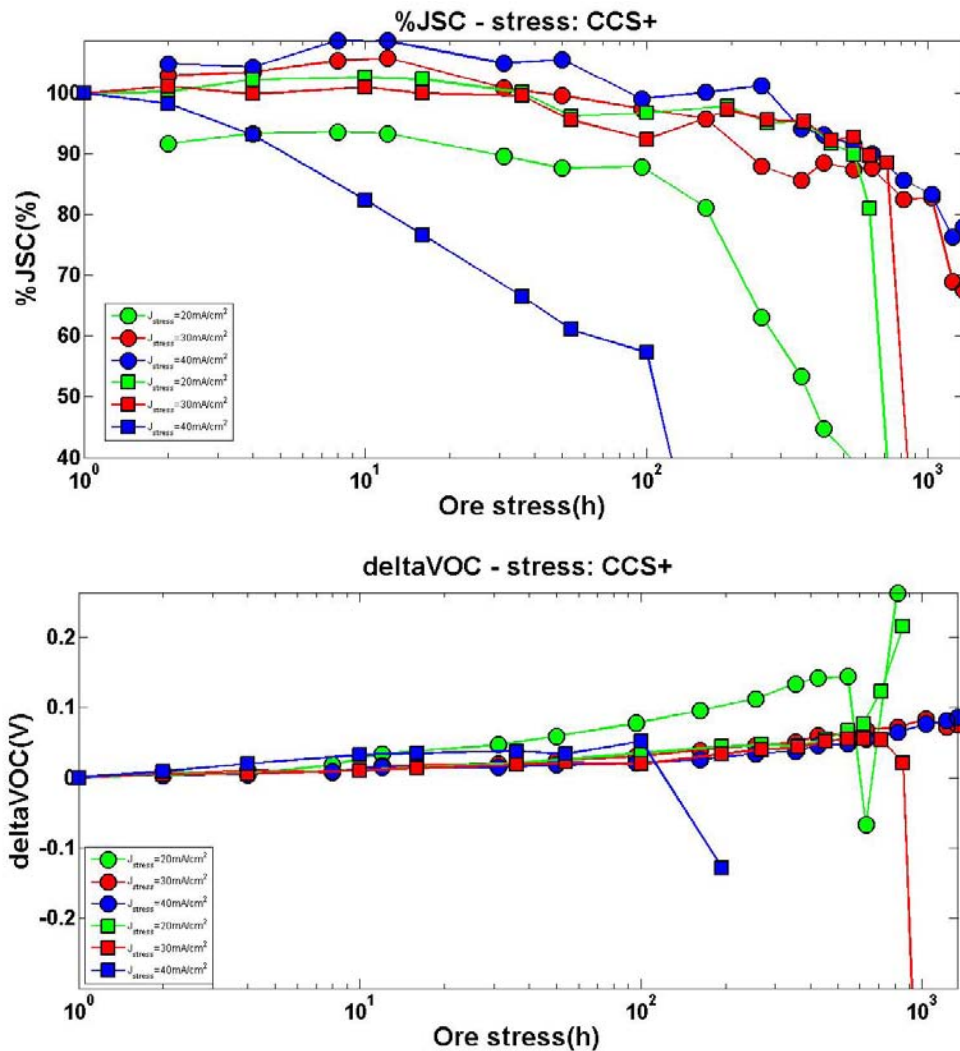


Figura 4.12: Cinetiche di degrado dello stress CCS+.

Nelle figure 4.12 sono graficate le cinetiche di degrado riguardanti gli stress CCS+. In particolare il vetrino 2 e 7 sono stati degradati con lo stesso tipo di stress: celle A @ $20\text{mA}/\text{cm}^2$, celle B @ $30\text{mA}/\text{cm}^2$, celle C @ $40\text{mA}/\text{cm}^2$. Sia la J_{SC} che la V_{OC} sono state normalizzate usando la misura a 0h di stress (misura fresh). Salvo per due celle (rispettivamente indicate in figura con il cerchio verde e il quadratino blu), sia la J_{SC} che la V_{OC} presentano un trend ben preciso indipendentemente dalla corrente applicata. Per quanto riguarda la J_{SC} si ha un incremento iniziale fino a circa 100h di stress per poi calare gradualmente nelle restanti ore. La rottura della cella si ha improvvisamente nell'intorno delle 800/1000h di stress in cui la J_{SC} scende sotto il 20% in modo brusco, se non anche si annulla. La V_{OC} presenta invece un piccolo ma costante incremento fino alla morte, tranne per le due celle che sono già state scartate anche nella J_{SC} .

Si andrà ora a graficare separatamente le caratteristiche I-V e le EIS per le celle 7A @

$20\text{mA}/\text{cm}^2$, 2B @ $30\text{mA}/\text{cm}^2$ e 2C @ $40\text{mA}/\text{cm}^2$ che presentano una cinetica più coerente rispetto alle altre.

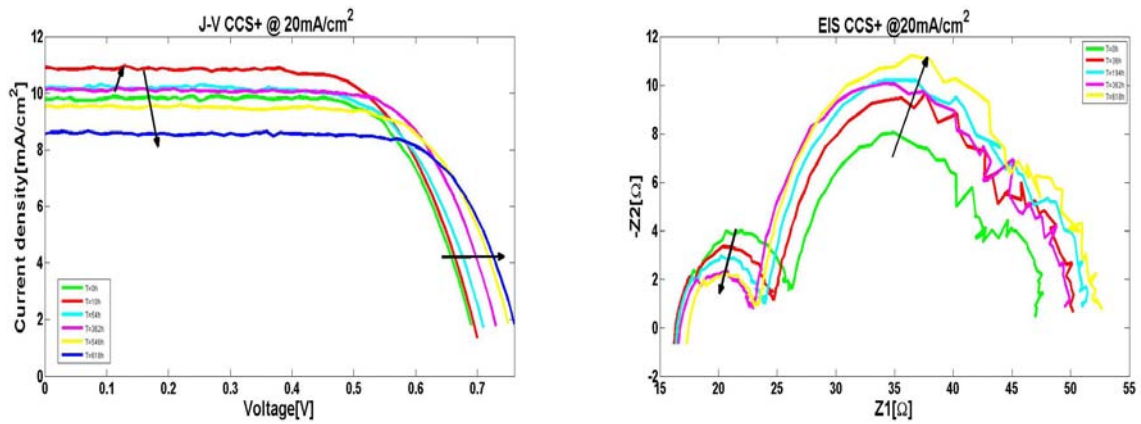
CCS+ @ $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 

Figura 4.13: J-V ed diagramma di Nyquist della EIS.

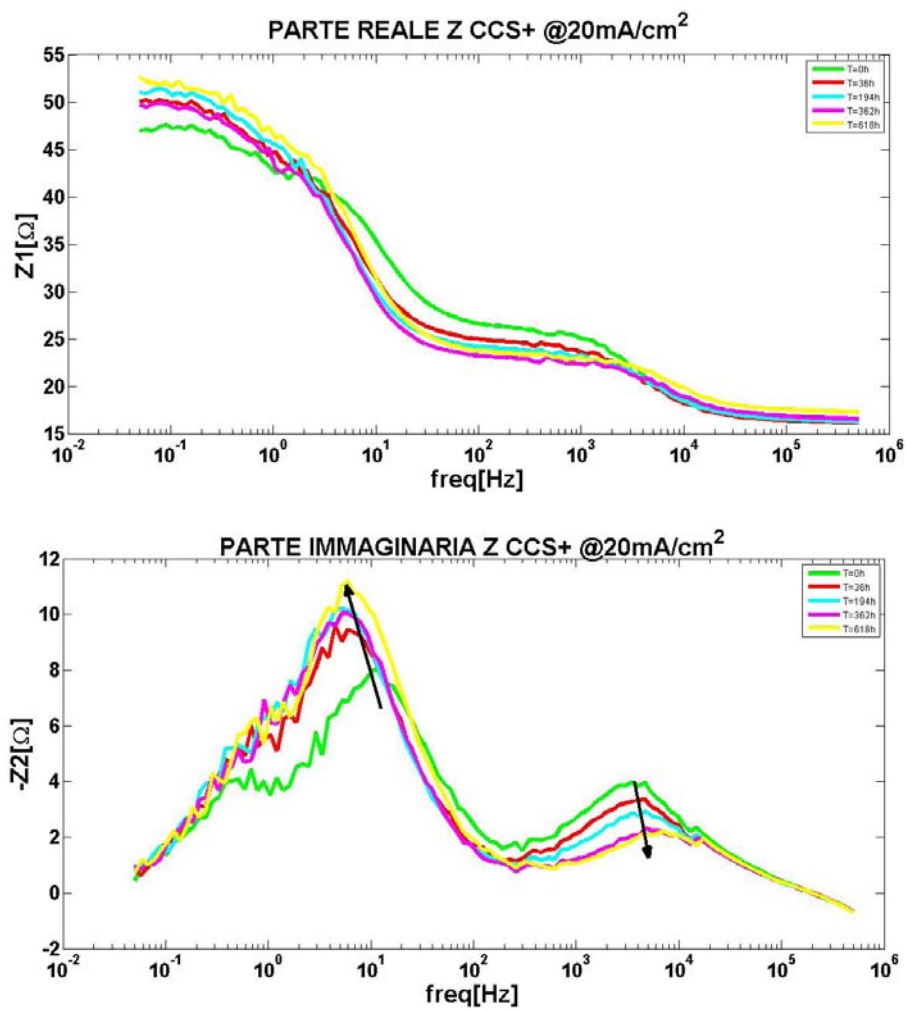


Figura 4.14: Parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS.

CCS+ @ $30\text{mA}/\text{cm}^2$

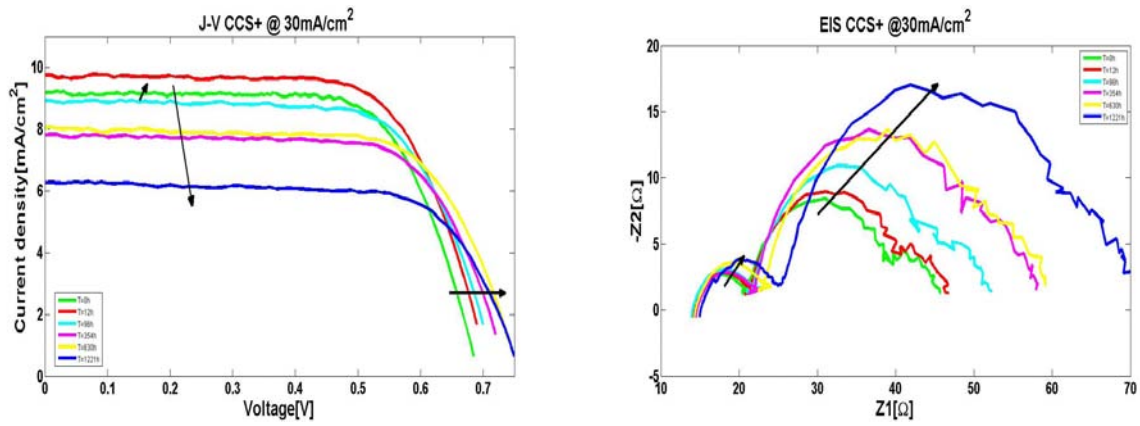


Figura 4.15: J-V ed diagramma di Nyquist della EIS.

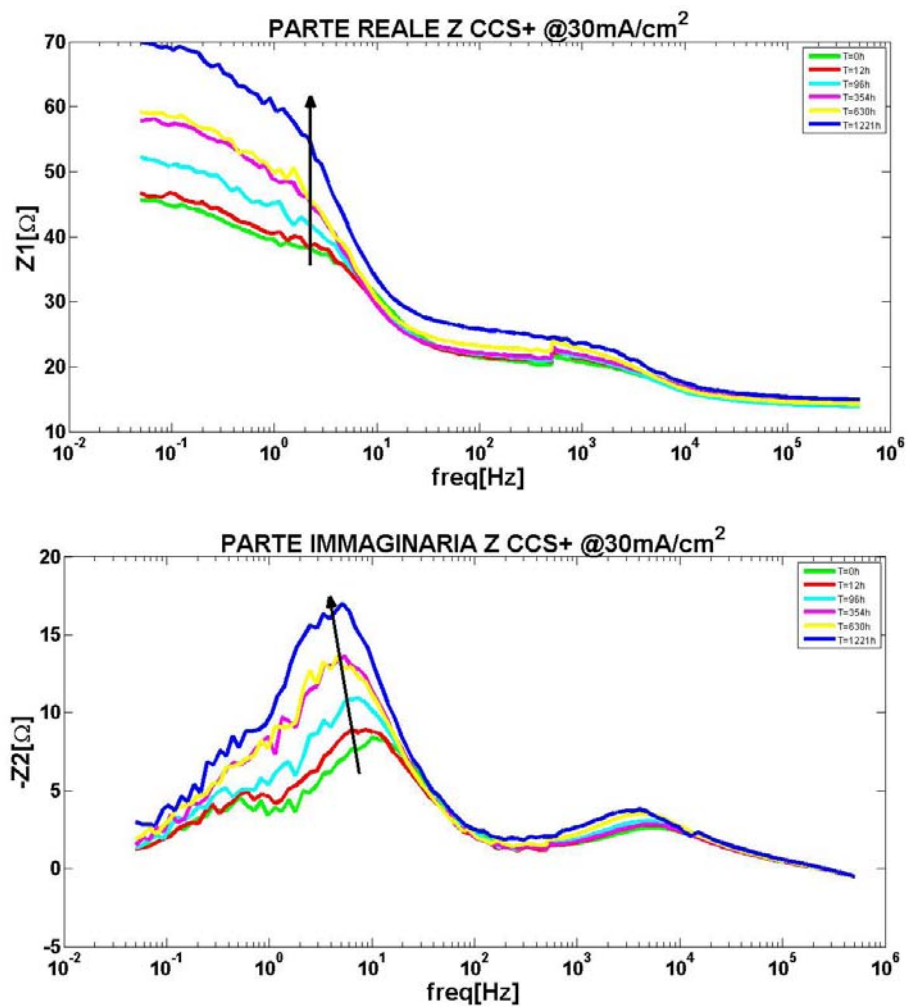


Figura 4.16: Parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS.

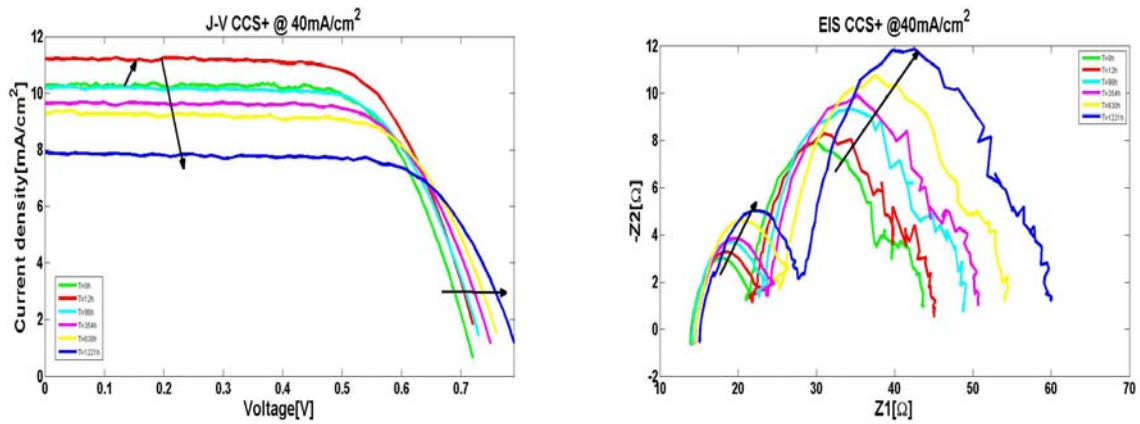
CCS+ @ $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 

Figura 4.17: J-V ed diagramma di Nyquist della EIS.

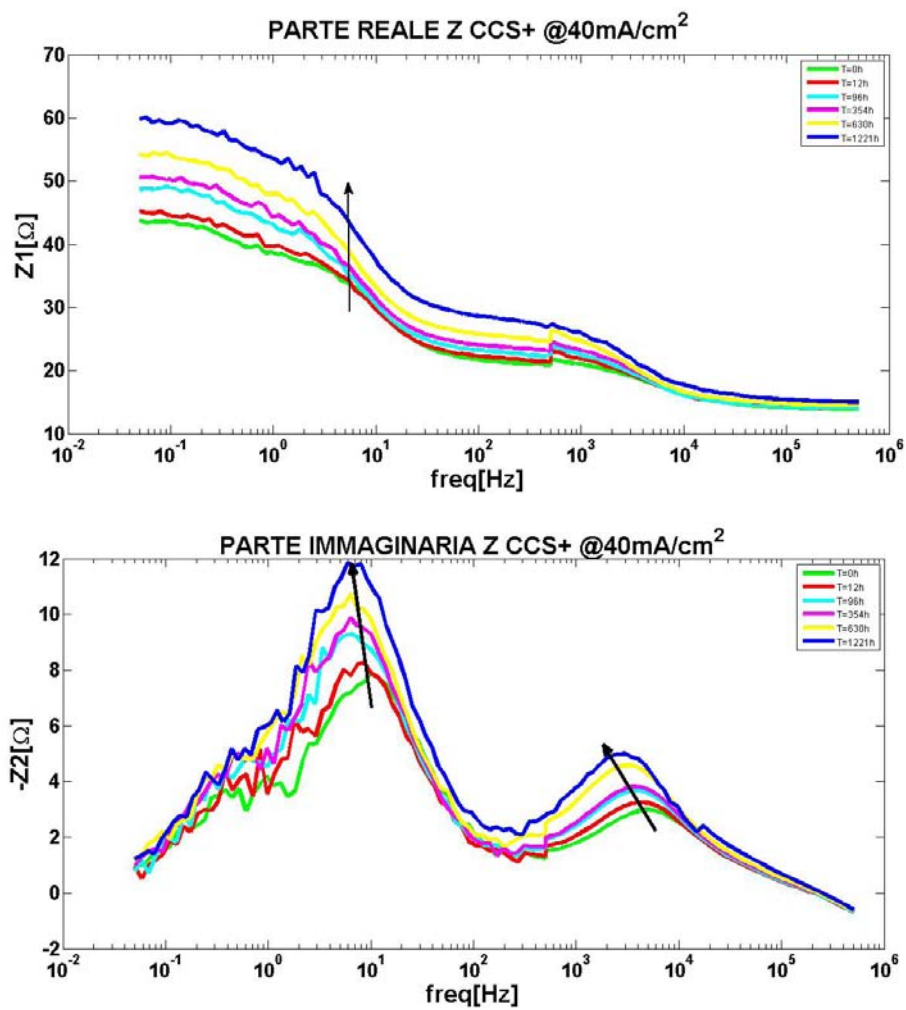


Figura 4.18: Parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS.

4.3.2 Stress CCS-

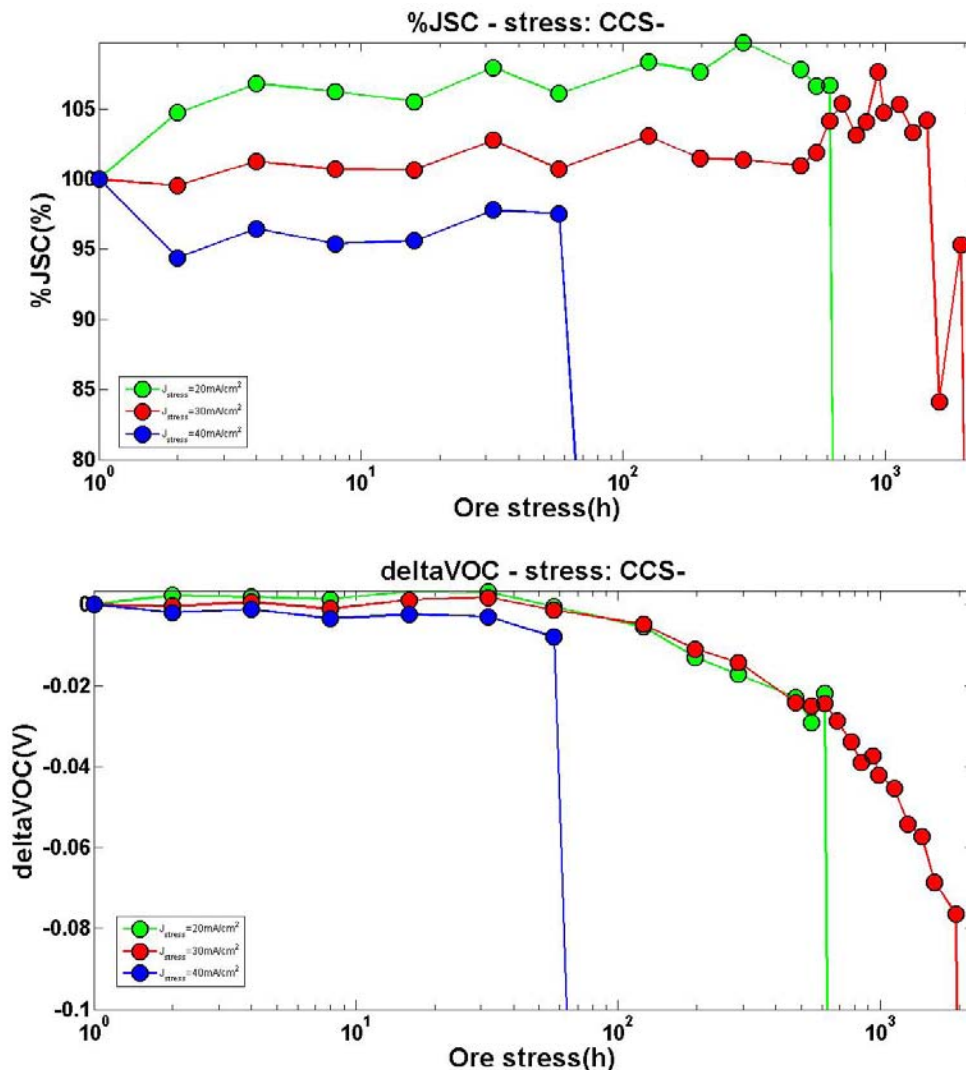


Figura 4.19: Cinetiche di degrado dello stress CCS-.

Nelle figure 4.19 sono graficate le cinetiche di degrado riguardanti gli stress CCS-. Il vetrino 5 è stato degradato in particolare con le seguenti correnti: celle A @ $20\text{mA}/\text{cm}^2$, celle B @ $30\text{mA}/\text{cm}^2$, celle C @ $40\text{mA}/\text{cm}^2$. Sia la J_{SC} che la V_{OC} sono state normalizzate per il campione misurato a 0h di stress (fresh). Tranne che per le primissime ore di stress, sia la J_{SC} che la V_{OC} presentano una cinetica con un trend ben preciso. La J_{SC} ha all'inizio una cella che presenta un miglioramento del 5%, una cella stabile e una cella che presenta un degrado iniziale del 5%. Possiamo attribuire però questo ad una instabilità intrinseca delle celle. L'andamento poi continua con una leggerissima crescita della corrente, che possiamo attribuire come quasi costante, fino alla morte improvvisa della cella dovuta ad un breakdown della stessa. La V_{OC} presenta invece una costante e piccola decrescita fino alla morte, con una variazione massima di circa 80mV dopo più di 1000h.

Si andrà ora a graficare separatamente le caratteristiche I-V e le EIS per le celle 5A @ $20\text{mA}/\text{cm}^2$ e 5B @ $30\text{mA}/\text{cm}^2$. La cella 5C @ $40\text{mA}/\text{cm}^2$ non presenta alcuna variazione

significativa dei parametri fino alla morte improvvisa dopo pochi passi di stress, quindi non verrà inserita.

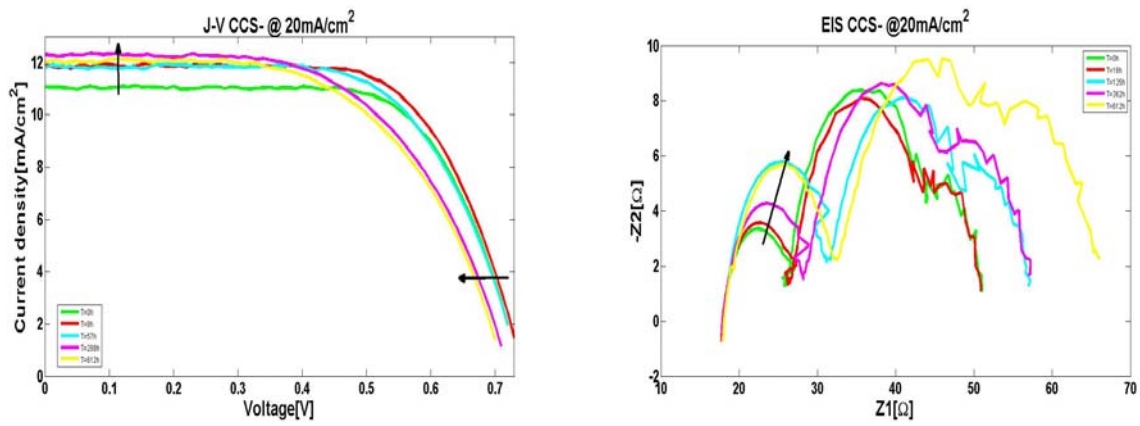
CCS- @ $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 

Figura 4.20: J-V ed diagramma di Nyquist della EIS.

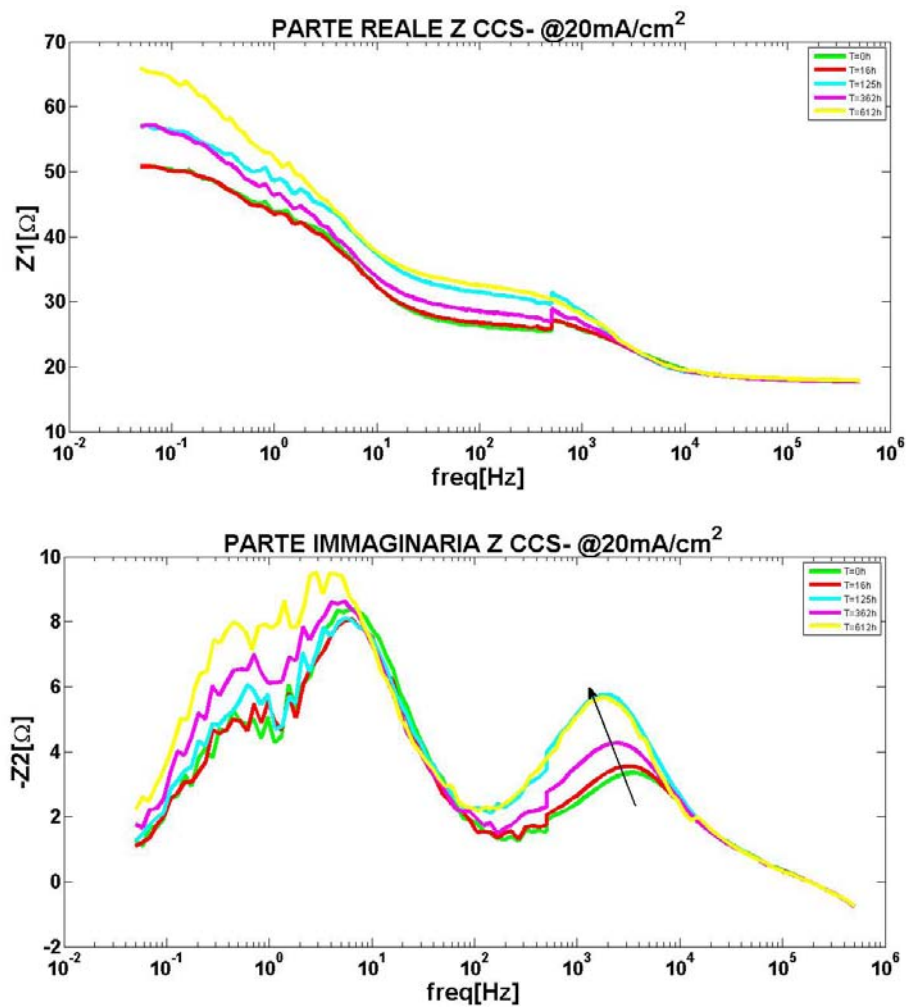


Figura 4.21: Parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS.

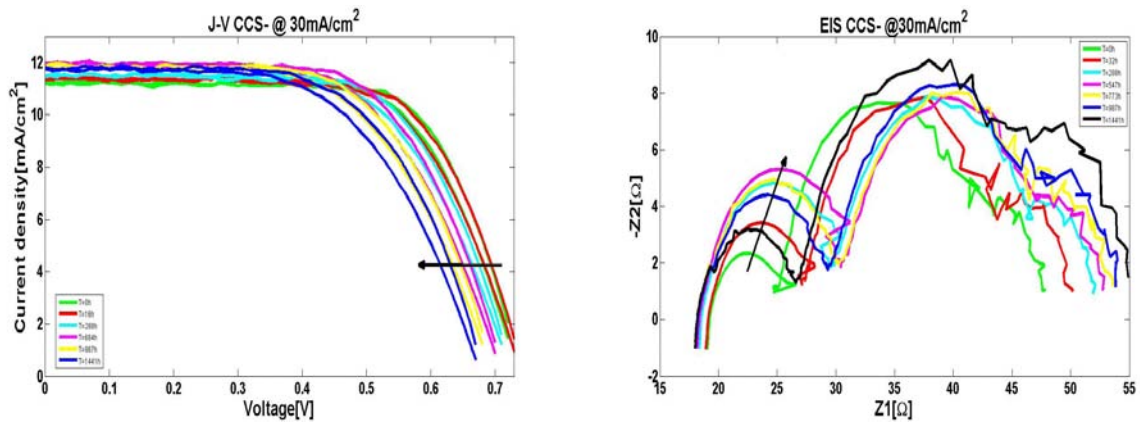
CCS- @ $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 

Figura 4.22: J-V ed diagramma di Nyquist della EIS.

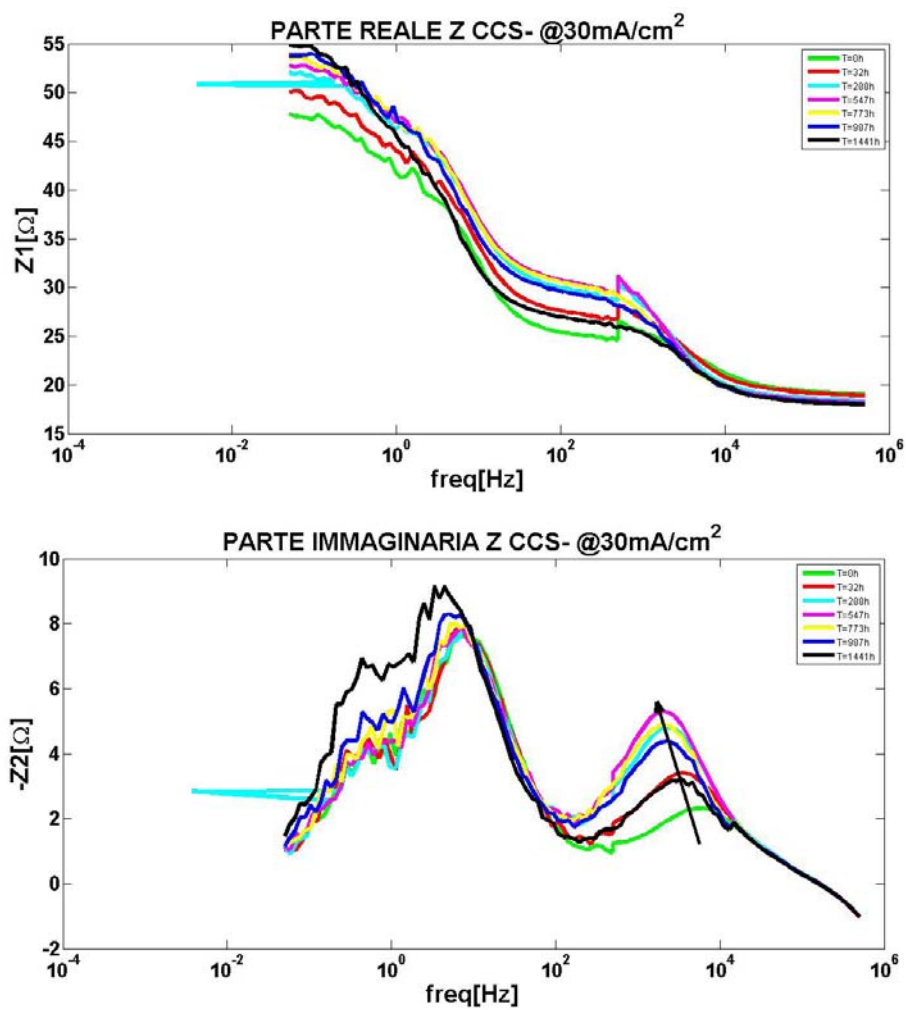


Figura 4.23: Parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS.

Foto dei vetrini dopo lo stress

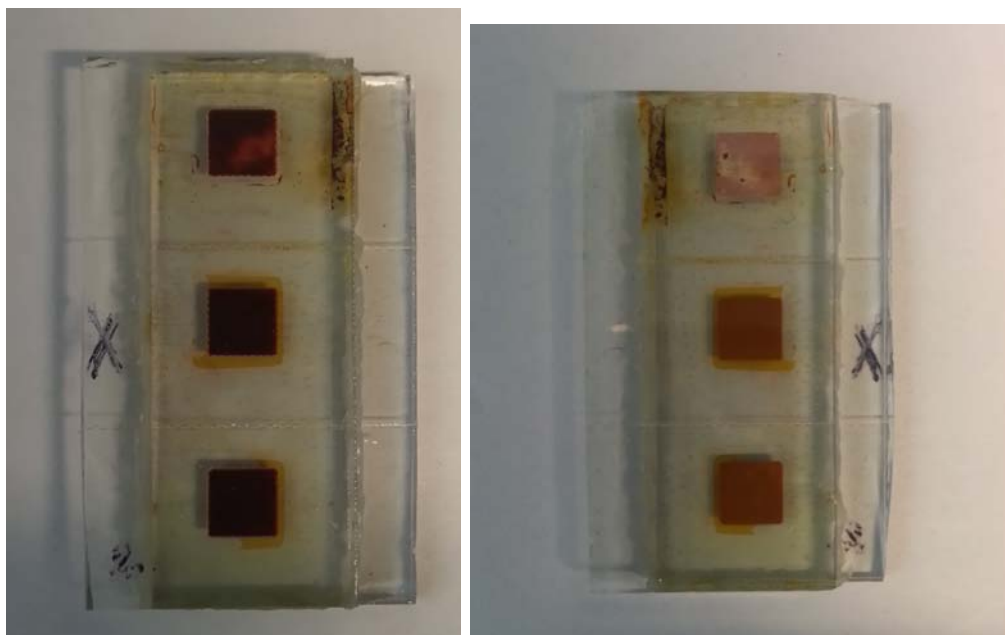


Figura 4.24: Foto, fronte e retro, della morte del vetrino 2 stressato CCS+.

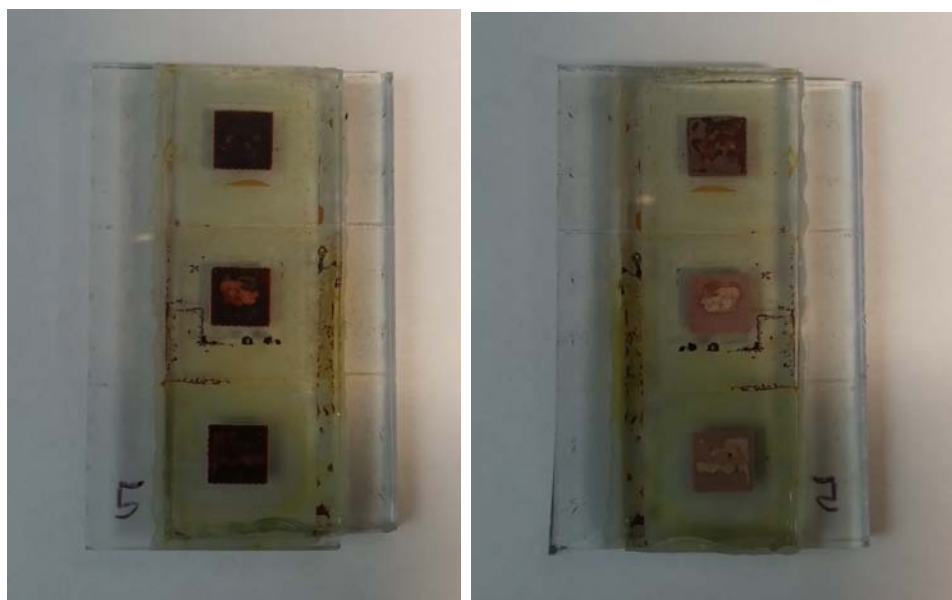


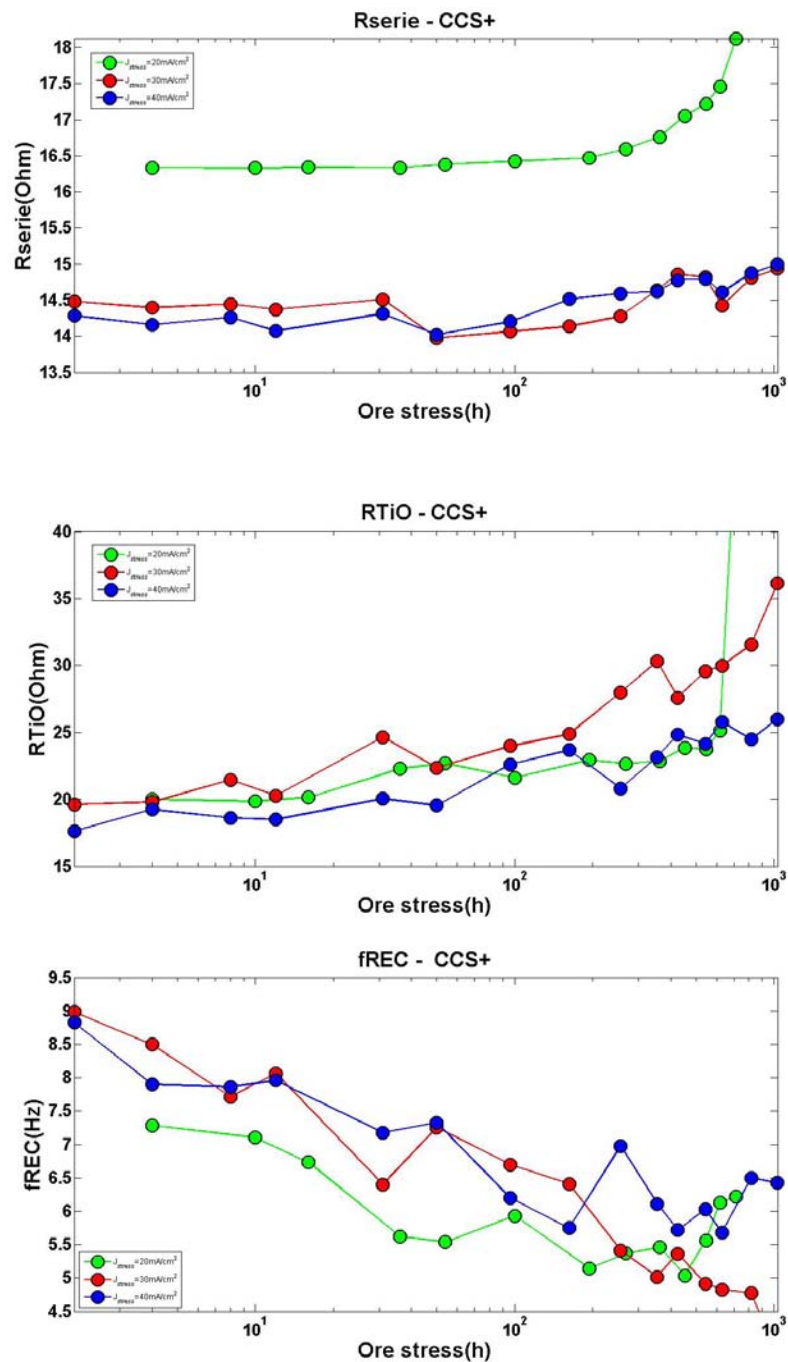
Figura 4.25: Foto, fronte e retro, della morte del vetrino 5 stressato CCS-.

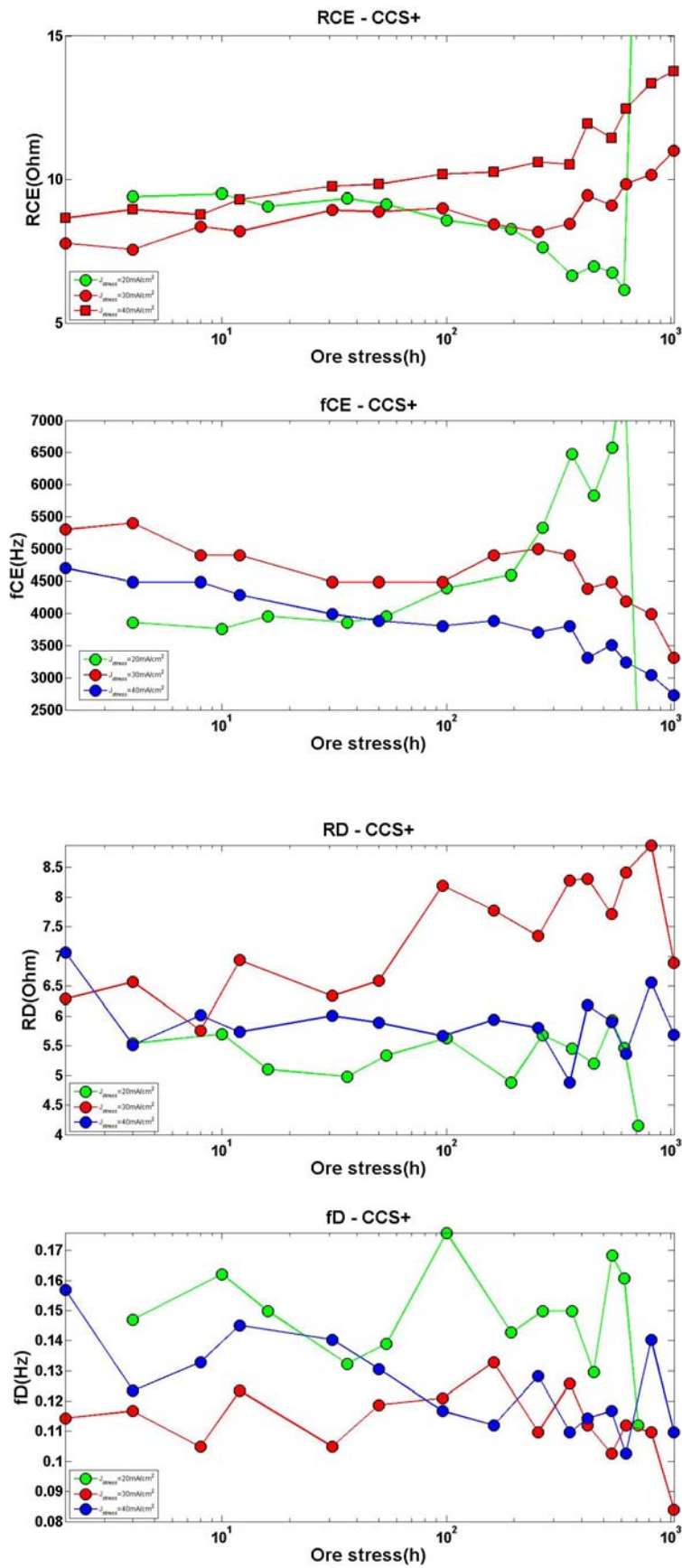
Dalle foto si notano delle macchie di colore più chiaro sia nello stress CCS+ che nello stress CCS- e si nota che l'elettrolita nello stress CCS- tende ad uscire dall'area attiva della cella e a distribuirsi anche su tutta l'area dove è presente l'incapsulante. I buchi sono imputabili al breakdown della cella negli ultimi passi di stress, mentre la fuoriuscita dell'elettrolita può avvenire durante tutto lo stress.

4.3.3 Cinetiche dei parametri del modello

Le cinetiche che verranno qui graficate si riferiscono al modello di figura 3.13. I parametri sono stati ricavati fittando i valori sia della parte reale che della parte immaginaria delle EIS come già descritto in precedenza. Per graficare invece nuovamente le EIS calcolate dai dati ricavati, plottandole sovrapposte alle EIS misurate, sono state utilizzate le relazioni viste nel paragrafo 3.2.2.

MODELLO CCS+





Impedenza ricavata dal modello - CCS+ @ 30mA/cm²

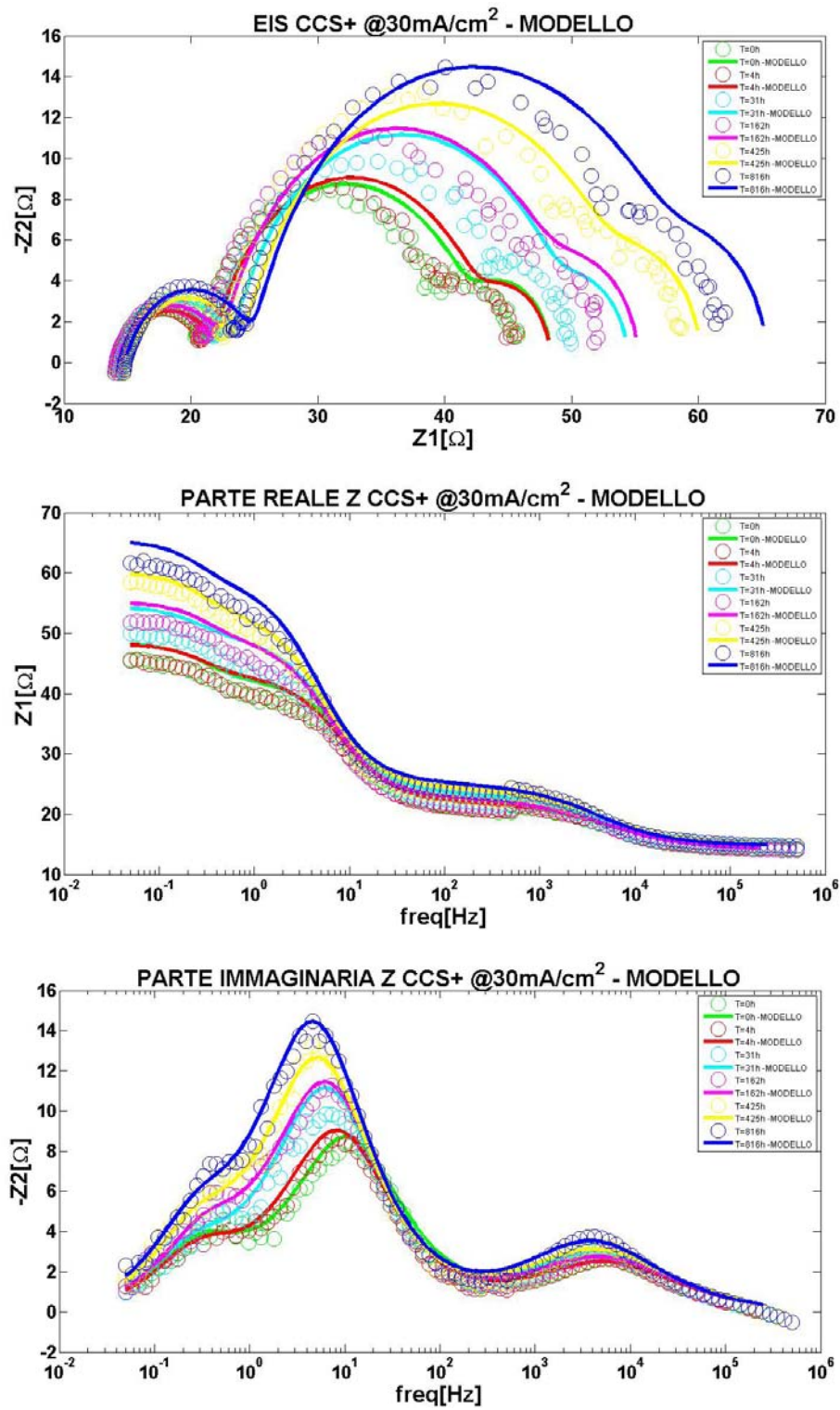
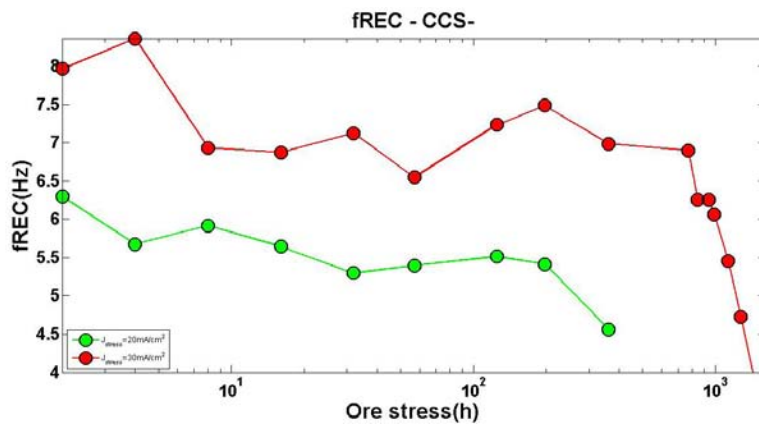
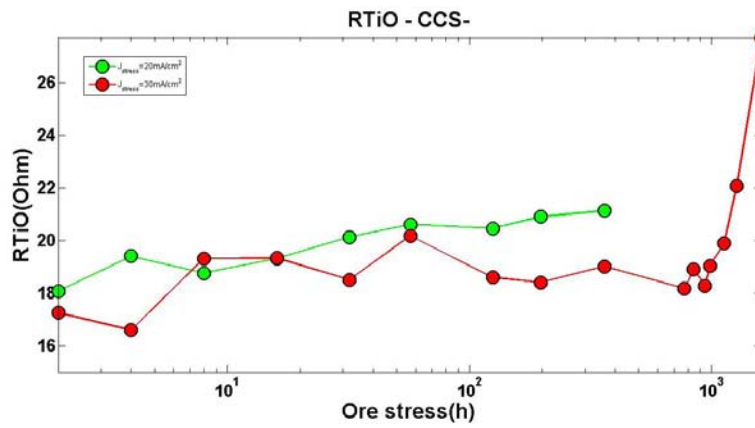
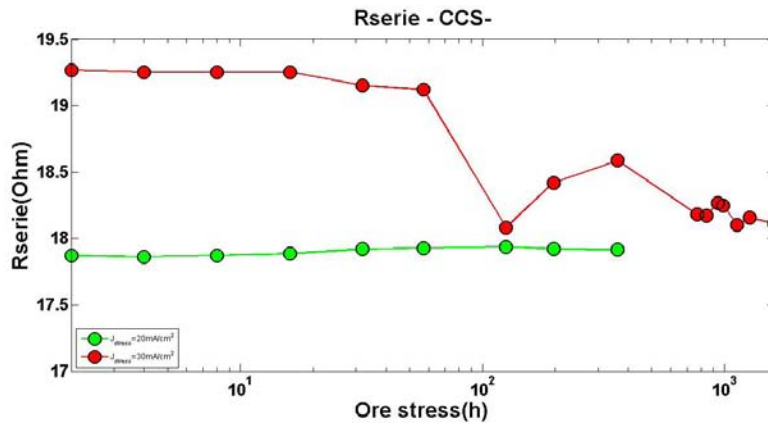
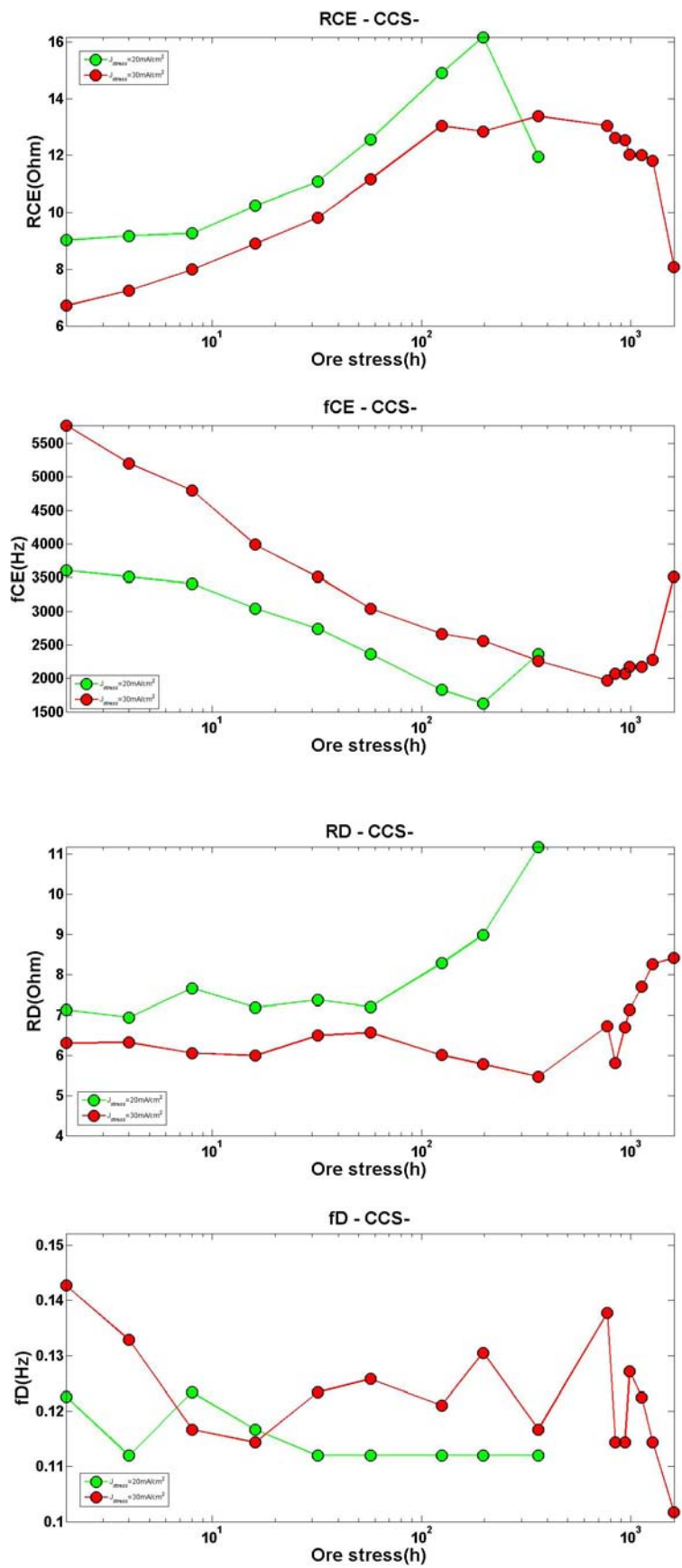


Figura 4.26: Diagramma di Nyquist, parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS e sovrapposizione con l'impedenza ricavata dal modello.

MODELLO CCS-





Impedenza ricavata dal modello - CCS- @ $30\text{mA}/\text{cm}^2$

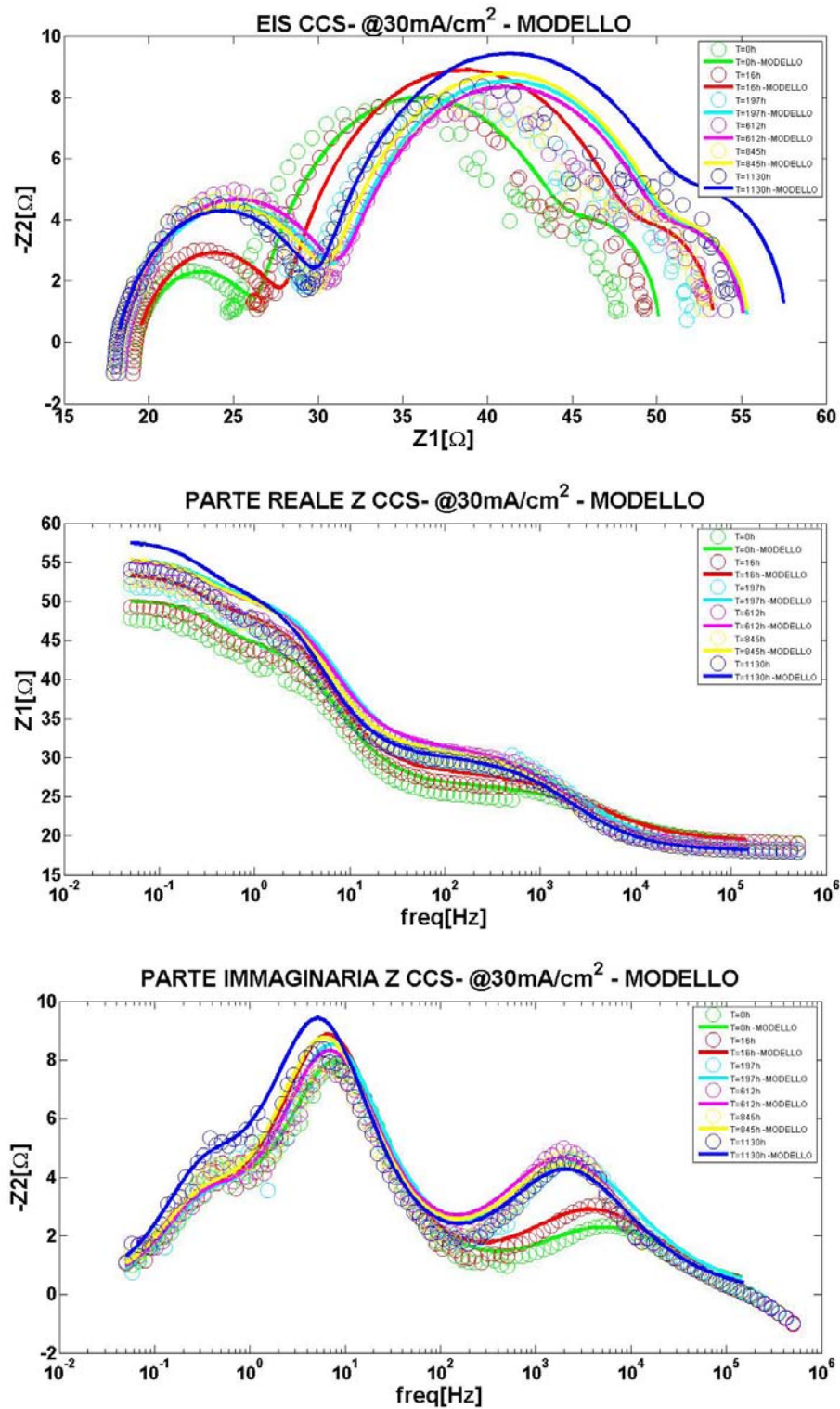


Figura 4.27: Diagramma di Nyquist, parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS e sovrapposizione con l'impedenza ricavata dal modello.

4.3.4 Considerazioni sullo stress elettrico

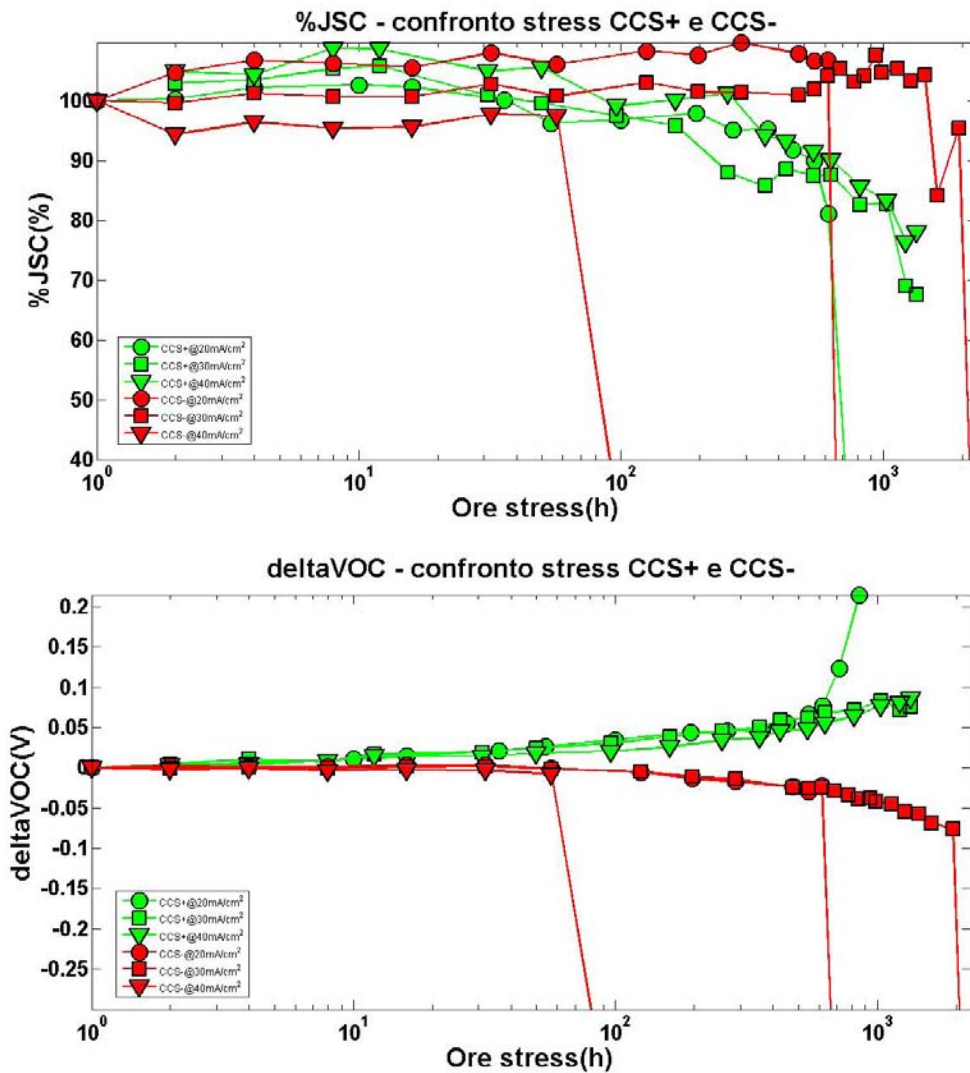


Figura 4.28: Confronto cinetiche di J_{SC} e V_{OC} degli stress CCS+ e CCS-.

Dallo stress CCS+ si nota in tutti i casi una leggera diminuzione della J_{SC} e un incremento della V_{OC} . Due sono i fenomeni prevalenti nelle caratteristiche di EIS: una forte variazione del lobo centrale attribuito all'interfaccia TiO_2 /colorante/elettrolita e una lieve variazione nel primo lobo a più alta frequenza attribuito al contro-elettrodo. Questo è confermato da un aumento della $RTiO$, da una diminuzione della f_{REC} , da un lieve aumento della R_{CE} e da una diminuzione della f_{CE} . L'aumento della V_{OC} è compatibile sia con una diminuzione della concentrazione di triioduro nell'elettrolita, che con un aumento della resistenza di ricombinazione R_{REC} , vedi eq 3.10. La prima ipotesi si verifica andando a vedere la cinetica di R_D . Questa infatti dipende dalla concentrazione di triioduro secondo la seguente relazione:

$$R_D = \frac{k_B T \delta}{n^2 q^2 [I_3^-] D} \quad (4.1)$$

Come possiamo vedere dal grafico della R_D , questa si mantiene praticamente costante, salvo per il rumore dovuto alla misura di EIS (fatta con il simulatore solare). Questo sia per lo stress a $20mA/cm^2$ che per lo stress a $40mA/cm^2$. Lo stress a $30mA/cm^2$ presenta invece un piccolo aumento della resistenza R_D che porta però a piccole variazioni di concentrazione che non giustificano la variazione di V_{OC} . Possiamo quindi concludere che la concentrazione di triioduro non sia il fattore dominante sulla variazione della V_{OC} . La velocità di spostamento delle specie nell'elettrolita, che si ricava dalla f_D , rimane anch'essa pressoché costante. Questo conferma il fatto che il terzo lobo rimane costante per tutti i passi di stress, anche se dal diagramma di Nyquist può sembrare il contrario. Come già spiegato, la possibilità di visualizzare l'intero lobo dell'elettrolita è conseguenza di un buon fitting dei parametri del TiO_2 . Questo comporta però anche un margine di errore da non trascurare. Per quanto riguarda una variazione della R_{REC} si deve guardare la cinetica della R_{TiO} . Come possiamo notare vi è un incremento notevole di questa resistenza. Si passa infatti da un valore di 20Ω e si raggiunge un valore pari a 37Ω . Dalla teoria sul modello della DSSC si vede che tale resistenza dipende dal prodotto delle due resistenze chiamate: R_T e dalla R_{REC} . R_{REC} inoltre dipende anche dalla f_{REC} secondo la seguente relazione:

$$\omega_{REC} = \frac{1}{(R_{REC}Q_{CPE})^{\beta_{CPE}}} \quad (4.2)$$

dove β_{CPE} è un parametro mantenuto costante a 0.9, come già detto in precedenza, mentre Q_{CPE} rimane incognito. Quello che si può conoscere non è il valore assoluto di R_{REC} e R_T , ma il loro andamento rispetto al valore di partenza. L'ipotesi che viene fatta è che Q_{CPE} rimanga costante. In particolare si trovano le cinetiche in figura 4.29.

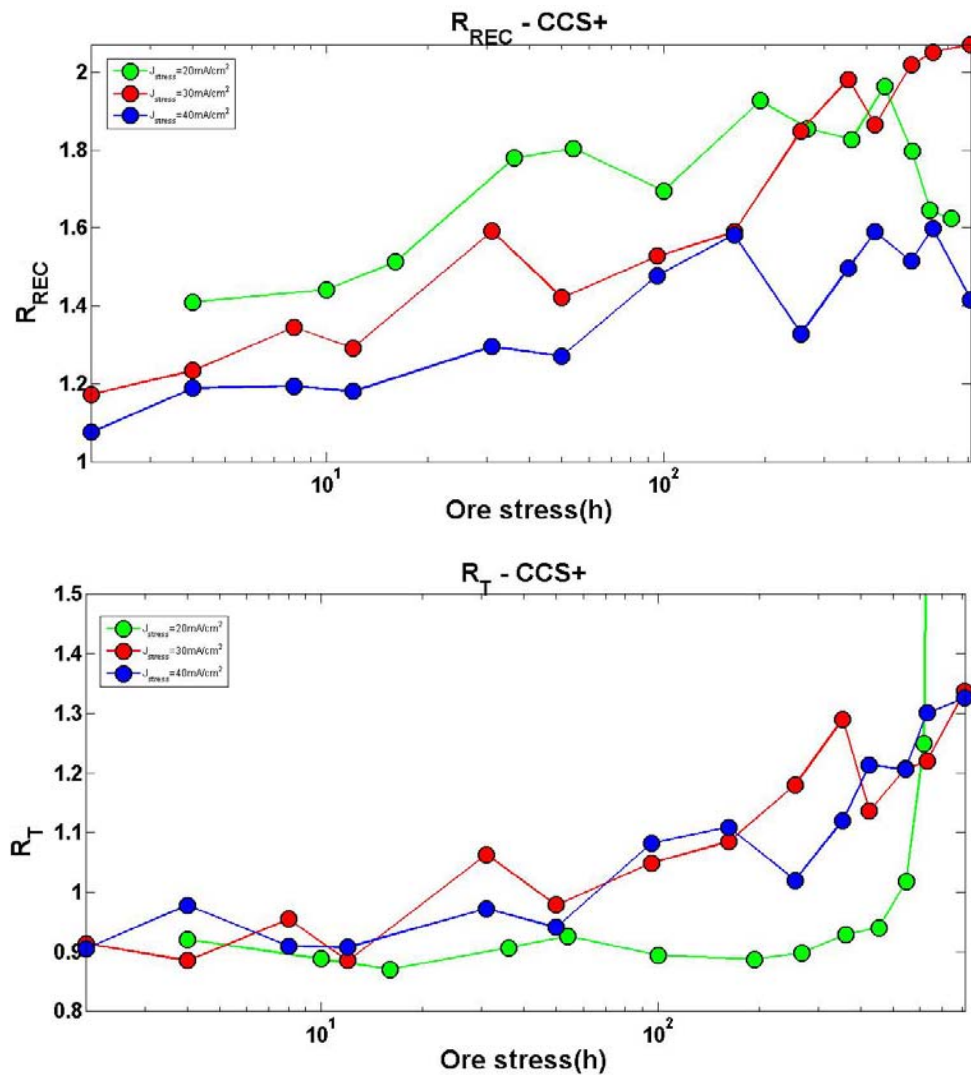


Figura 4.29: Cinetiche di R_{REC} e di R_T nello stress CCS+.

Notiamo un aumento di entrambe le resistenze, ma in particolare un aumento marcato della R_{REC} . Questo implica una diminuzione della ricombinazione tra l'elettrone in banda di conduzione del TiO_2 e l'elettrolita o il colorante. La cosa è confermata anche dal grafico della f_{REC} . Infatti la f_{REC} è inversamente proporzionale al tempo di vita medio degli elettroni nel semiconduttore. Quindi se come in questo caso la f_{REC} diminuisce, si ha un aumento del tempo di vita medio degli elettroni, che comporta un aumento della lunghezza di diffusione degli elettroni nel TiO_2 . Per stimare il valore nominale della R_{REC} e la causa di questa variazione si dovranno utilizzare altri strumenti di analisi appoggiati alla misura di EIS. Tornando all'aumento di V_{OC} , questo è pienamente confermato dall'aumento della R_{REC} . Infatti diminuendo la ricombinazione diminuisce anche il fattore di ricombinazione che compare al denominatore nella relazione 3.10.

Il fatto invece di avere una variazione della caratteristica I-V marcata soprattutto vicino alla tensione di circuito aperto fa pensare ad una variazione della resistenza serie totale. Questo fenomeno lo si rileva anche dalla parte reale dell'impedenza. La carica complessiva presente nel semiconduttore viene invece calcolata grazie alla f_{REC} e alla R_{REC} . Avendo f_{REC} che

diminuisce e R_{REC} che aumenta proporzionalmente, è possibile concludere che C_μ rimane costante.

Anche il contro-elettrodo subisce un degrado: si vede dalla variazione del primo lobo dalla EIS a più alta frequenza, ma la variazione dipende dal valore della corrente di stress. Nel caso di correnti elevate si ha da un aumento della R_{CE} ed una diminuzione della f_{CE} . Questo può essere attribuito ad un degrado del platino, che andrebbe a rallentare quindi lo scambio di elettroni tra l'elettrolita e il contro-elettrodo stesso. E' noto infatti che uno stress in corrente possa andare ad accelerare il processo di corrosione del Platino causato dalla soluzione elettrolitica. La cosa è confermata da un aumento della costante di tempo della reazione: $\tau_{CE} = 1/\omega_{CE}$, visibile nella parte immaginaria della EIS. Nel caso dello stress a $20mA/cm^2$ si ha invece un'inversione di tendenza. I diversi comportamenti potrebbero essere dovuti ad un diverso funzionamento della cella: come è già stato visto, infatti, la caratteristica IV tende a saturare in corrente se si supera un certo valore di tensione. Lo stesso comportamento è stato visto in entrambe le celle stressate a $20mA/cm^2$.

Nello stress CCS- si ha un comportamento completamente differente: J_{SC} rimane praticamente costante quasi fino alla rottura della cella, mentre V_{OC} è costante fino a circa 100h e poi comincia a diminuire fino alla morte della cella (la stessa cosa si vede nei grafici della I-V). Per quanto riguarda lo stress a $40mA/cm^2$ si ha addirittura una morte improvvisa prima delle 100h. Si attribuisce questa morte prematura ad un breakdown del dispositivo. Come visto dalla caratteristica I-V di figura 4.11, si ha un fenomeno di breakdown della cella dopo la zona di saturazione della corrente. Dalle foto in figura 4.25 si nota anche visivamente una presenza di buchi e una mancanza di elettrolita. Si pensa quindi a delle rotture localizzate che compromettono il funzionamento della cella.

Dalle caratteristiche di EIS si osserva una forte variazione del primo lobo a più alta frequenza attribuito al contro-elettrodo e una discreta variazione del lobo riferito al TiO_2 . Il tutto viene confermato dai parametri del modello. Si ha infatti una leggera variazione della $RTiO$ ed una rapida salita di questa nelle ultime ore di stress dovuta presumibilmente ad un inizio di breakdown della cella. Da un'analisi più approfondita, e in particolare dai grafici di figura 4.30, si vede che è la R_{REC} a dominare la variazione di $RTiO$.

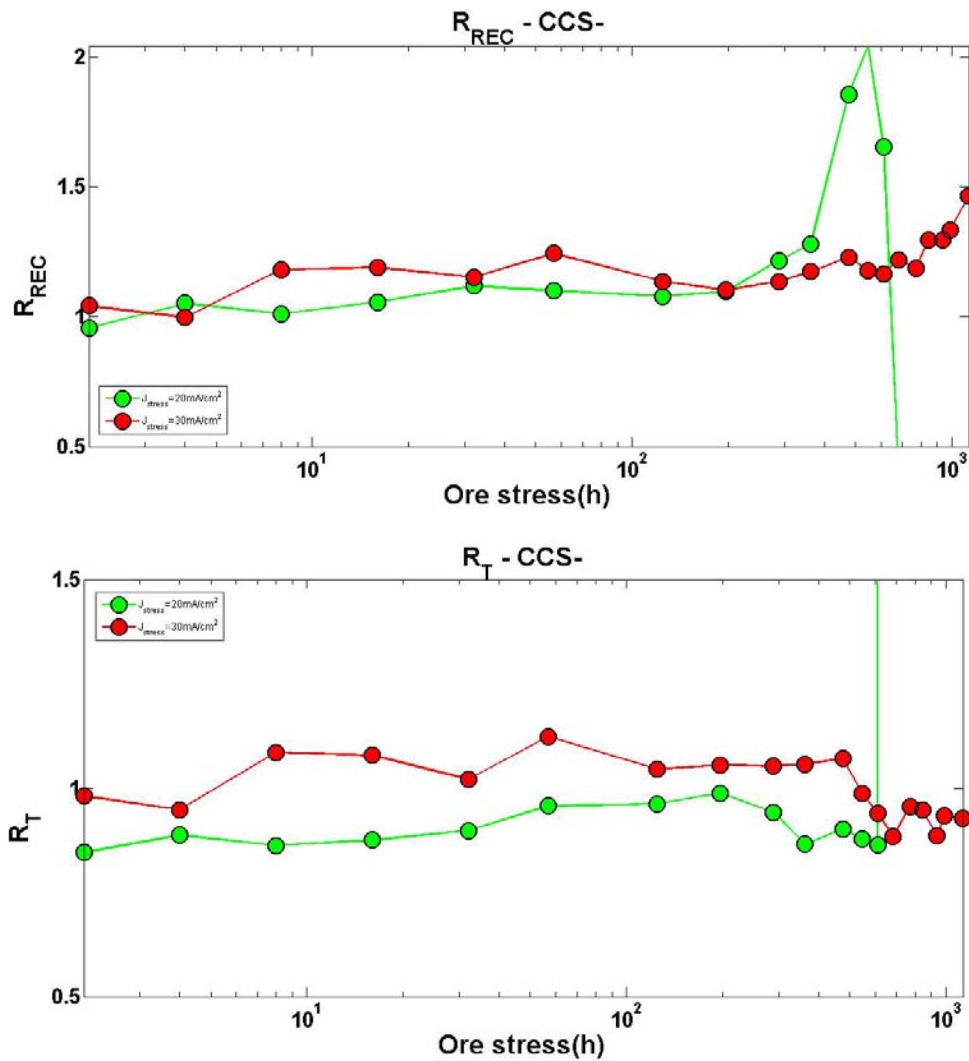


Figura 4.30: Cinetiche di R_{REC} e di R_T nello stress CCS-.

La stessa cosa vale per la f_{REC} anche se in direzione opposta. La R_{CE} aumenta in modo marcato, più che nello stress CCS+, fino alle ultime ore di stress in cui vi è un brusco calo. La f_{CE} diminuisce fortemente fino quasi al termine dello stress in cui si ha una risalita. Anche questo parametro varia molto di più rispetto allo stress CCS+. R_D ed f_D si mantengono quasi costanti fino agli ultimi passi in cui presentano una leggera variazione. Si ricorda che questo tipo di stress corrisponde a far passare la corrente nello stesso verso di quando la cella funziona da normale cella solare. Il fatto che i parametri che maggiormente si degradano sono quelli riferiti a più alta frequenza, significa che vi è un degrado del contro-elettrodo. Come per lo stress CCS+, durante lunghi stress in corrente, l'elettrolita va a corrodere lo strato di platino posto al di sopra del film conduttivo. [20] La corrosione del platino fa sì che la velocità di reazione al contro-elettrodo diminuisca. Questa affermazione è confermata da un aumento della τ_{CE} , o in modo duale ad una diminuzione della f_{CE} , che corrisponde ad un diminuzione della velocità della reazione che avviene al contro-elettrodo.

4.4 Stress Termici

In questa sezione si andrà a studiare gli effetti del riscaldamento del vetrino a diverse temperature. Questa condizione si verifica nel funzionamento di un pannello solare quando questo viene esposto all'irraggiamento solare. Come tutti gli oggetti posizionati per molte ore sotto ai raggi solari, anche la cella può raggiungere temperature intorno ai $70/80^{\circ}C$. Un secondo motivo per cui si è andati ad indagare gli effetti che ha la temperatura sulla cella riguarda lo stress ottico. Ci si è accorti infatti che i vetri sottoposti a esposizione al LED di potenza bianco e verde non raffreddati raggiungono temperature intorno agli $80^{\circ}C$. Per andare a scorporare gli effetti termici da quelli ottici è fondamentale effettuare uno stress in temperatura.

Si ricorda che i dispositivi usati sono fabbricati usando anche materiale organico che comincia a degradarsi a temperature prossime ai $50^{\circ}C$. Quindi ci si aspetta una perdita di efficienza in poche ore di stress a temperature elevate.

Tre sono stati gli stress effettuati:

1. Dispositivo posizionato in camera climatica a $80^{\circ}C$ al buio, senza alcun collegamento esterno.
2. Dispositivo posizionato in camera climatica a $80^{\circ}C$ sotto illuminazione e carico di 12ω . L'illuminazione è generata grazie a due led di potenza e viene portata all'interno della camera da una fibra ottica attenuandone di molto l'intensità di partenza. Lo scopo non è quello di effettuare un vero e proprio stress combinato temperatura-illuminazione, ma di far passare una piccola corrente all'interno della cella. Per questo motivo la luce posizionata all'interno della camera non è stata misurata, ma da una misura di I_{SC} sotto tale illuminazione si può pensare che l'intensità fosse circa pari a $10mW/cm^2$. La cella viene fatta quindi lavorare vicino a V_{OC} .
3. Dispositivo posizionato in camera climatica a $60^{\circ}C$ al buio, senza alcun collegamento esterno.

Prima di inserire il dispositivo è stato atteso un certo tempo per far sì che la camera andasse in temperatura. Ad ogni step di ore prefissato il vetrino è stato tolto dalla camera climatica, raffreddato e caratterizzato (JSC, VOC, JV ed EIS) per monitorare la variazione dei parametri e la cinetica di degrado. Gli stress sono stati effettuati sui vetri 10, 13 e 15 del set IX. Le caratterizzazioni iniziali si trovano nelle appendici B.10, B.11 e B.13.

4.4.1 Misure AC e DC

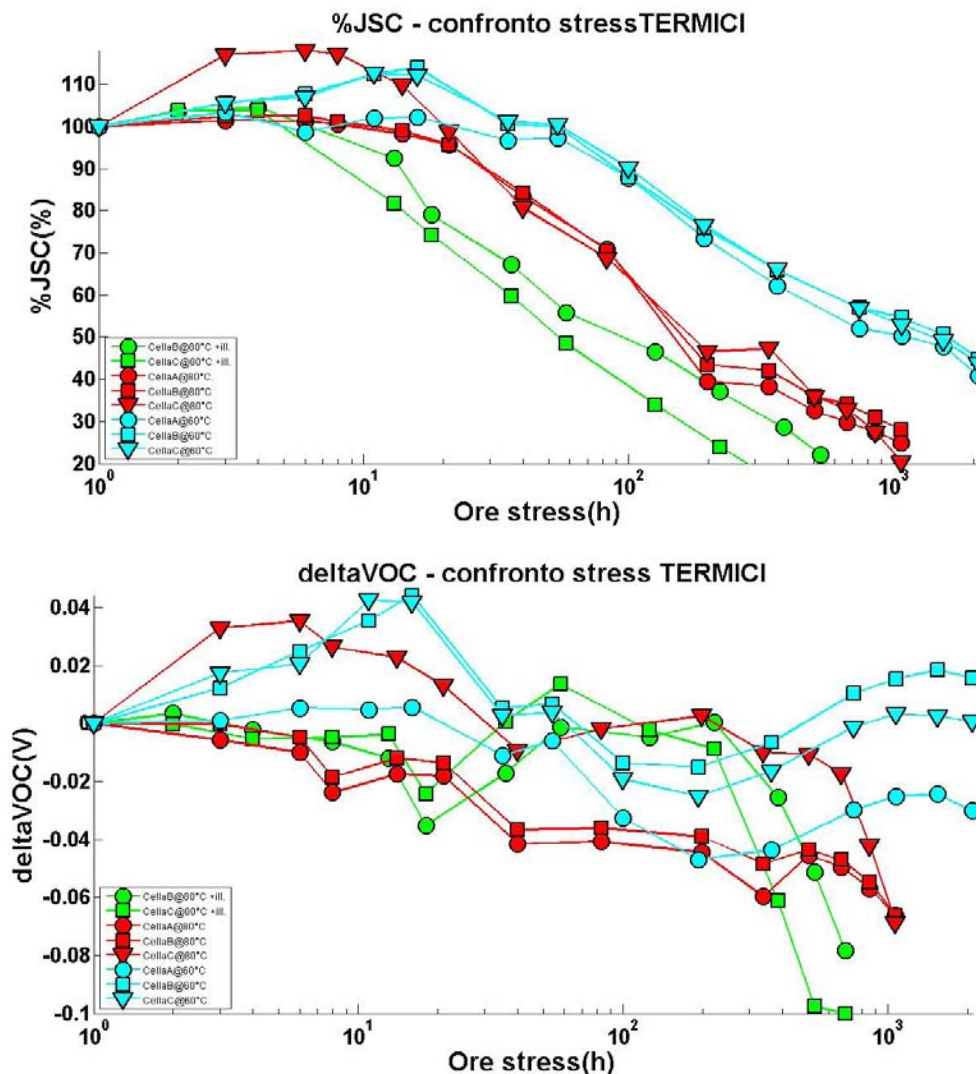


Figura 4.31: Cinetiche di degrado dello stress termico.

Nelle figure 4.31 sono graficate le cinetiche di degrado riguardanti gli stress termici. In particolare il vetrino 13 è stato stressato a $80^{\circ}C$, il vetrino 10 è stato stressato a $80^{\circ}C$ + illuminazione e il vetrino 15 è stato stressato a $60^{\circ}C$. Sia la J_{SC} che la V_{OC} sono state normalizzate usando la misura a 0h di stress. Come si vede dai grafici, sia la V_{OC} che la J_{SC} sono perfettamente in trend. Per quanto riguarda la J_{SC} vi è un leggero incremento iniziale dovuto principalmente all'annealing della cella. L'annealing può provocare, come in questo caso, un miglioramento delle prestazioni andando ad eliminare alcuni difetti presenti a causa della fabbricazione o intrinseci nel materiale. Per la cella A @ $80^{\circ}C$ si ha addirittura un forte incremento delle prestazioni, circa un 15%. Il numero di ore in cui la cella comincia a degradarsi dipende dalla temperatura e se vi è o meno presente illuminazione. Come ci si aspettava la cella illuminata e posta a $80^{\circ}C$ comincia a degradare prima, intorno alle 10h di stress, e a morire di conseguenza in un tempo minore. La cella posta solo agli $80^{\circ}C$ segue fedelmente la precedente, ma comincia a degradarsi intorno alle 30h di stress. La cella a

60°C invece comincia il miglioramento nei primissimi passi di stress e passa a degradarsi intorno alle 90h di stress. La pendenza della cinetica inoltre risulta minore e di conseguenza raggiunge la morte in un numero molto maggiore di passi.

A differenza dello stress elettrico si ha un marcato degrado della cella prima della rottura e la J_{SC} raggiunge valori attorno al 20% prima di essere considerata morta. Non vi sono quindi morti brusche della cella.

Per quanto riguarda la V_{OC} , si ha anche in questa un incremento iniziale, causato da un fenomeno di annealing. Vi è poi un calo della cinetica, senza però seguire un ordine ben preciso. Verso la morte della cella si riprende il trend descritto per la J_{SC} solo per gli stress a 80°C , mentre per lo stress a 60°C si ha un incremento della V_{OC} intorno alle 200h.

Si andrà ora a graficare separatamente le caratteristiche I-V e le EIS per le celle 13B @ 80°C , 10B @ 80°C + illuminazione e 15B @ 60°C . Queste celle presentano cinetiche e misure in AC più comprensibili.

Termico @ 80°C

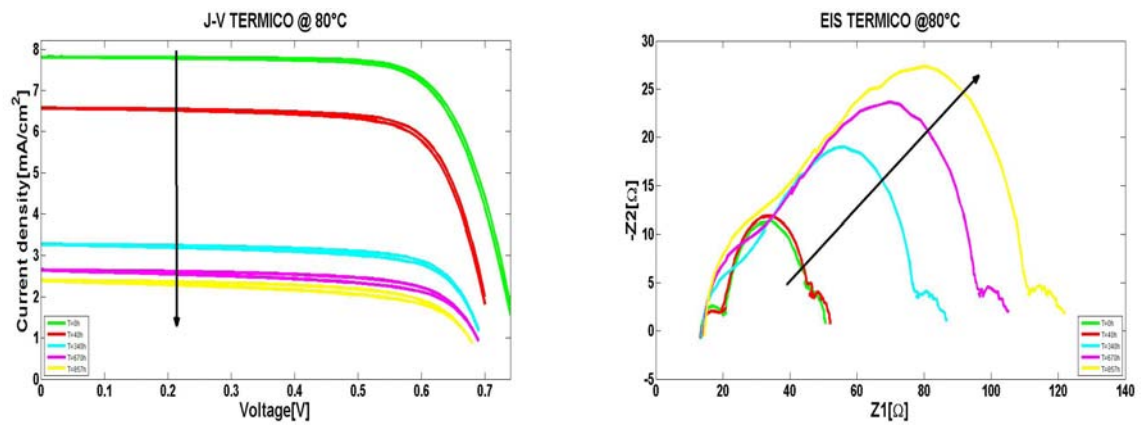


Figura 4.32: J-V ed diagramma di Nyquist della EIS.

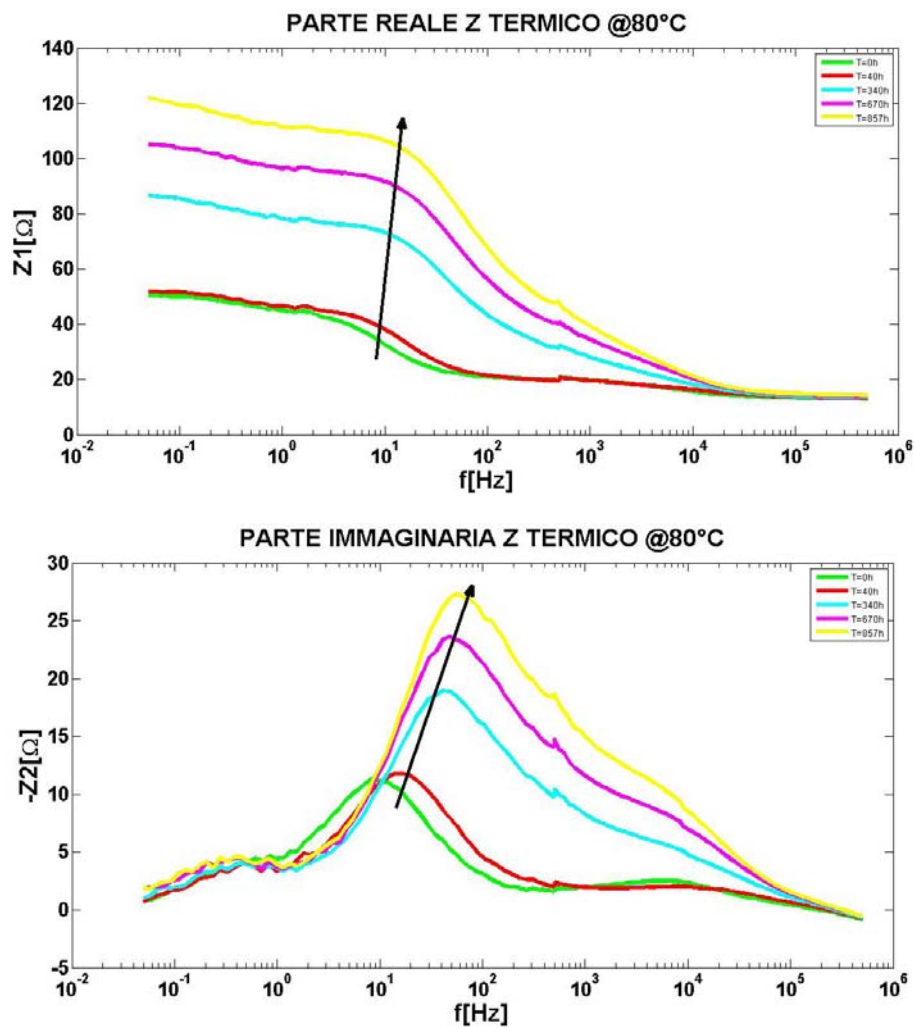


Figura 4.33: Parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS.

Termico @ 80°C

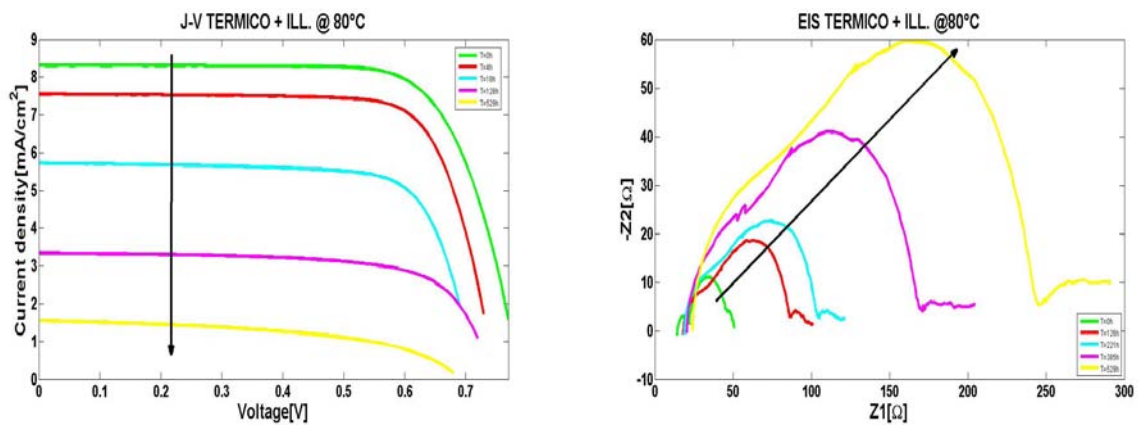


Figura 4.34: J-V ed diagramma di Nyquist della EIS.

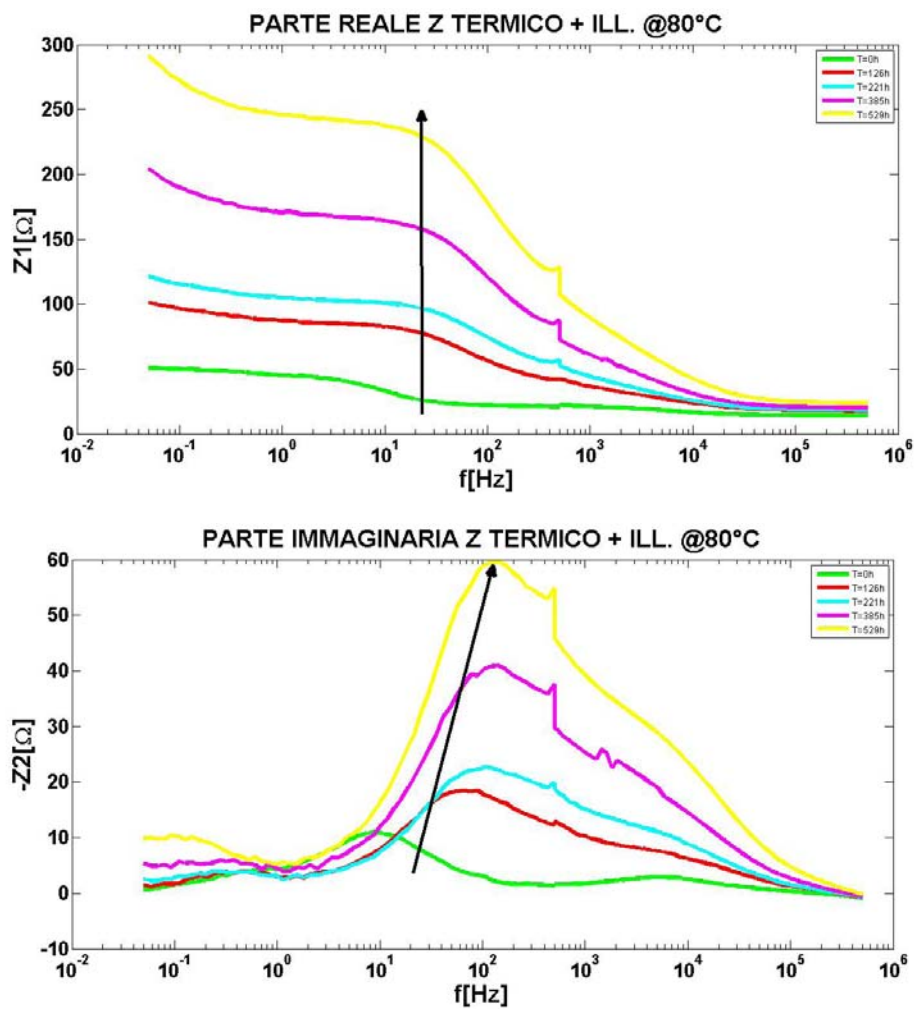


Figura 4.35: Parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS.

Termico @ 60°C

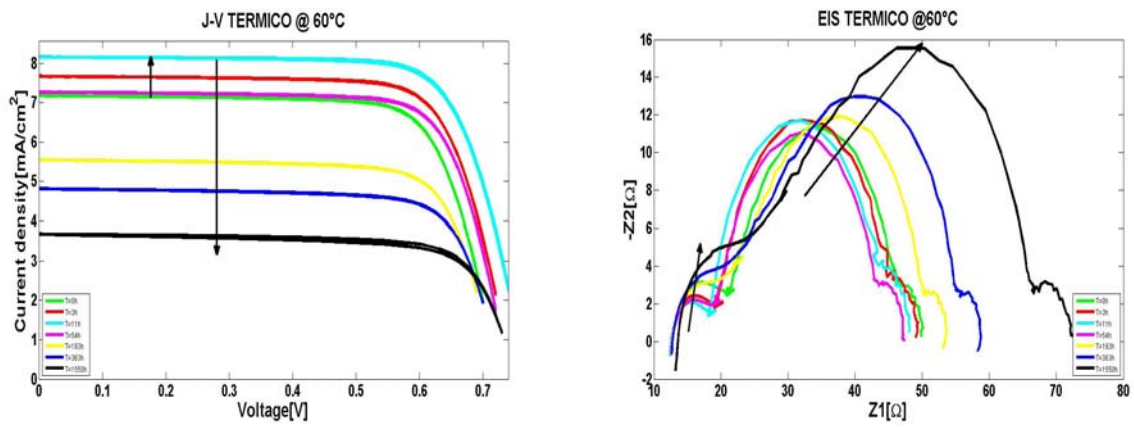


Figura 4.36: J-V ed diagramma di Nyquist della EIS.

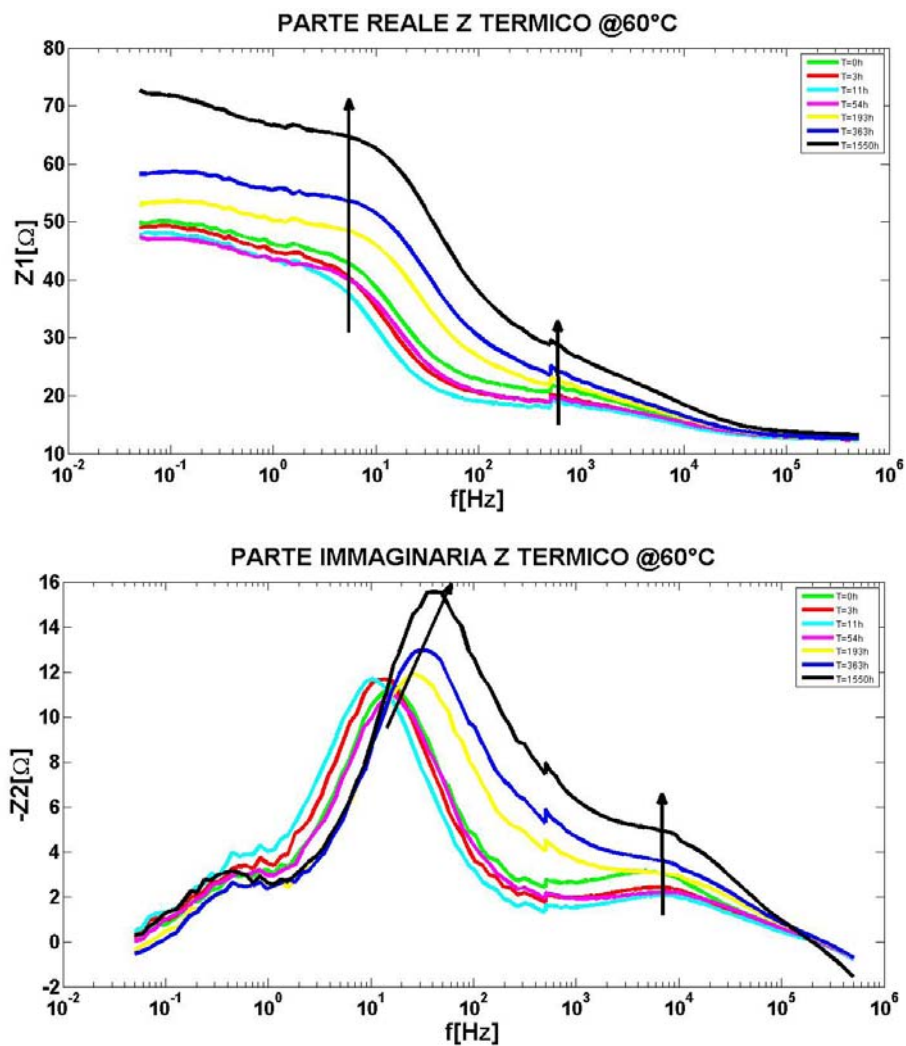
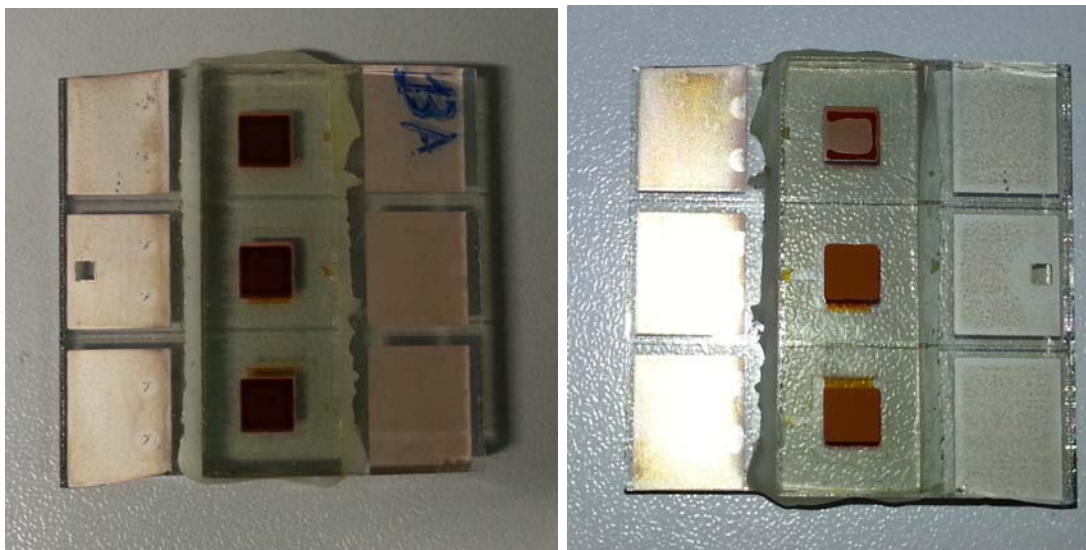
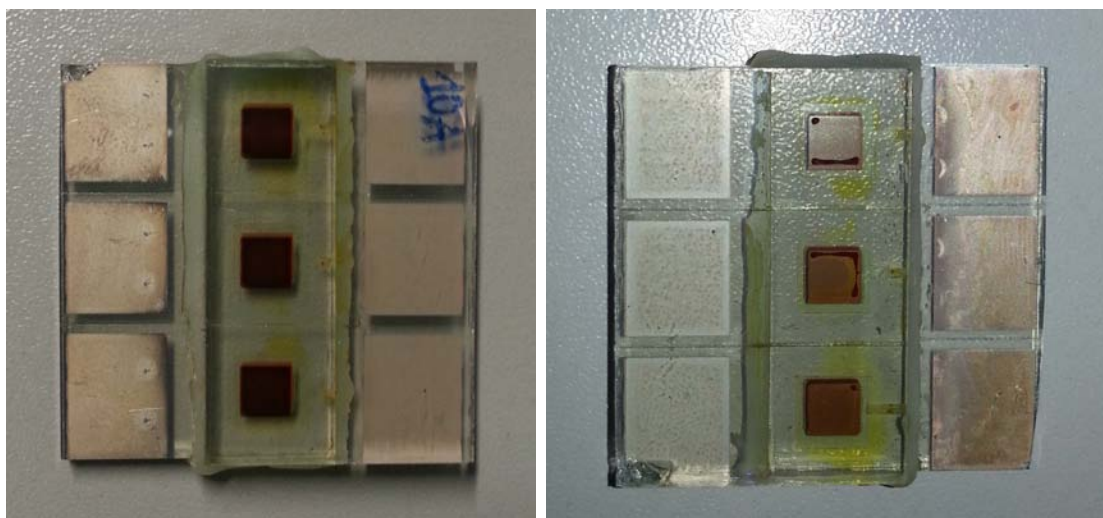


Figura 4.37: Parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS.

Foto dei vetrini dopo lo stress

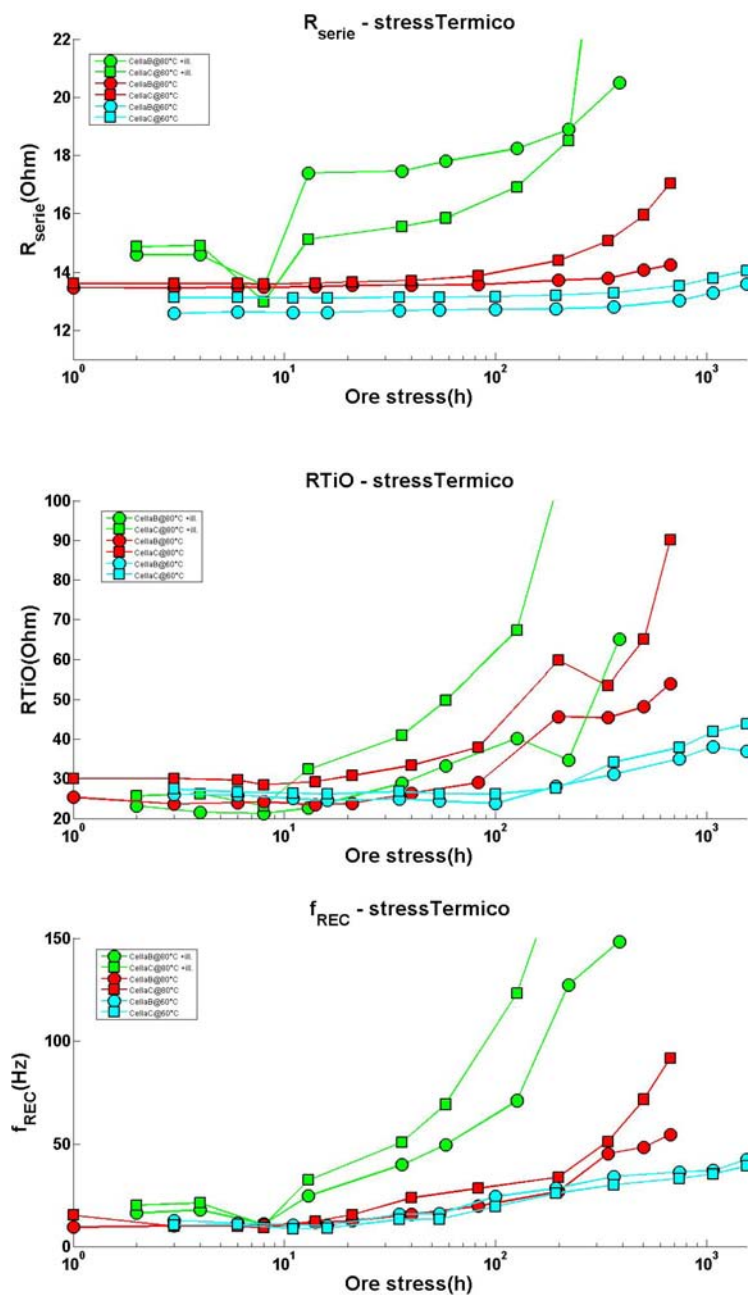
Figura 4.38: Foto, fronte e retro, della morte del vetrino 13 stressato a 80°C .Figura 4.39: Foto, fronte e retro, della morte del vetrino 10 stressato a 80°C + illuminazione.

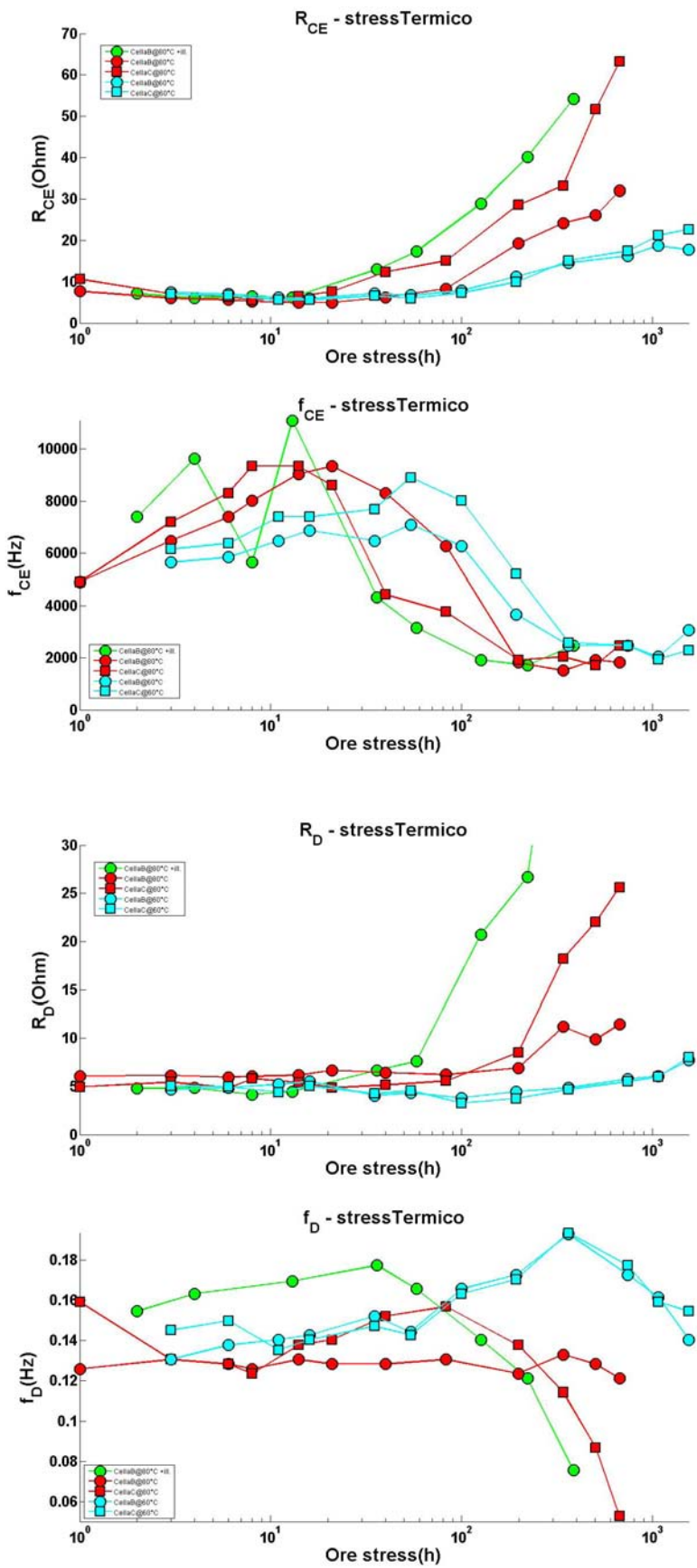
Dalle foto si nota immediatamente che l'elettrolita in entrambi gli stress tende ad uscire dalla parte attiva della cella e a distribuirsi dove è presente il sigillante. Non sono presenti questa volta visivamente fenomeni distruttivi di breakdown.

4.4.2 Cinetiche dei parametri del modello

Le cinetiche che verranno qui graficate si riferiscono al modello di figura 3.13. I parametri sono stati ricavati fittando i valori sia della parte reale che della parte immaginaria delle EIS come già descritto in precedenza. Per graficare invece nuovamente le EIS calcolate dai dati ricavati, plottandole sovrapposte alle EIS misurate, sono state utilizzate le relazioni viste nel paragrafo 3.2.2. Per il diagramma delle EIS ricavate dai modelli, si grafica solo lo stress a 80°C e quello a 60°C in quanto il rimanente stress presenta delle curve troppo deformate, dovute a stress che degradano fortemente la cella. Il modello quindi non si può più considerare accurato.

CINETICHE





Impedenza ricavata dal modello - TERMICO @ 80°C

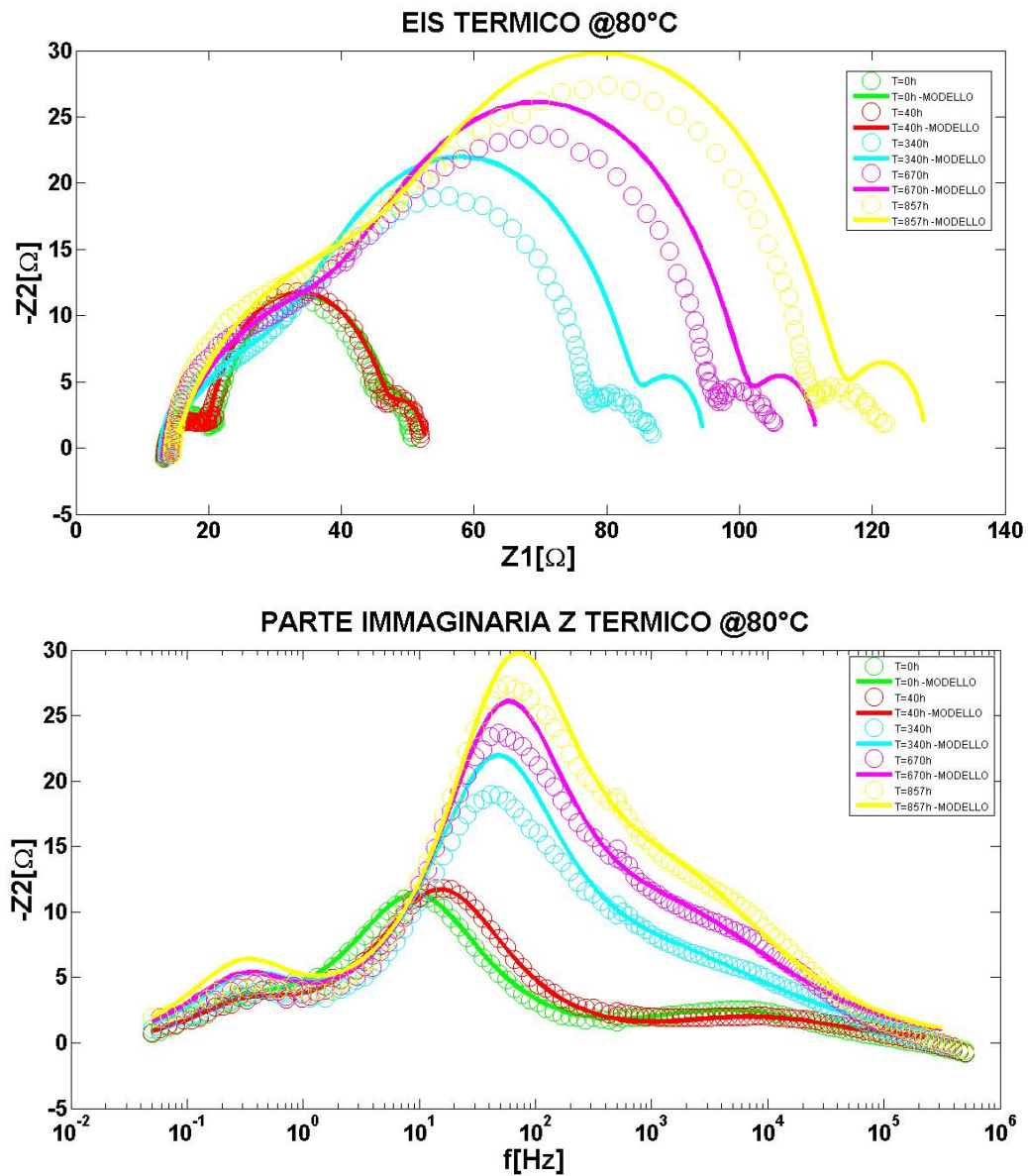


Figura 4.40: Diagramma di Nyquist, parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS e sovrapposizione con l'impedenza ricavata dal modello.

Impedenza ricavata dal modello - TERMICO @ 60°C

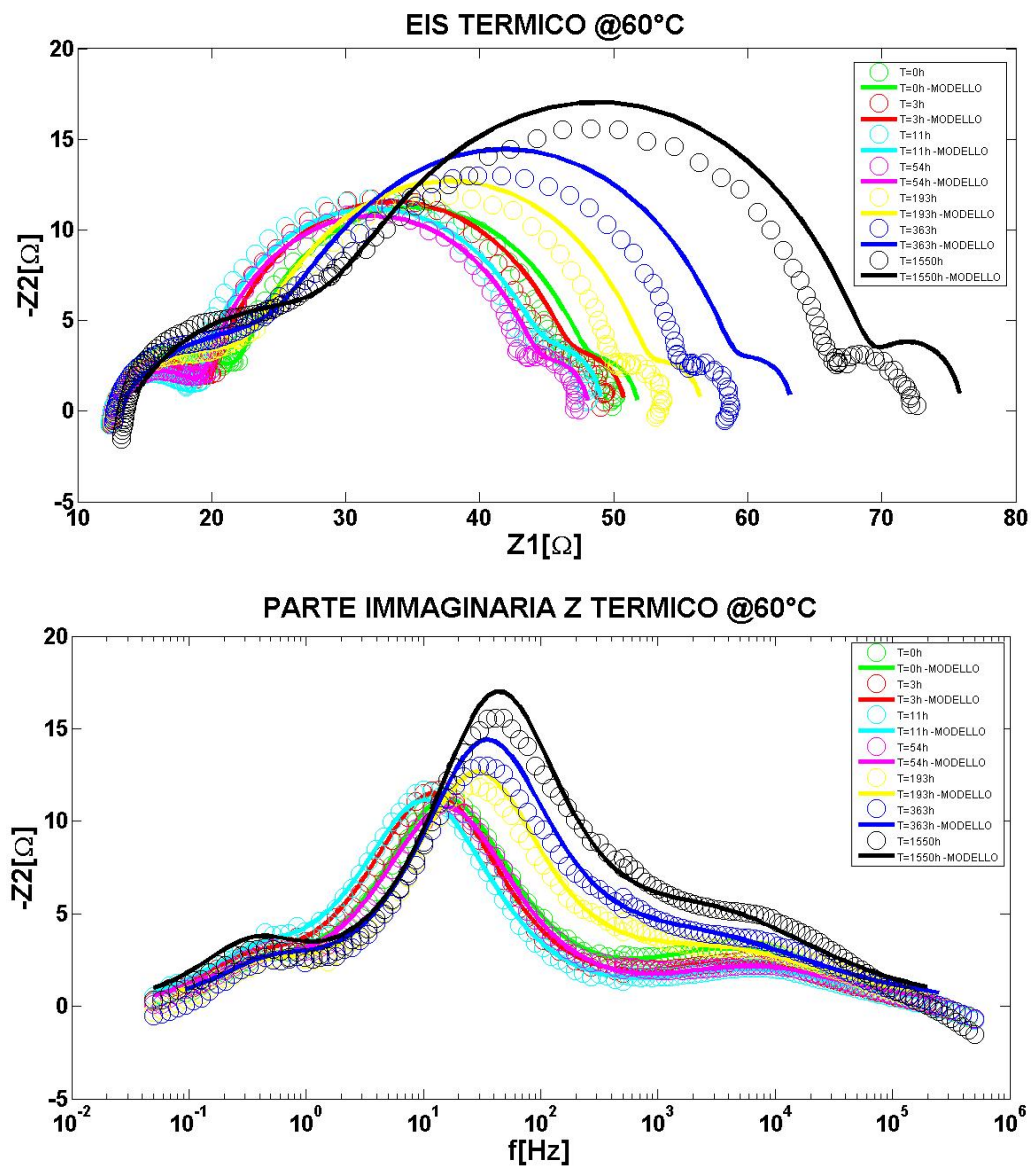


Figura 4.41: Diagramma di Nyquist, parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS e sovrapposizione con l'impedenza ricavata dal modello.

4.4.3 Considerazioni sullo stress termico

Nello stress termico si ha una forte ma graduale diminuzione della J_{SC} e una diminuzione meno accentuata della V_{OC} quasi fino alla morte. Nel caso dello stress a più bassa temperatura ($60^\circ C$) si ha un incremento della V_{OC} negli ultimi step di stress. Le caratteristiche JV presentano un andamento concorde con la J_{SC} per quanto riguarda la corrente e un andamento concorde con la V_{OC} per quanto riguarda la tensione. Cioè la caratteristica trasla in modo affine a questi due parametri. Per quanto riguarda le caratterizzazioni AC si nota una deformazione consistente del lobo centrale riferito all'interfaccia TiO_2 /colorante/elettrolita, più marcata nel caso di temperature elevate e combinando temperatura con illuminazione. La cosa è confermata anche dai grafici della parte reale e immaginaria dell'impedenza. Nello stress a $60^\circ C$ si vede una deformazione del primo lobo riferito al contro-elettrodo, soprattutto nelle ultime ore di stress. Dai parametri ricavati vi è un aumento della R_{serie} nel caso dello stress termico combinato con l'illuminazione. Questo fenomeno viene visto anche poi nello stress ottico. In modo meno accentuato la R_{serie} aumenta nelle ultime ore di stress anche per lo stress termico puro. Questo andrebbe ad influire nella corrente totale che scorre nella cella. Il fenomeno sembrerebbe essere causato dall'ossidazione dei contatti in pasta d'argento.

A conferma della modifica del lobo centrale nel diagramma di Nyquist, vi è una forte variazione sia della $RTiO$ che della f_{REC} in linea con il valore della temperatura a cui è sottoposta la cella. Sapendo che $RTiO$ dipende dal prodotto di due parametri si è andati a graficare in figura 4.42 la variazione di questi ultimi rispetto ai valori della cella prima dello stress.

Da questi si evince un aumento della R_T che comporta una diminuzione del tempo di vita medio degli elettroni nel TiO_2 . La R_T dipende direttamente dalla f_{REC} . Gli elettroni che vengono fotogenerati non riescono a raggiungere l'elettrodo in quanto diminuisce proporzionalmente la lunghezza di diffusione di questi ultimi. Questo comporta un aumento della ricombinazione, confermato dalla diminuzione della R_{REC} dopo un primo processo di annealing. La conseguenza è una diminuzione della J_{SC} .

La diminuzione della corrente di corto circuito è causata anche dalla diminuzione della concentrazione di triioduro. La R_D infatti comincia ad aumentare in prossimità dell'aumento di $RTiO$. Si noti che la R_D è in relazione con la concentrazione di triioduro dalla seguente relazione:

$$R_D = \frac{k_B T \delta}{n^2 q^2 [I_3^-] D} \quad (4.3)$$

Quindi, se come in questo caso la R_D aumenta, la concentrazione diminuisce. Questo fa diminuire la velocità di scambio tra l'elettrolita e il colorante che rimane così ossidato. Sia il colorante ossidato, che la mancanza di triioduro fanno diminuire la J_{SC} . Un'ulteriore conferma si ha dalle foto fatte dopo lo stress: come si può vedere l'elettrolita tende letteralmente ad uscire dalle celle e ad occupare lo spazio dove era presente il sigillante. L'elettrolita, essendo liquido, è facilmente volatile ad alte temperature e quindi tende a far aumentare la pressione all'interno della cella sigillata e ad occupare così più spazio possibile.

A degradare ulteriormente l'interfaccia del TiO_2 si è verificato, con la spettroscopia UV/VIS, che è il colorante a non essere più efficiente dopo circa 50/60h di stress a $60^\circ C$. Anche il contro-elettrodo contribuisce al degrado della cella e quindi al suo corretto funzionamento.

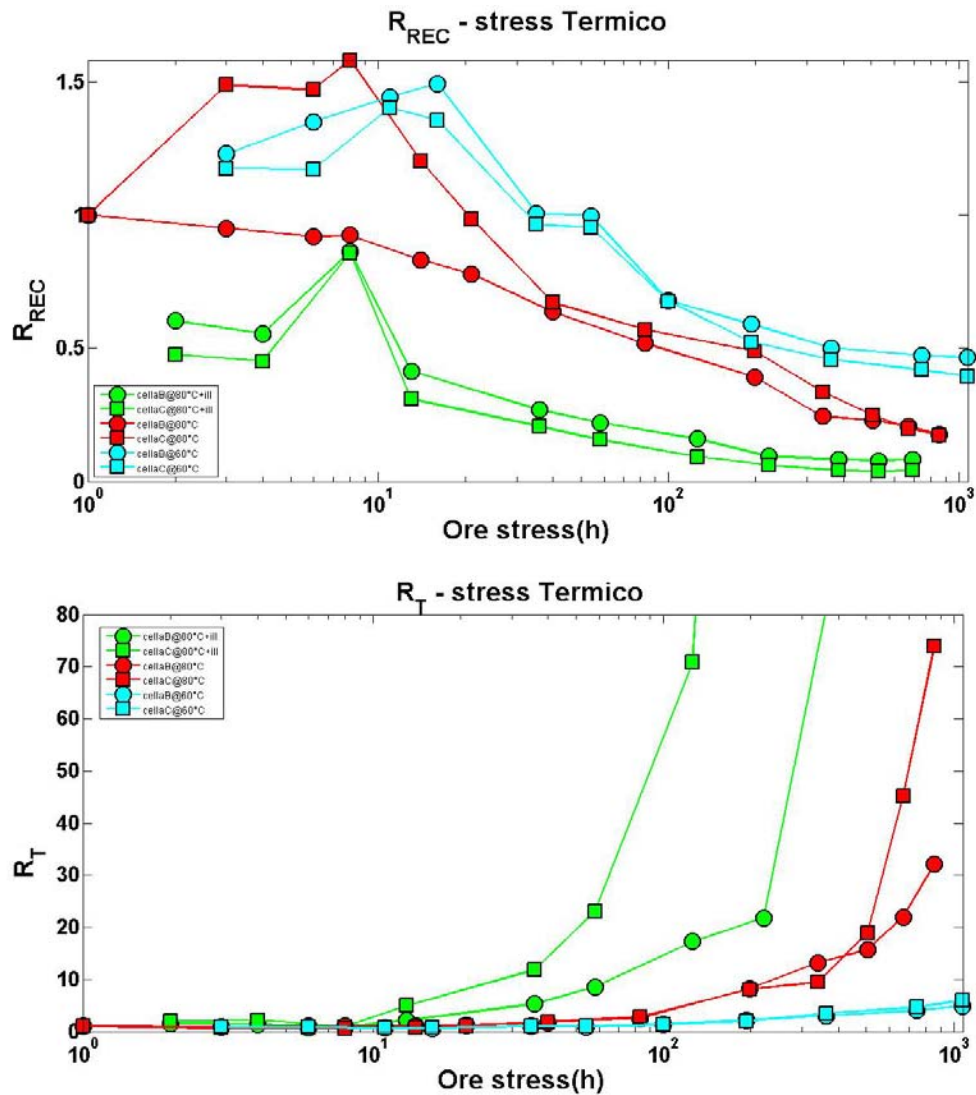


Figura 4.42: Cinetiche di R_{REC} e di R_T nello stress CCS+.

In particolare si vede un aumento della R_{CE} e ad una diminuzione della f_{CE} . Caso già visto anche nello stress elettrico. Anche in questo caso si presume vi sia un processo di degradazione del film di platino dovuto alla temperatura. $L'f_D$ invece rimane pressoché costante durante tutto lo stress.

4.5 Stress Ottici

Per concludere il lavoro si è andati a studiare gli effetti che ha l'irradiazione luminosa su di una cella fotovoltaica DSSC. E' di particolare interesse vedere se e cosa si degrada nella cella quando la sorgente presenta un contributo nullo di radiazione UV. Si è andati così a irradiare la cella con un led bianco e un led verde di potenza a varie potenze ottiche. Il led bianco in realtà presenta un grande picco sul blu, mentre il led verde elimina anche questo contributo ad alta energia. I risultati non sono confrontabili in termine di potenze ottiche in quanto il picco di assorbimento di una cella DSSC è proprio vicino ai 525nm, che è la lunghezza d'onda del led verde utilizzato. Questo significa che un led verde a 6SUN produce una J_{SC} molto maggiore della J_{SC} prodotta quando la cella viene irradiata da un led bianco alla stessa potenza ottica: $J_{SC} - bianco = 22.085mA/cm^2$ e $V_{OC} - bianco = 0.825V$, $J_{SC} - verde = 27.132mA/cm^2$ e $V_{OC} - verde = 0.837V$.

Nella pratica queste situazioni si trovano quando la cella viene usata per applicazioni indoor, cioè in tutte quelle applicazioni di uso domestico come calcolatrici, caricabatterie, ecc.

Il problema principale in cui ci si è imbattuti è il riscaldamento della cella posta sotto il led di stress. Più aumenta la potenza ottica e maggiore è il calore irraggiato dalla sorgente luminosa. In alcuni stress si è scelto di mantenere questo fattore di accelerazione, mentre in altri si è deciso di portare via il calore dalla cella utilizzando un sistema di ventilazione con una potente ventola e un dispositivo che convoglia l'aria direttamente sulla superficie della cella. Abbassando la temperatura al di sotto dei $60^{\circ}C$ si può dire che lo stress termico indesiderato è trascurabile rispetto allo stress ottico, soprattutto se fatto ad alte potenze ottiche. Il fatto di aver effettuato prima degli stress termici alle temperature stimate degli stress ottici, aiuta a trarre delle conclusioni sullo stress ed eventualmente a discriminare i due effetti nei risultati finali.

Sette sono stati gli stress effettuati:

1. Stress bianco @ 15SUN con carico di 12Ω senza raffreddamento.
2. Stress bianco @ 15SUN a vuoto senza raffreddamento.
3. Stress bianco @ 11SUN con carico di 12Ω raffreddato.
4. Stress bianco @ 7SUN con carico di 12Ω raffreddato.
5. Stress bianco @ 3SUN con carico di 12Ω senza raffreddamento.
6. Stress verde @ 6SUN con carico di 12Ω raffreddato.
7. Stressa verde @ 3SUN con carico di 12Ω raffreddato.

Nel caso degli stress non raffreddati, prima di effettuare la caratterizzazione (J_{SC} , V_{OC} , JV ed EIS), si è andati ad attendere un certo tempo perchè il campione ritornasse a temperatura ambiente. Gli stress sono stati effettuati rispettivamente sui vetrini 3, 4, 5, 8, 9 e 2. Le caratterizzazioni iniziali si trovano nelle appendici B.5, B.6, B.7, B.8, B.9 e B.4.

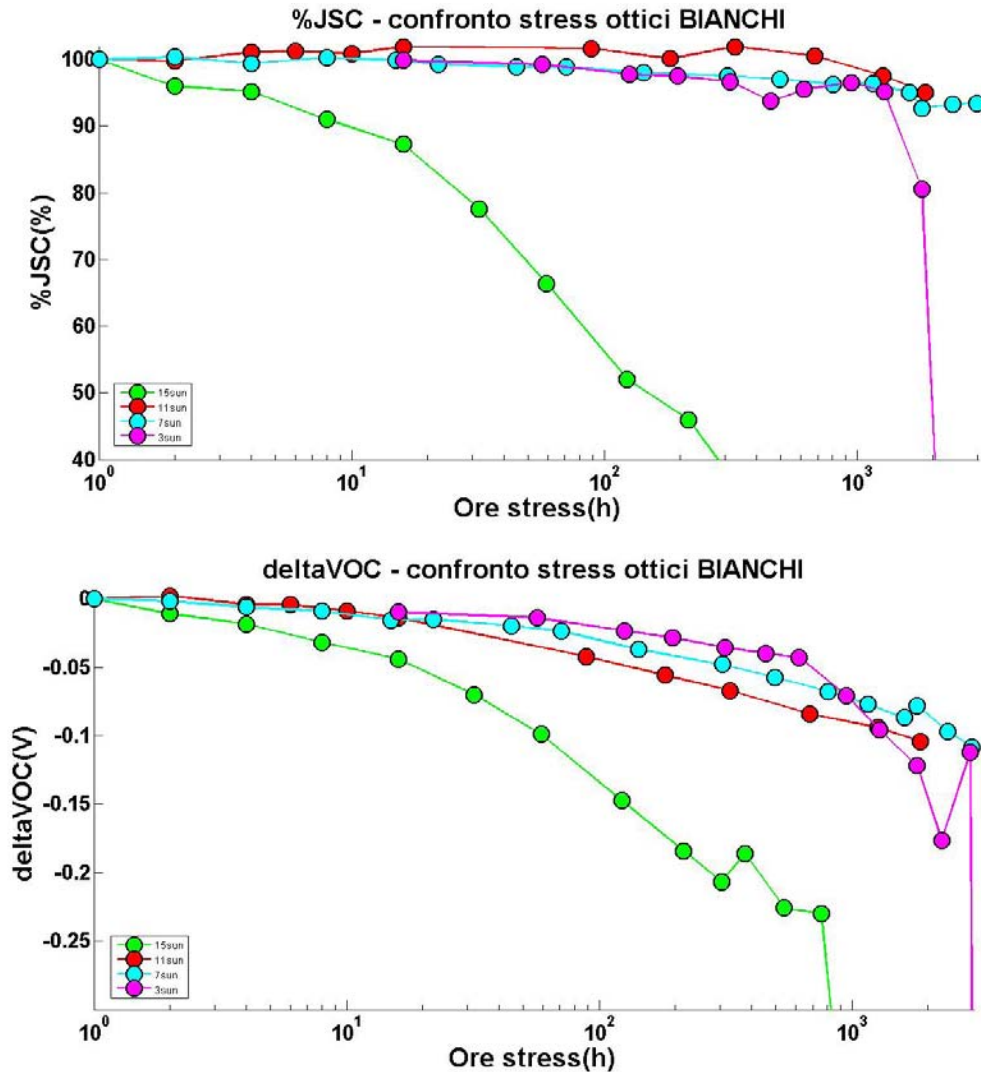
4.5.1 Cinetiche di I_{SC} e V_{OC} 

Figura 4.43: Cinetiche di degrado degli stress ottici con led bianchi.

Nelle figure 4.43 sono graficate le cinetiche di degrado degli stress ottici fatti con i led bianchi di potenza. Il vetrino 3 è stato stressato a 15SUN, il vetrino 5 a 11SUN, il vetrino 8 a 7SUN e il vetrino 9 a 3SUN. Tutti questi con carico di 12 Ω . Sia la J_{SC} che la V_{OC} sono state normalizzate per il campione misurato a 0h di stress. Le temperature raggiunte dai vetriani, con una temperatura ambiente di 25°C, sono le seguenti:

Vetrino	SUN	Temp. senza ventola [°C]	Temp. con ventola [°C]
3	15	90	-
5	11	75	47
8	7	65	42
9	3	45	-

Tutte le temperature sono state misurate con un sensore lm35 inserito nello stesso alloggiamento del vetrino, e si riferiscono alla cella che subisce la temperatura più alta. I led sono stati portati alla potenza luminosa dello stress e il tutto è stato mantenuto acceso per minimo 1h prima di effettuare la misura di temperatura. Queste sono state poi misurate anche con una termocoppia e i risultati sono inferiori di qualche grado. Questo perchè la termocoppia è stata inserita a mano sotto il led (errore di centramento) e non presenta un colore nero come per l'involucro del sensore lm35. Ci si è accorti poi durante gli stress che le temperature reali si alzavano di qualche grado nei casi non ventilati. Questo ha portato il vetrino 9, stressato a 3SUN, a raggiungere temperature superiori ai $50^{\circ}C$ quando i passi di stress sono diventati ampi, quindi poco prima della morte del campione.

Come possiamo notare dai grafici, la J_{SC} non presenta particolari cinetiche di degrado per tutti gli stress che mantengono una temperatura relativamente bassa, anzi le celle presentano una J_{SC} quasi costante. L'unico vetrino a presentare un trend a ribasso è il numero 3, stressato a 15SUN. Tenendo conto che la temperatura non è quella ambiente, si può dire che l'andamento è analogo a quello dello stress elettrico CCS- per quanto riguarda gli stress a 3, 7 e 11SUN, mentre per lo stress a 15SUN si vede che l'andamento è simile allo stress termico a $80^{\circ}C+ILL$. Nel vetrino stressato a 3SUN, che è l'unico raffreddato ad essere arrivato alla morte, si vede il fenomeno di breakdown della cella come nello stress elettrico. Stessa cosa vale per la V_{OC} . Come nello stress elettrico CCS- si ha un trend in diminuzione della tensione di circuito aperto, accentuata nel caso dello stress a 15SUN a causa della temperatura elevata.

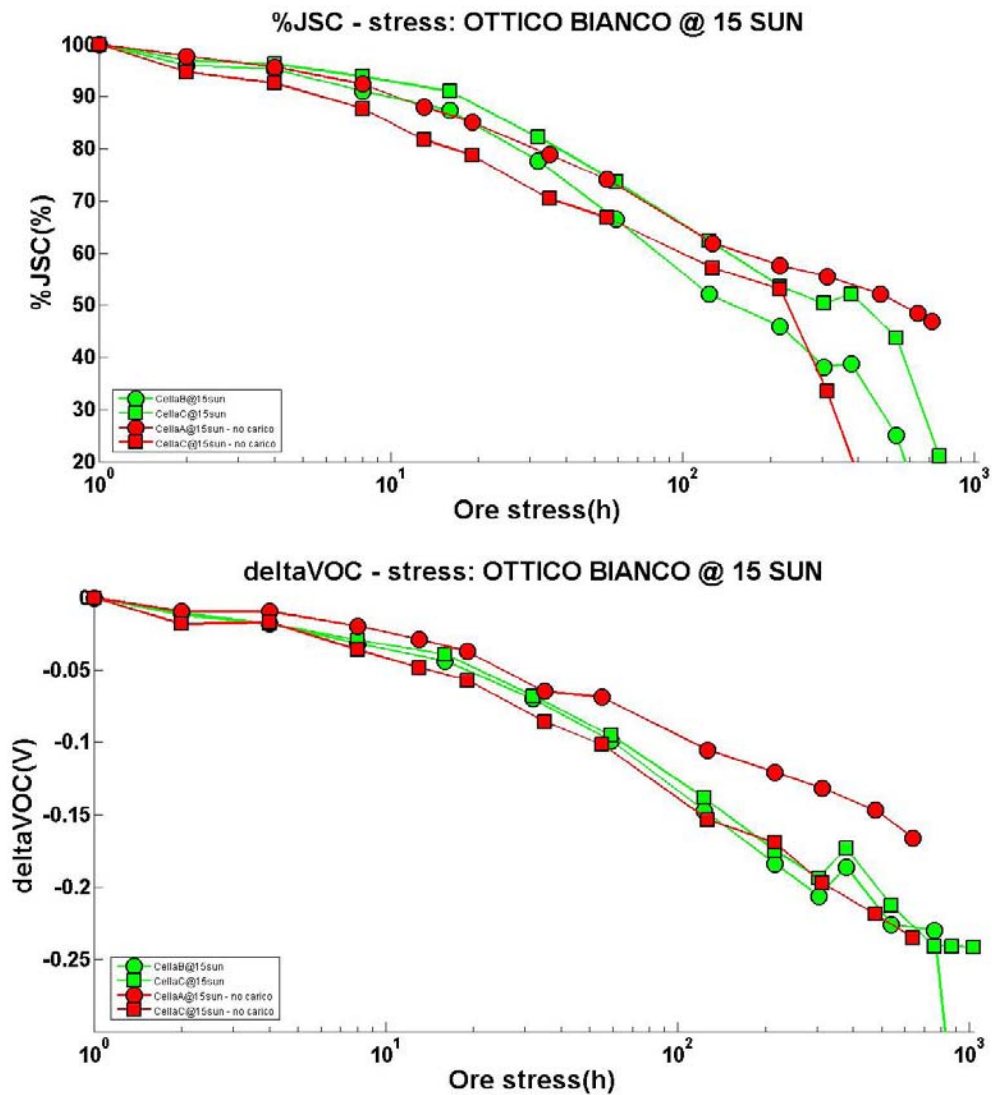


Figura 4.44: Cinetiche di degrado degli stress ottici a 15SUN con e senza carico.

In figura 4.44 si vogliono confrontare gli stress a 15SUN con e senza carico, cioè con cella in aperto e con un carico di 12Ω . Chiudendo la cella in un carico vi è una corrente netta che scorre all'interno della cella dipendente dalla potenza luminosa, dall'efficienza e dal carico stesso. Mantenendo invece la cella in open-circuit non vi è una corrente netta che scorre. Sia J_{SC} che V_{OC} presentano lo stesso andamento. Possiamo quindi concludere che il principale fattore di degrado nella cella stressata a 15SUN, indipendentemente che vi sia o meno un carico, è quello termico (e non quello elettrico o ottico pur irraggiando a 15SUN).

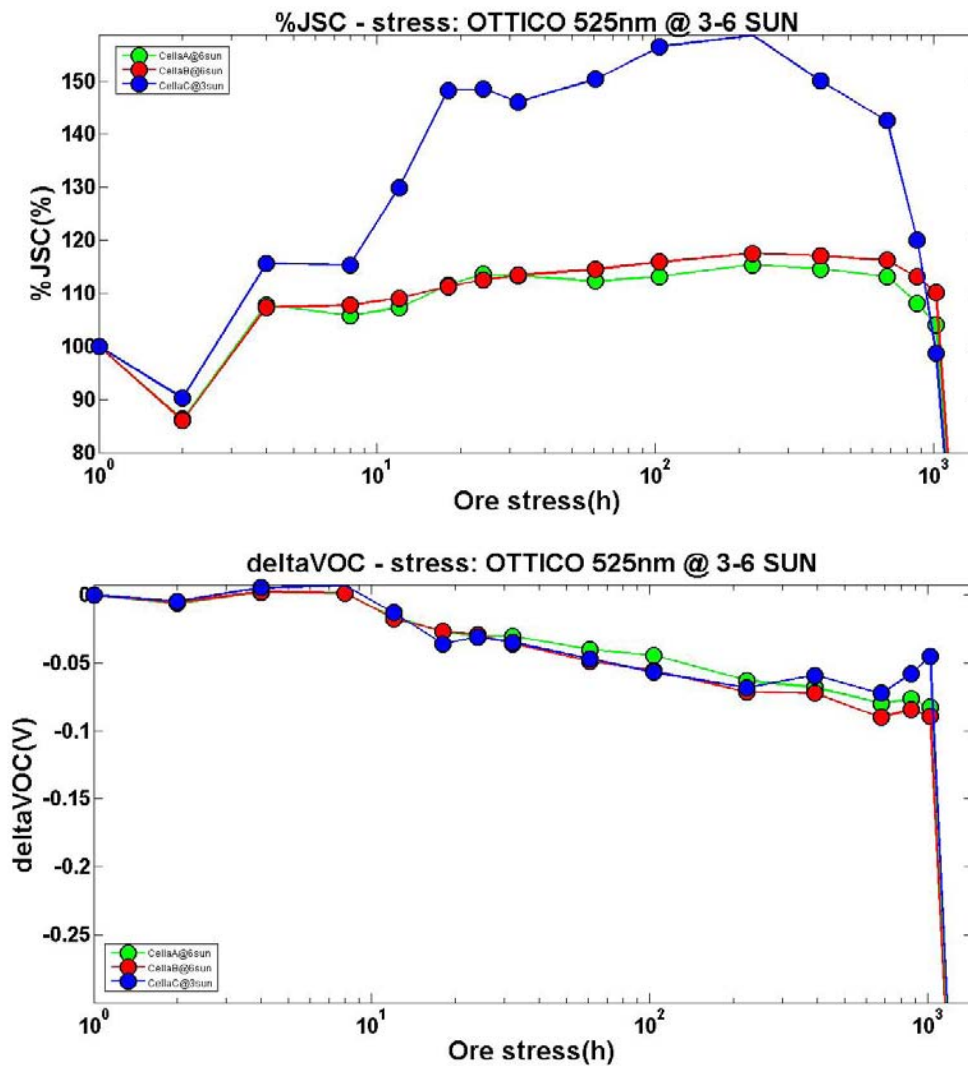


Figura 4.45: Cinetiche di degrado degli stress ottici con led di potenza verdi.

Si passa ora a valutare gli stress effettuati con led di potenza verdi. Come possiamo vedere dai grafici di figura 4.45, la J_{SC} presenta un leggero aumento nelle celle stressate a 6SUN e un forte aumento nelle celle stressate a 3 SUN. Questo trend in aumento della J_{SC} è dovuto ad un effetto di annealing che è presente anche negli altri stress ma non è visibile a causa dell'effetto predominante della degradazione della cella. Come per gli stress elettrici, anche in questo caso a fine stress vi è un fenomeno di breakdown. Possiamo quindi concludere che lo stress predominante nelle celle irraggiate con led verde è quello elettrico CCS-. Anche la V_{OC} presenta un trend in calo perfettamente sovrapponibile con lo stress CCS-, con un solo piccolo aumento della cella C a fine stress.

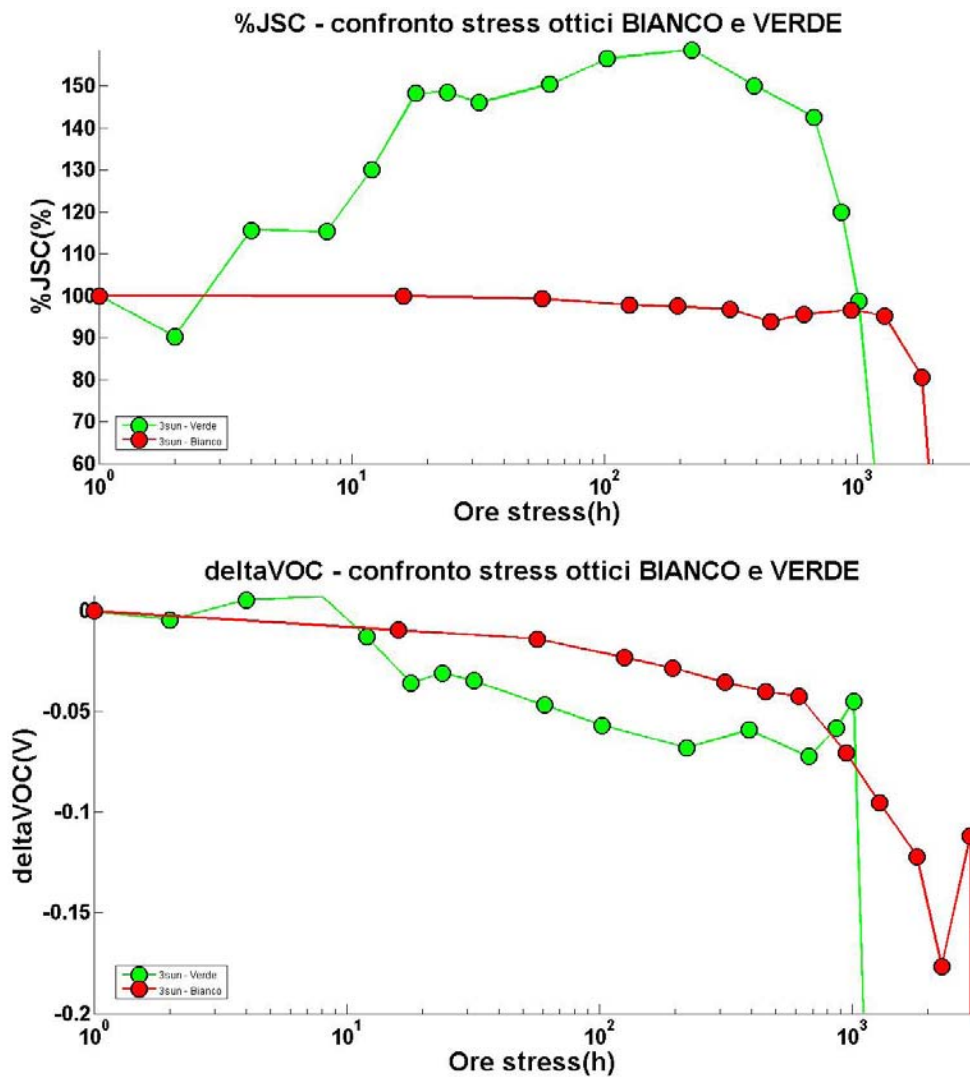


Figura 4.46: Confronto delle cinetiche di degrado tra gli stress ottici con led verdi e gli stress ottici con led bianchi.

In figura 4.46 si vuole far notare come la cella stressata con led verdi presenti un forte trend in aumento della J_{SC} rispetto a quella stressata con led bianchi allo stesso numero di SUN. Anche se, come detto in precedenza, la corrente che circola nelle due celle non è la stessa, ma è maggiore nello stress verde. V_{OC} presenta invece sostanzialmente lo stesso trend. Le differenze sostanziali nei due stress sono due: lo stress verde è mantenuto ad una temperatura costante dalla ventola, mentre nello stress bianco non è stata inserita la ventola. La temperatura però, viste le misure fatte con l'lm35, non dovrebbe influenzare molto la cinetica di J_{SC} . La differenza quindi si può imputare, oltre che ad una instabilità intrinseca del vetrino, alla componente blu del led bianco a più alta energia (molto vicina alla componente UV dello spettro). Nello stress UV infatti la J_{SC} si presenta con un trend quasi piatto ma leggermente in calo, come avviene nello stress con led bianco.

4.5.2 Stress Bianchi

15SUN con carico

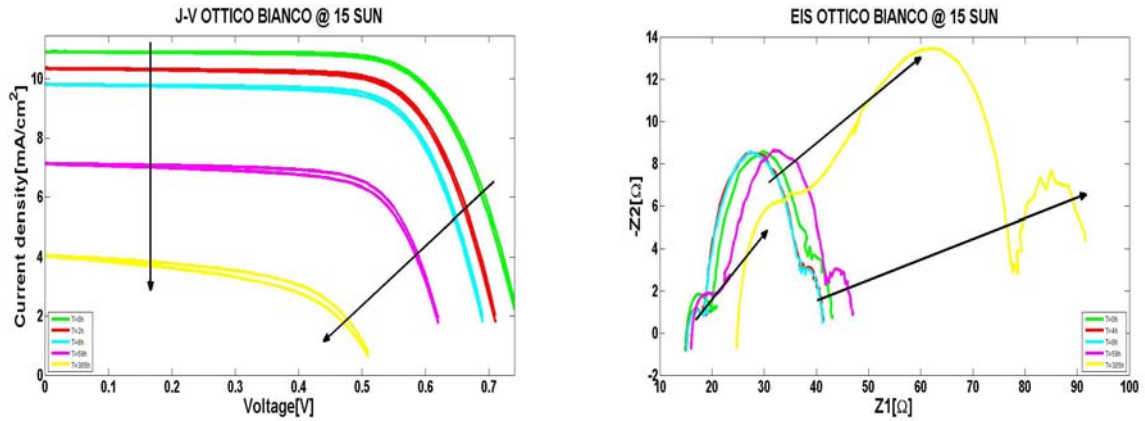


Figura 4.47: J-V ed diagramma di Nyquist della EIS.

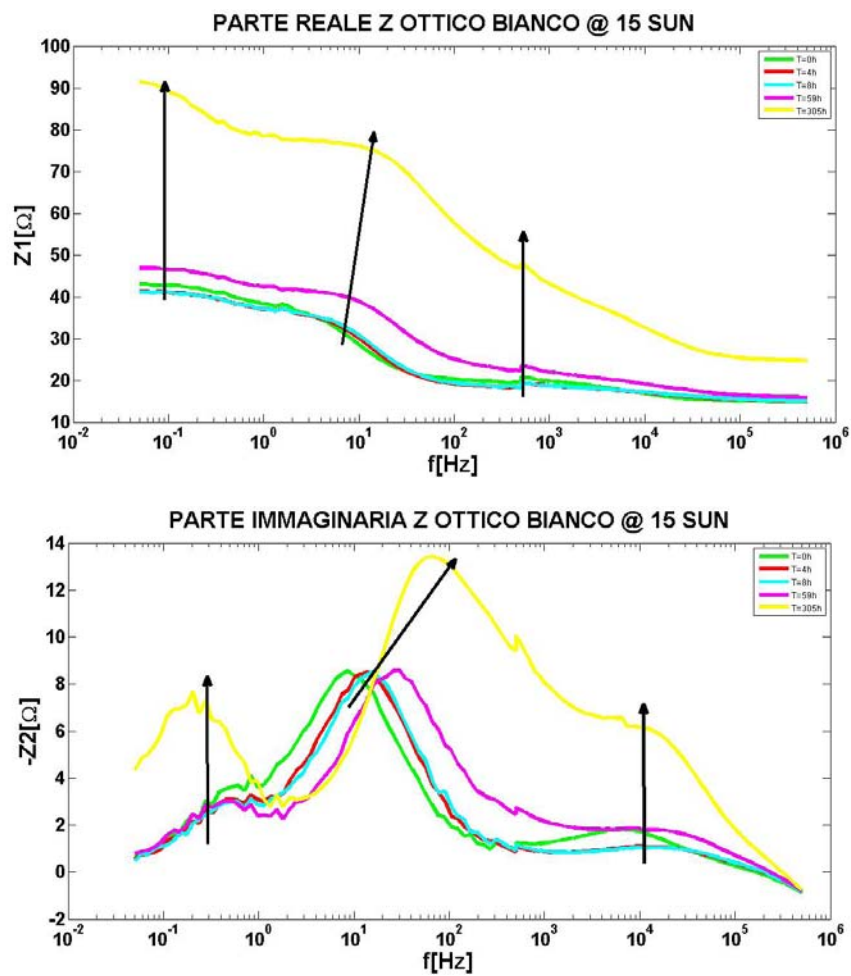


Figura 4.48: Parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS.

15SUN senza carico

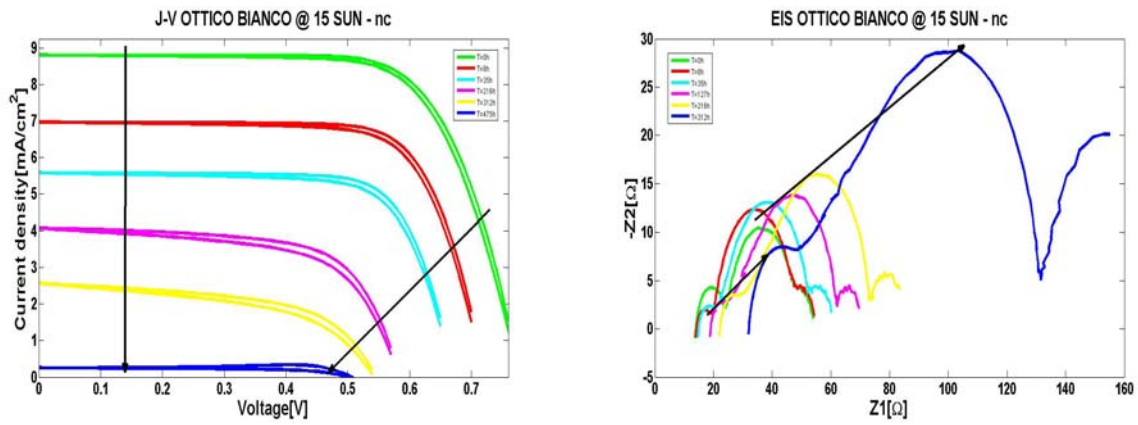


Figura 4.49: J-V ed diagramma di Nyquist della EIS.

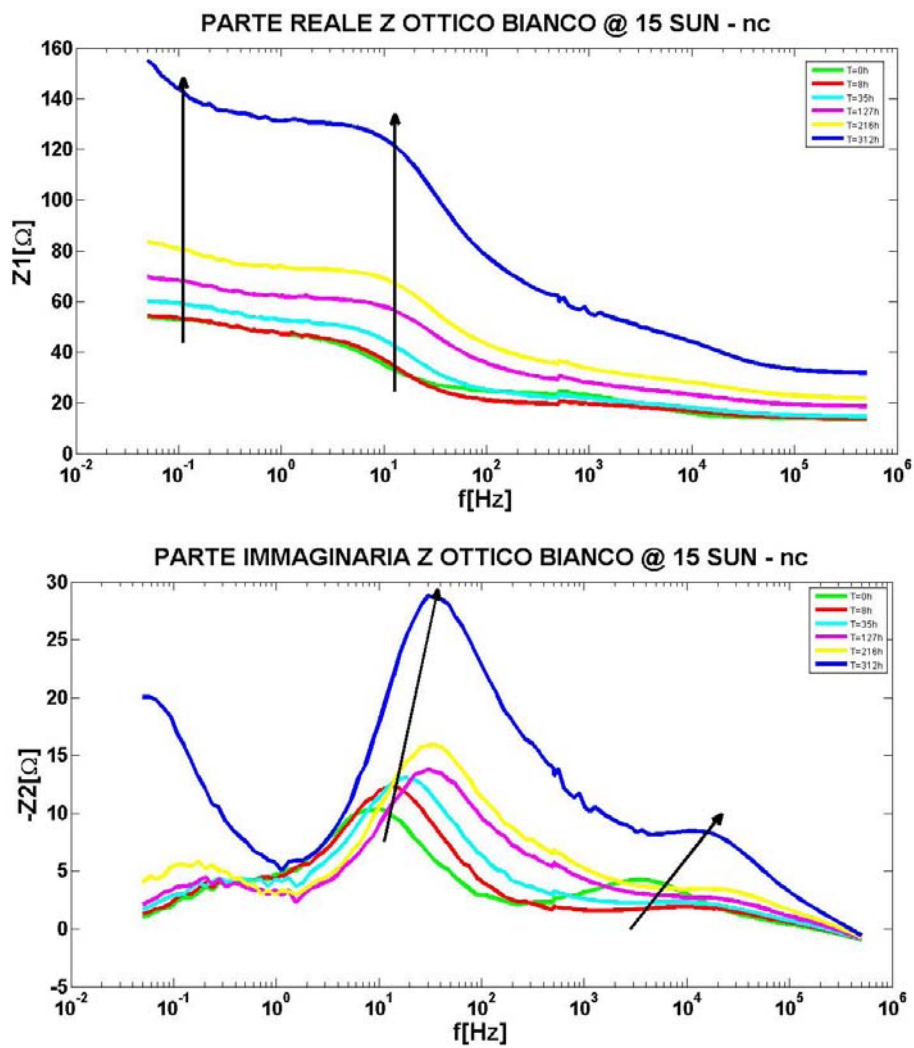


Figura 4.50: Parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS.

11SUN

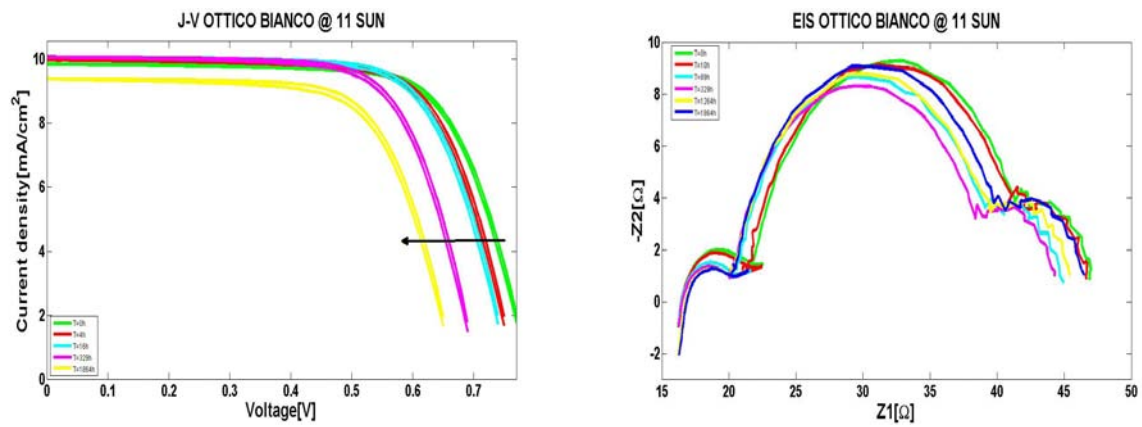


Figura 4.51: J-V ed diagramma di Nyquist della EIS.

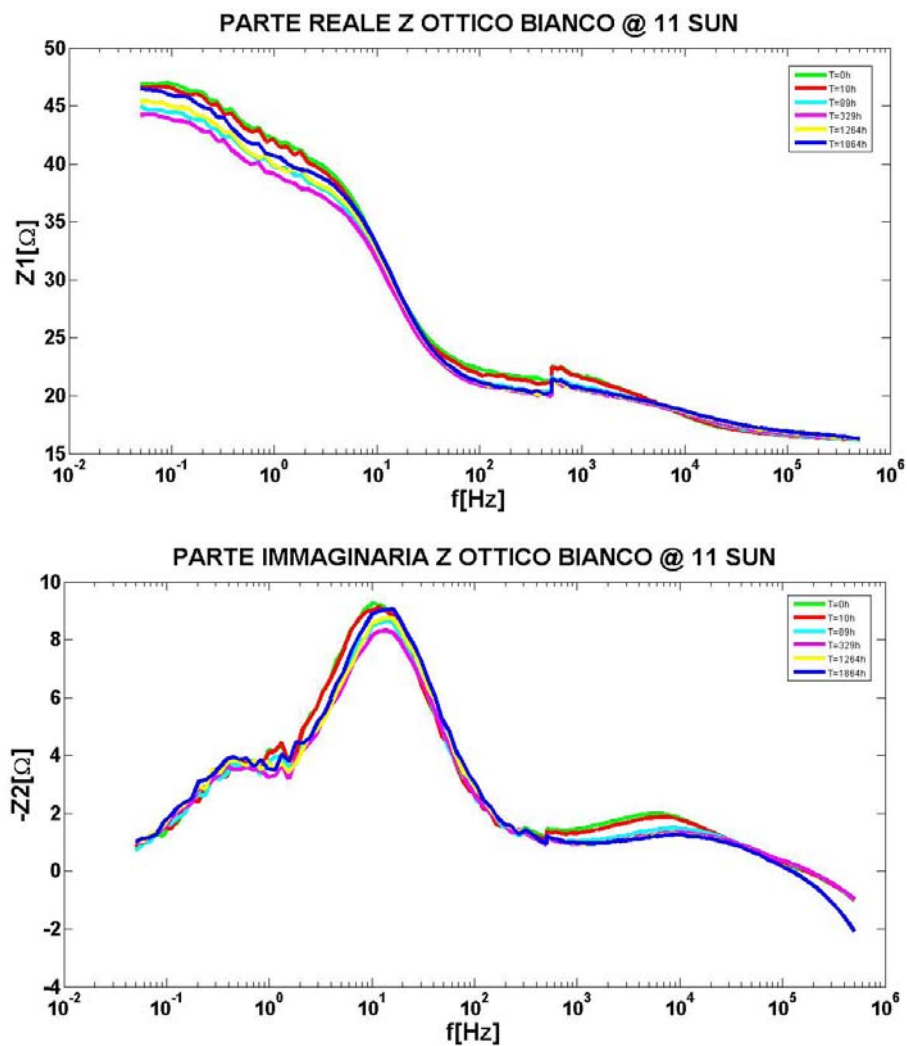


Figura 4.52: Parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS.

7SUN

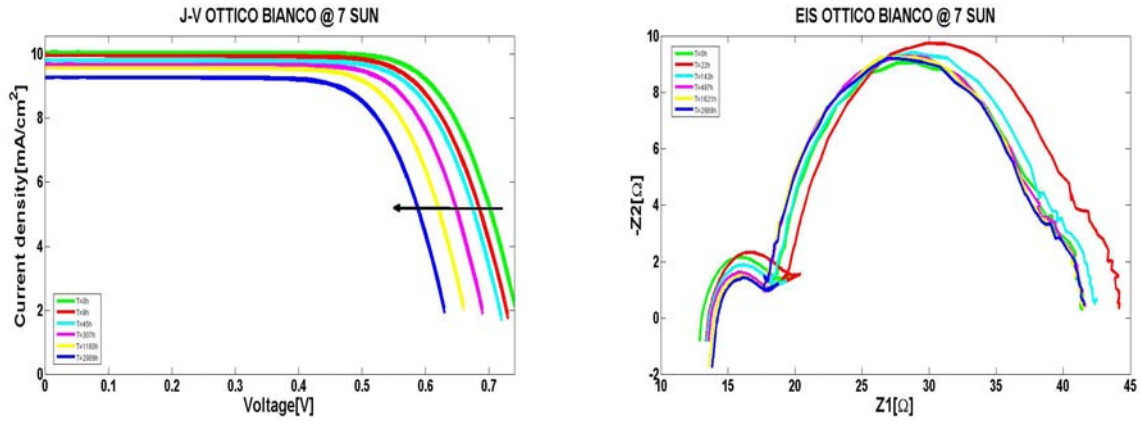


Figura 4.53: J-V ed diagramma di Nyquist della EIS.

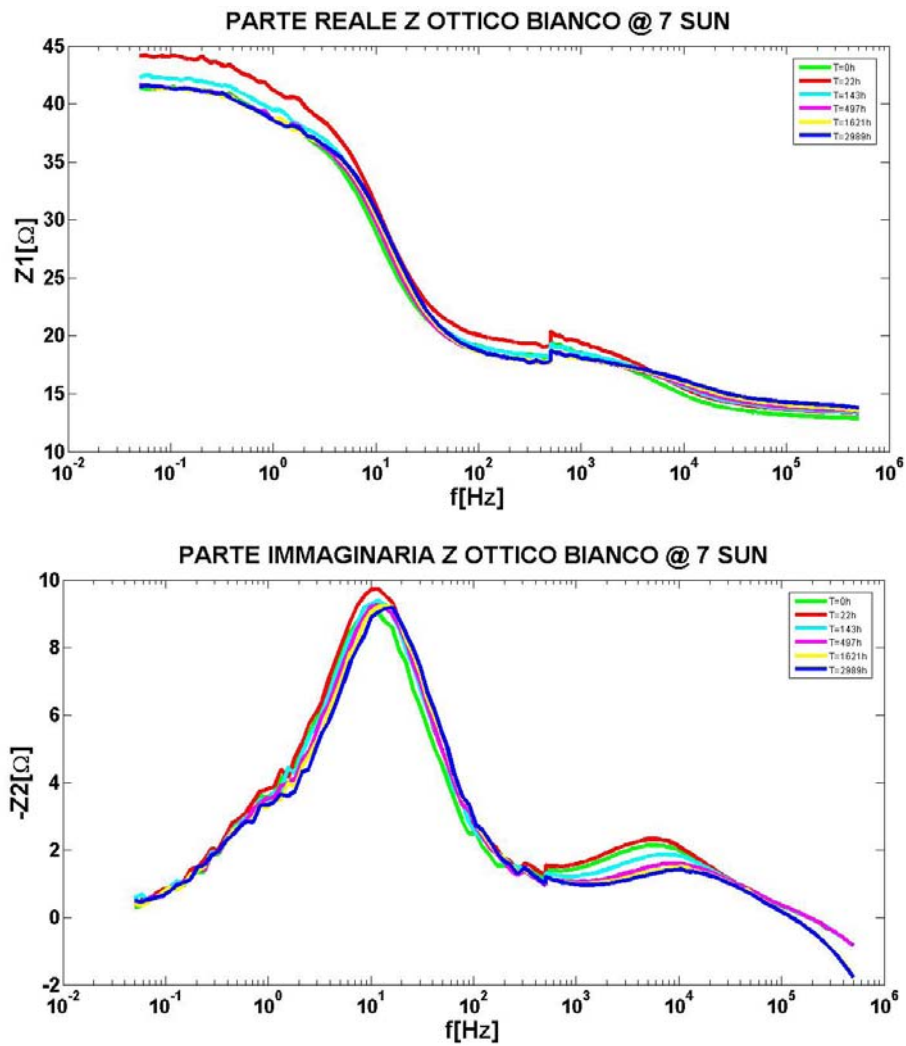


Figura 4.54: Parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS.

3SUN

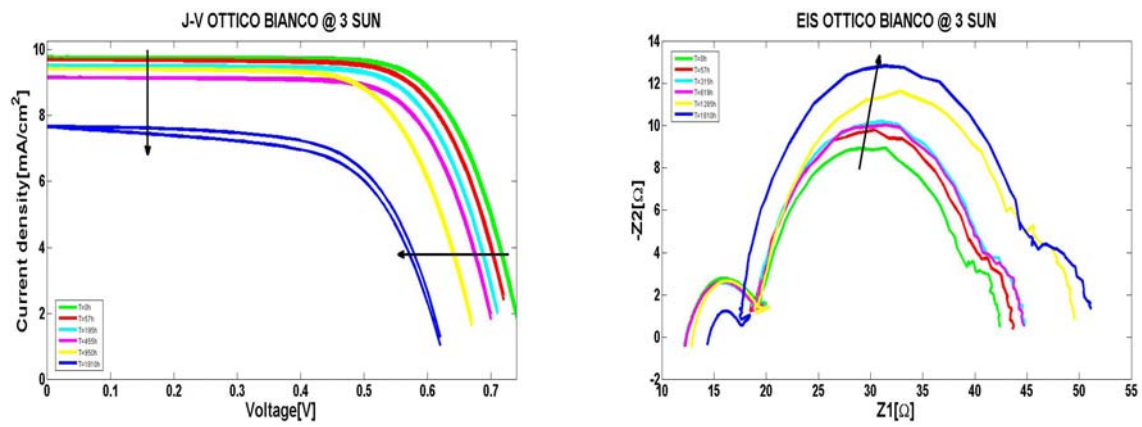


Figura 4.55: J-V ed diagramma di Nyquist della EIS.

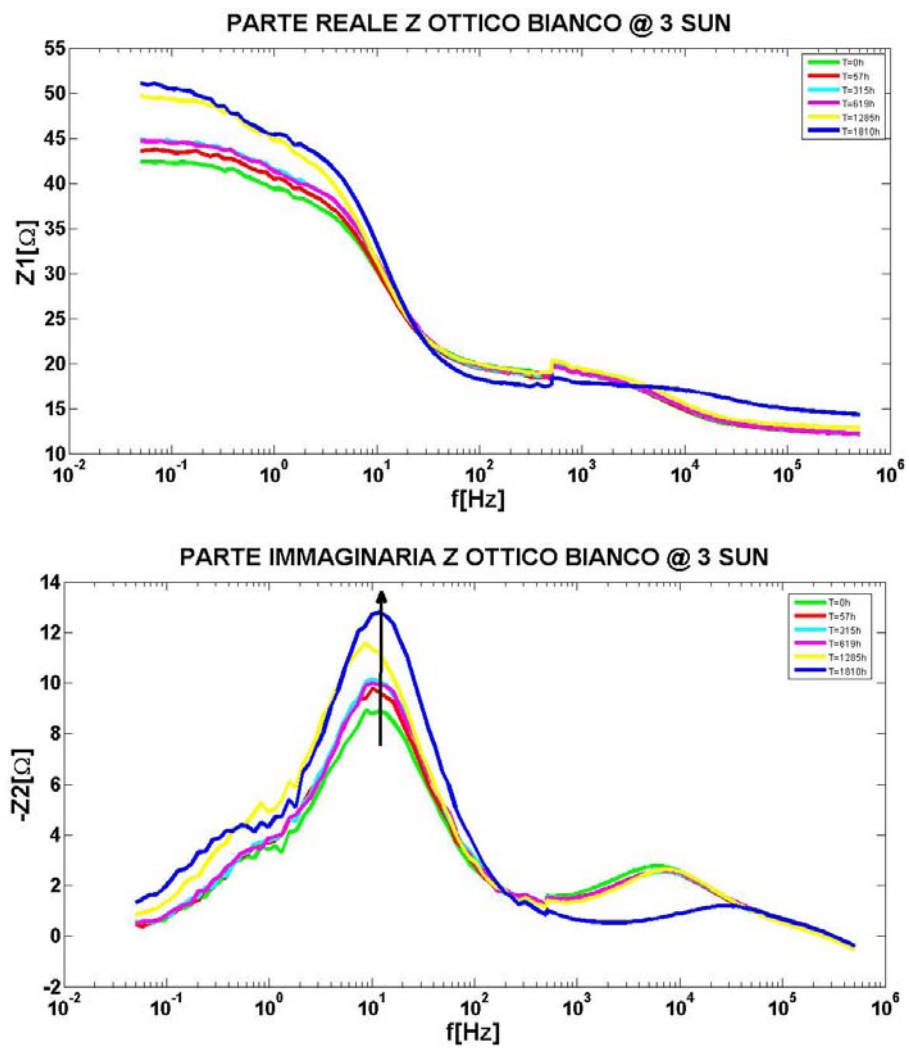


Figura 4.56: Parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS.

Foto dei vetrini dopo lo stress

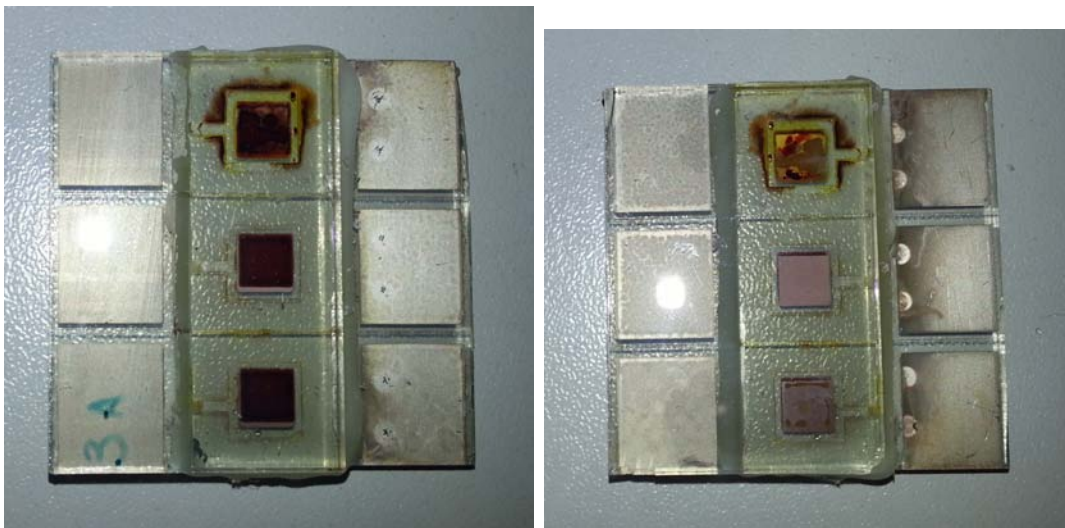


Figura 4.57: Foto, fronte e retro, della morte del vetrino 3 stressato a 15SUN con carico e senza ventola.

Dalle foto si evidenziano tutti i fenomeni visti fin'ora: spostamento dell'elettrolita al di fuori dell'area attiva e presenza di buchi imputabili al breakdown.

4.5.3 Stress Verdi

6SUN

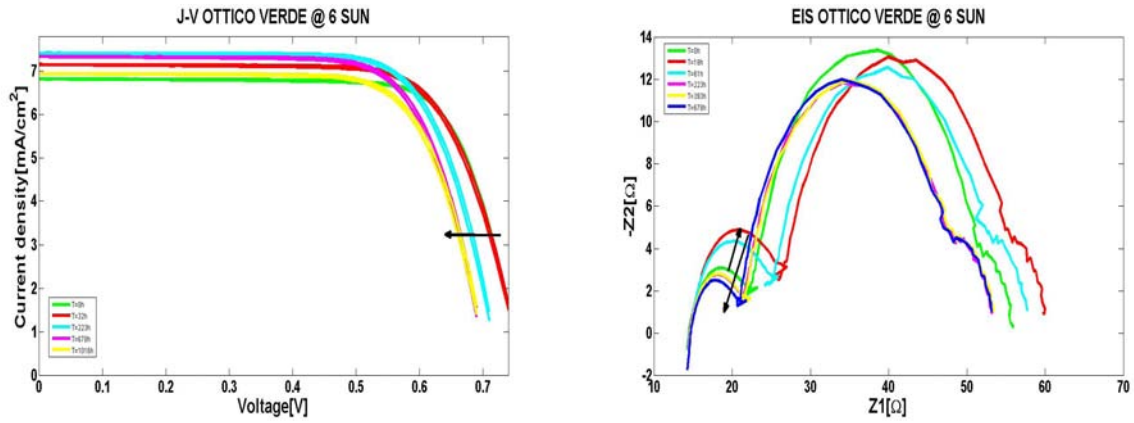


Figura 4.58: J-V ed diagramma di Nyquist della EIS.

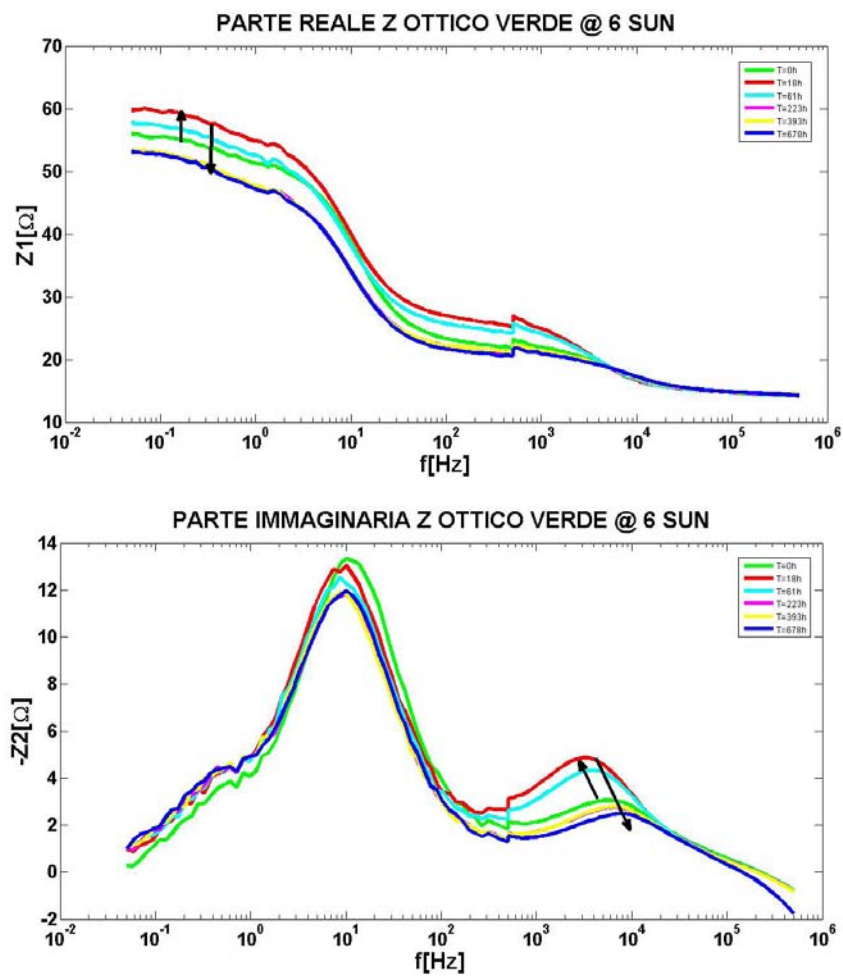


Figura 4.59: Parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS.

3SUN

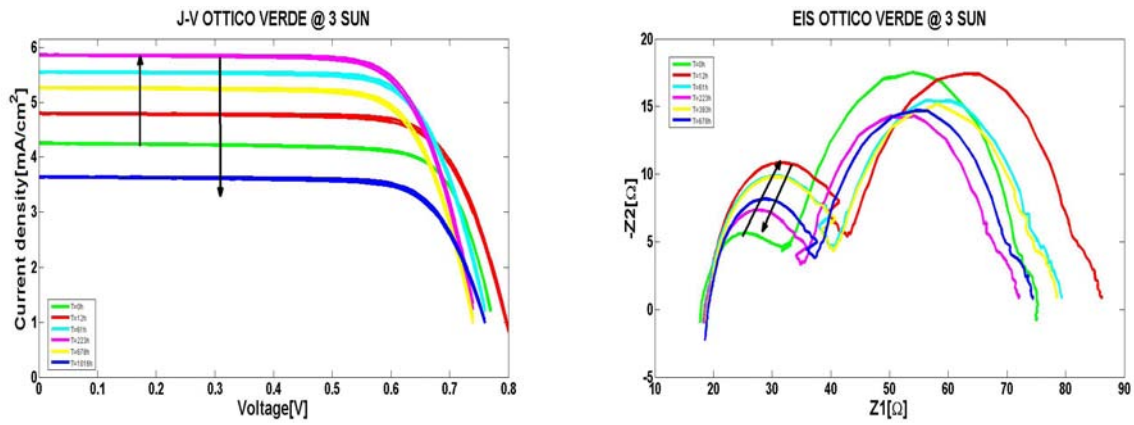


Figura 4.60: J-V ed diagramma di Nyquist della EIS.

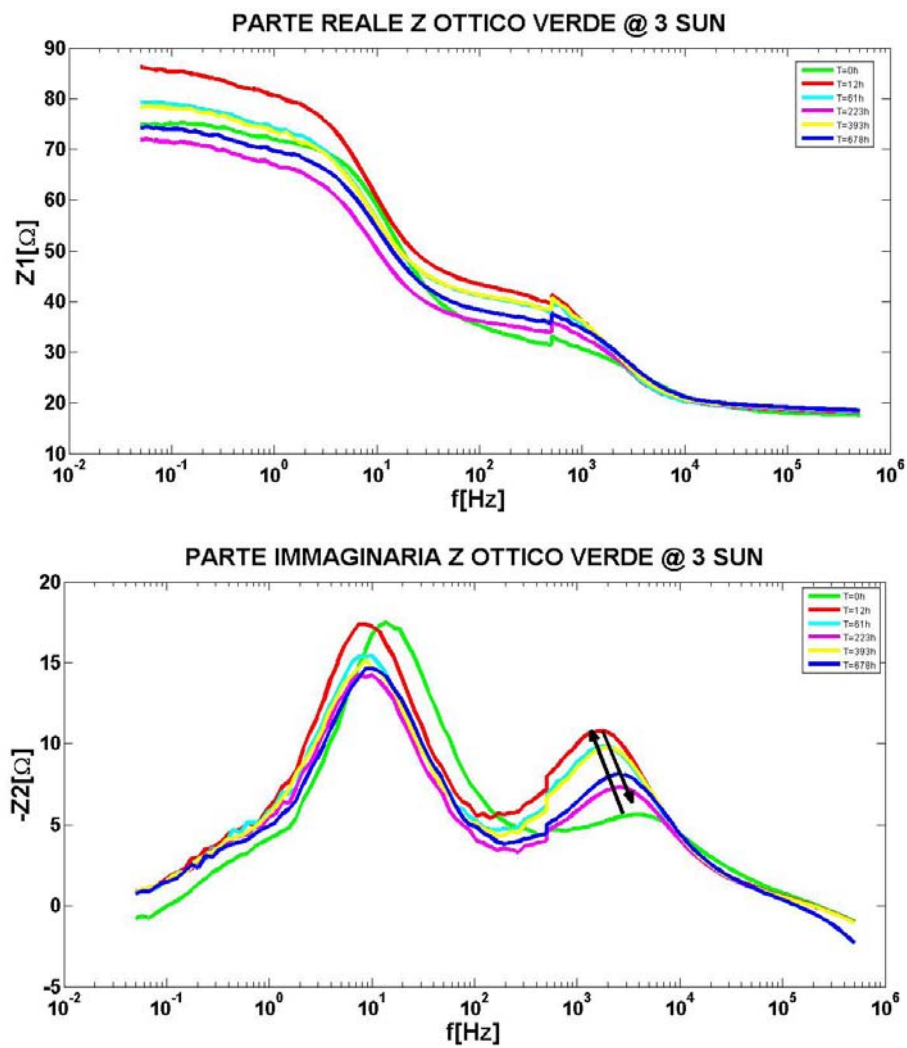
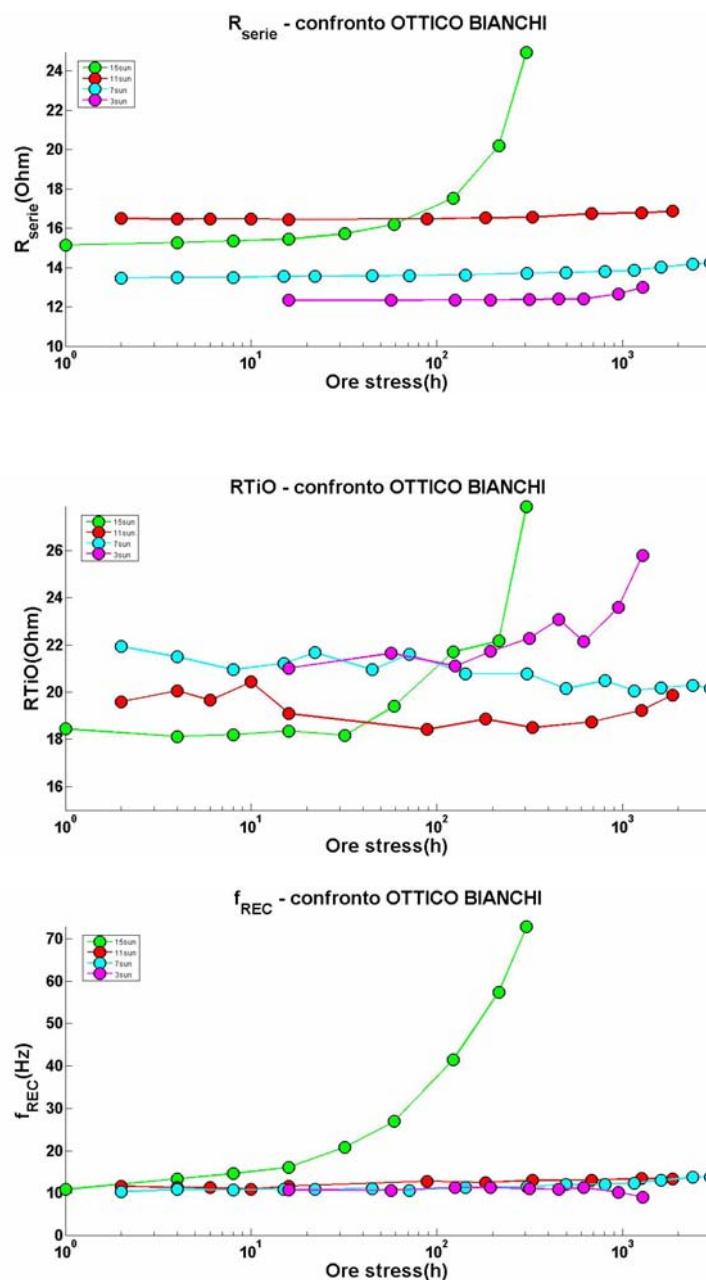


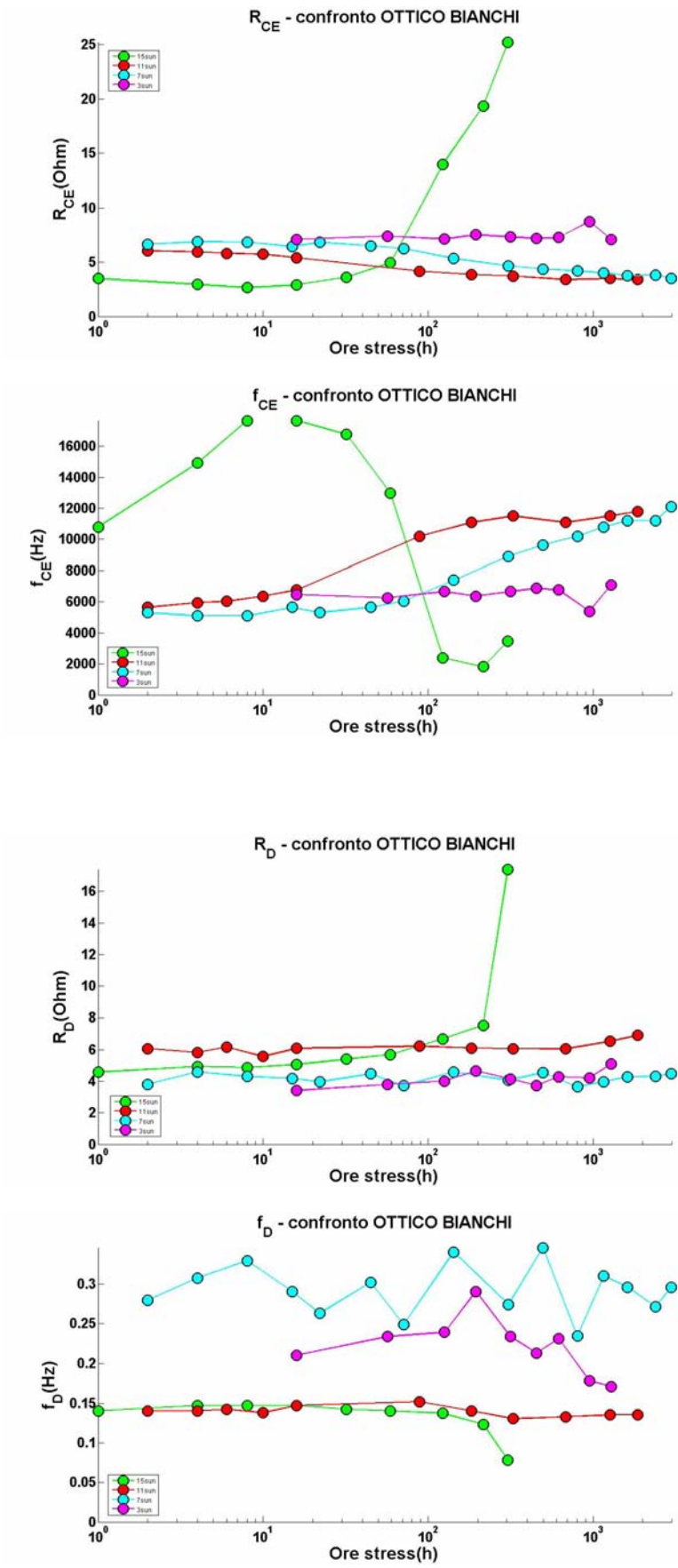
Figura 4.61: Parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS.

4.5.4 Cinetiche dei parametri del modello

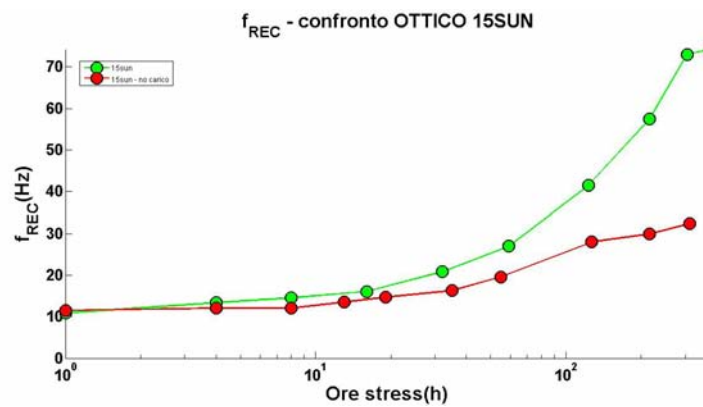
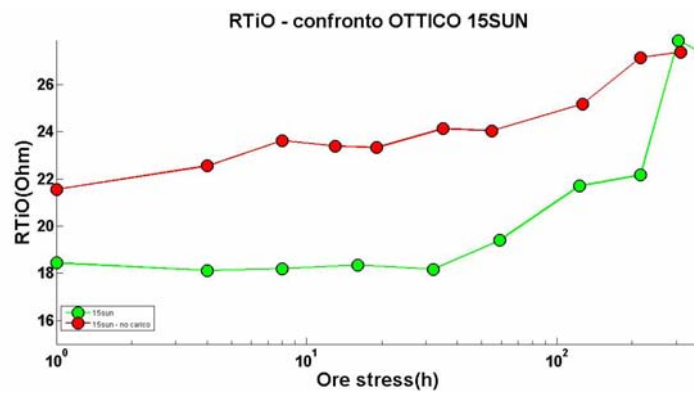
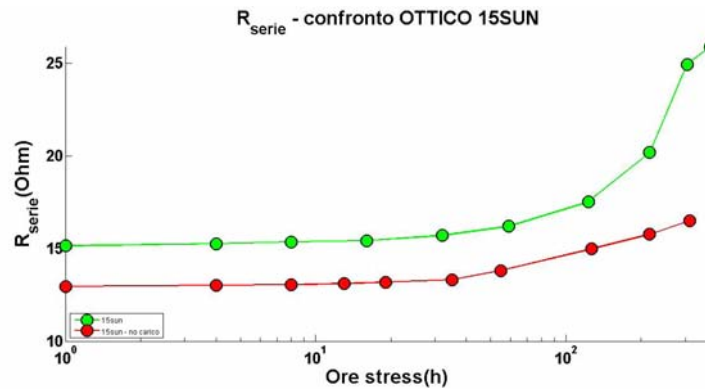
Le cinetiche che verranno qui proposte si riferiscono al modello di figura 3.13. I parametri sono stati ricavati fittando i valori sia della parte reale che della parte immaginaria delle EIS come già descritto in precedenza. Per graficare invece nuovamente le EIS calcolate dai dati ricavati, plottandole sovrapposte alle EIS misurate, sono state utilizzate le relazioni viste nel paragrafo 3.2.2. Per quanto riguarda i diagrammi di Nyquist delle EIS ricavate dai modelli, non verranno graficati quelli relativi allo stress a 15SUN senza carico in quanto la cella si degrada fortemente e in breve tempo, rendendo il modello poco accurato e il fitting difficile.

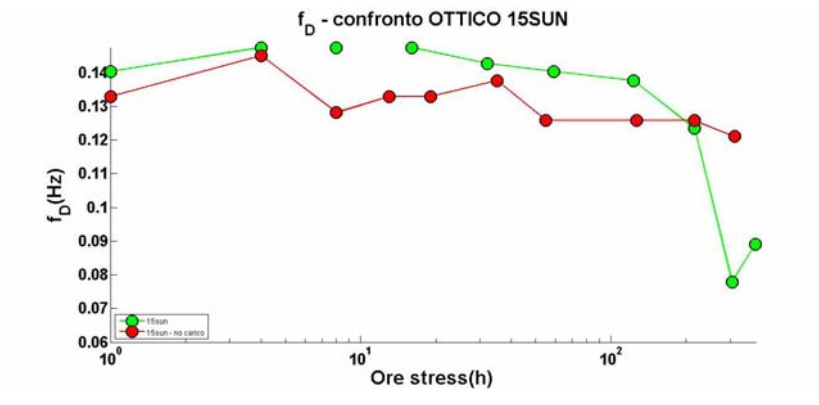
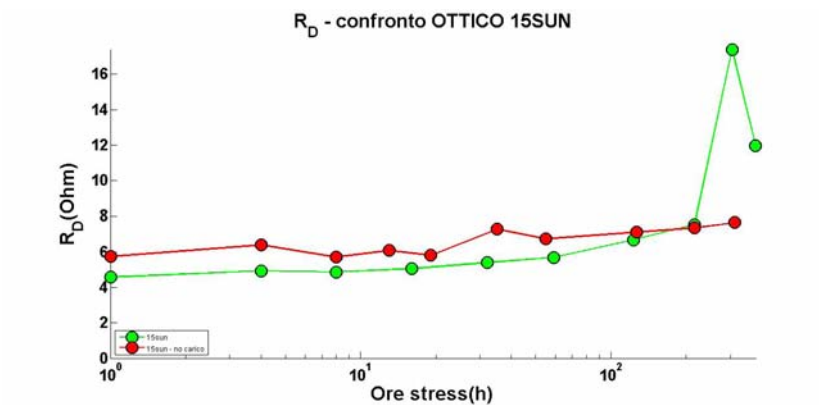
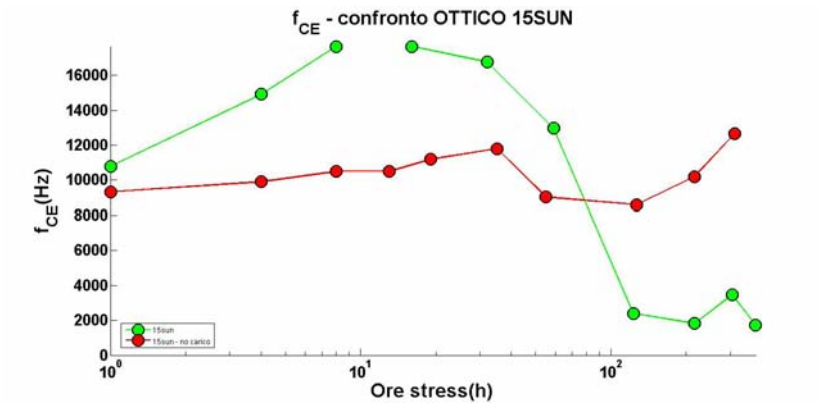
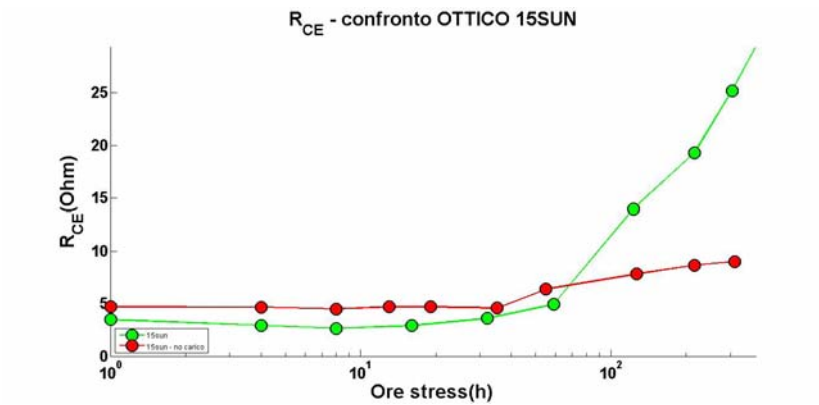
CINETICHE MODELLO - STRESS CON LED BIANCHI



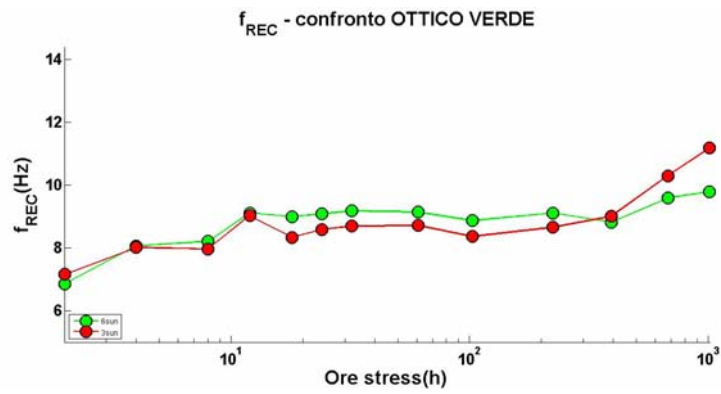
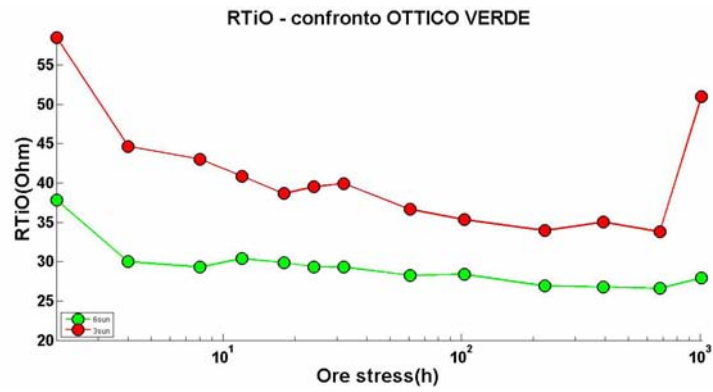
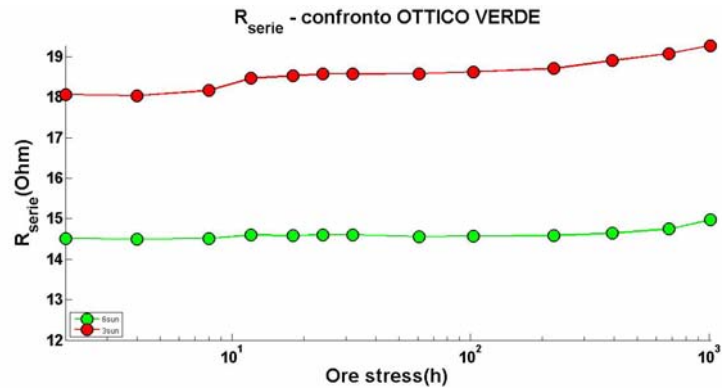


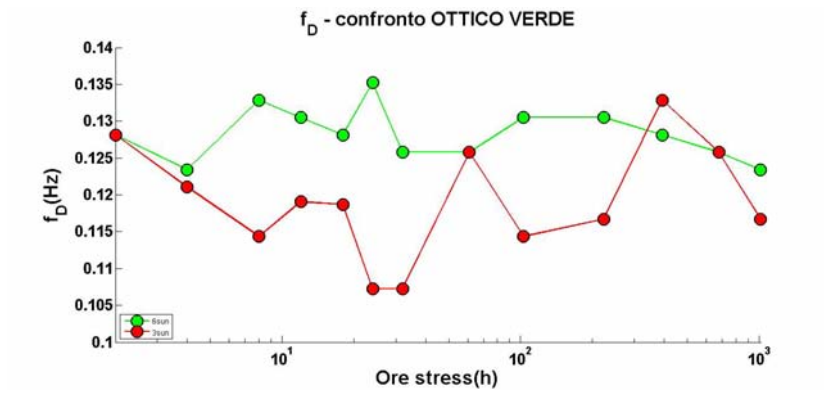
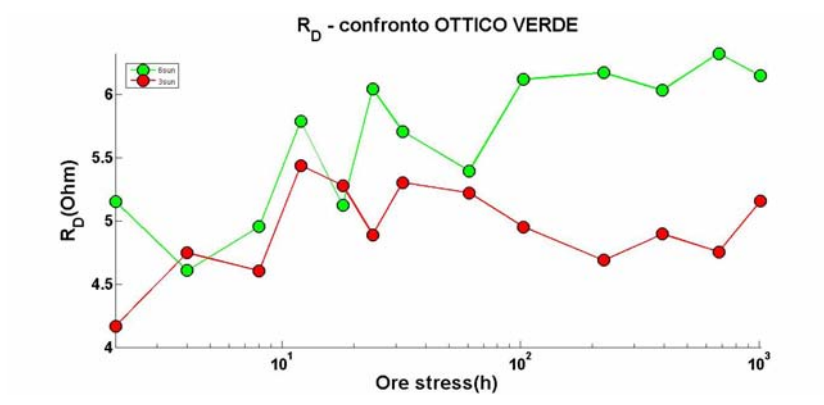
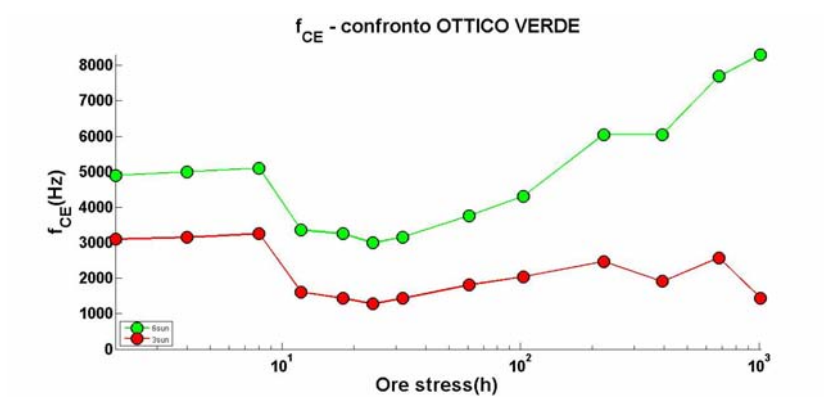
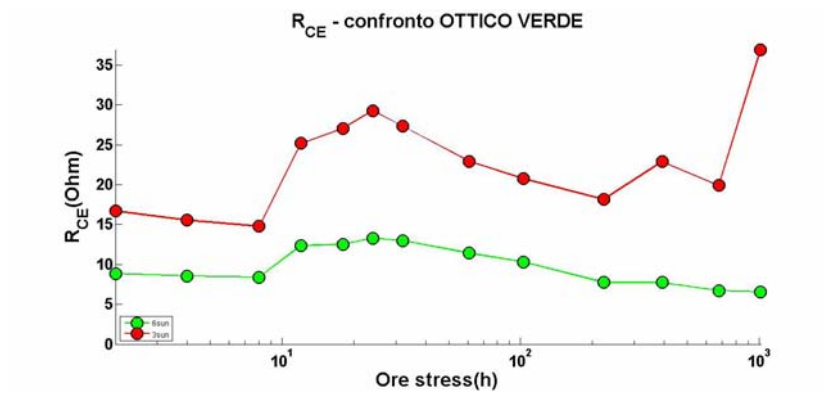
CINETICHE MODELLO - STRESS 15SUN CON E SENZA CARICO



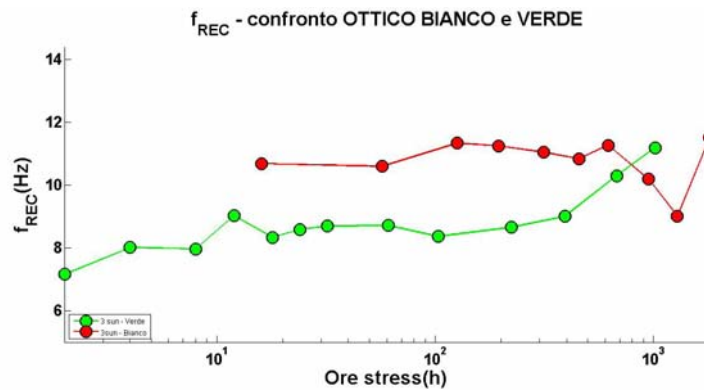
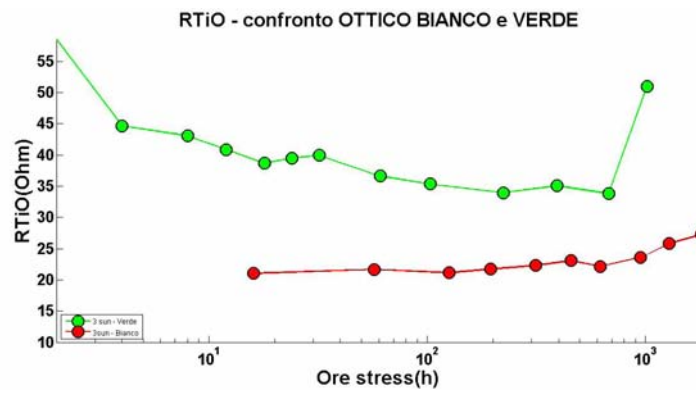
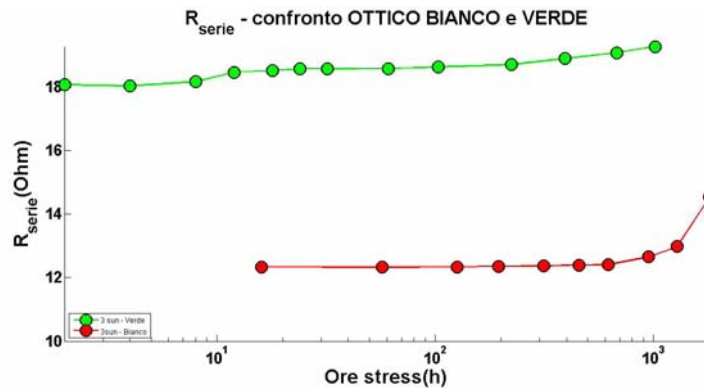


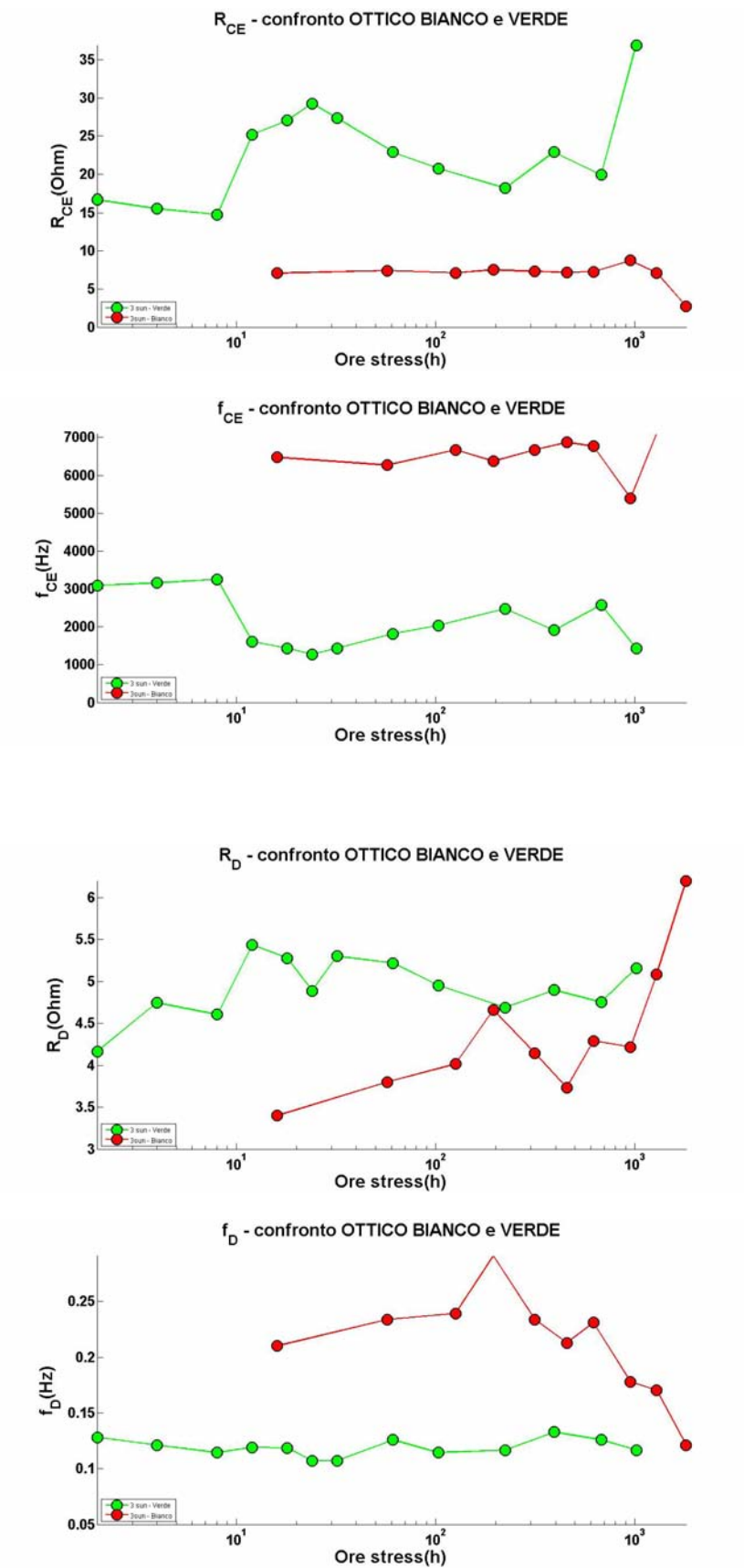
CINETICHE MODELLO - STRESS CON LED VERDE





CINETICHE MODELLO - CONFRONTO STRESS CON LED VERDE E BIANCO





MODELLO - STRESS OTTICO BIANCO @ 15SUN

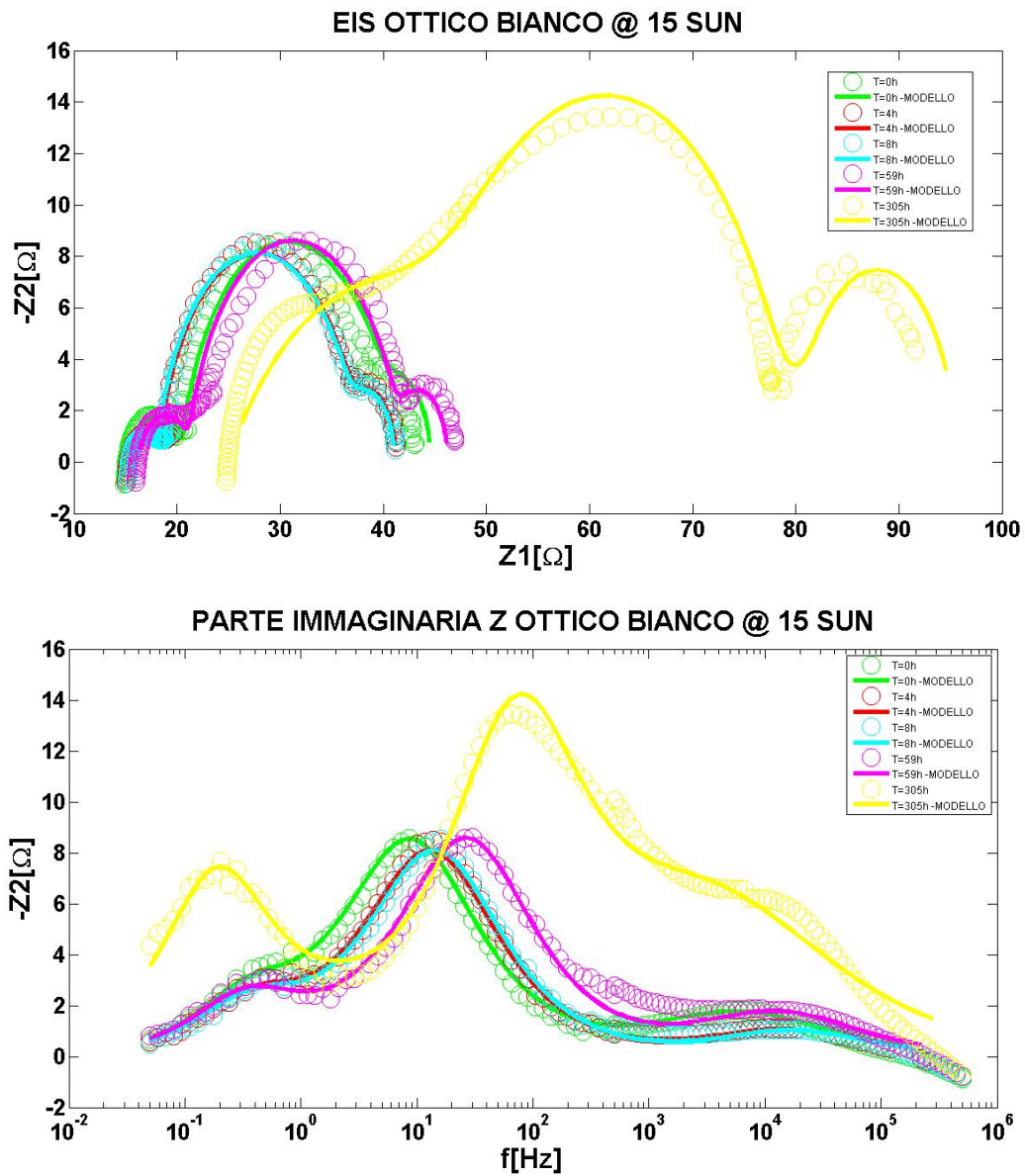


Figura 4.62: Diagramma di Nyquist, parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS e sovrapposizione con l'impedenza ricavata dal modello.

MODELLO - STRESS OTTICO BIANCO @ 11SUN

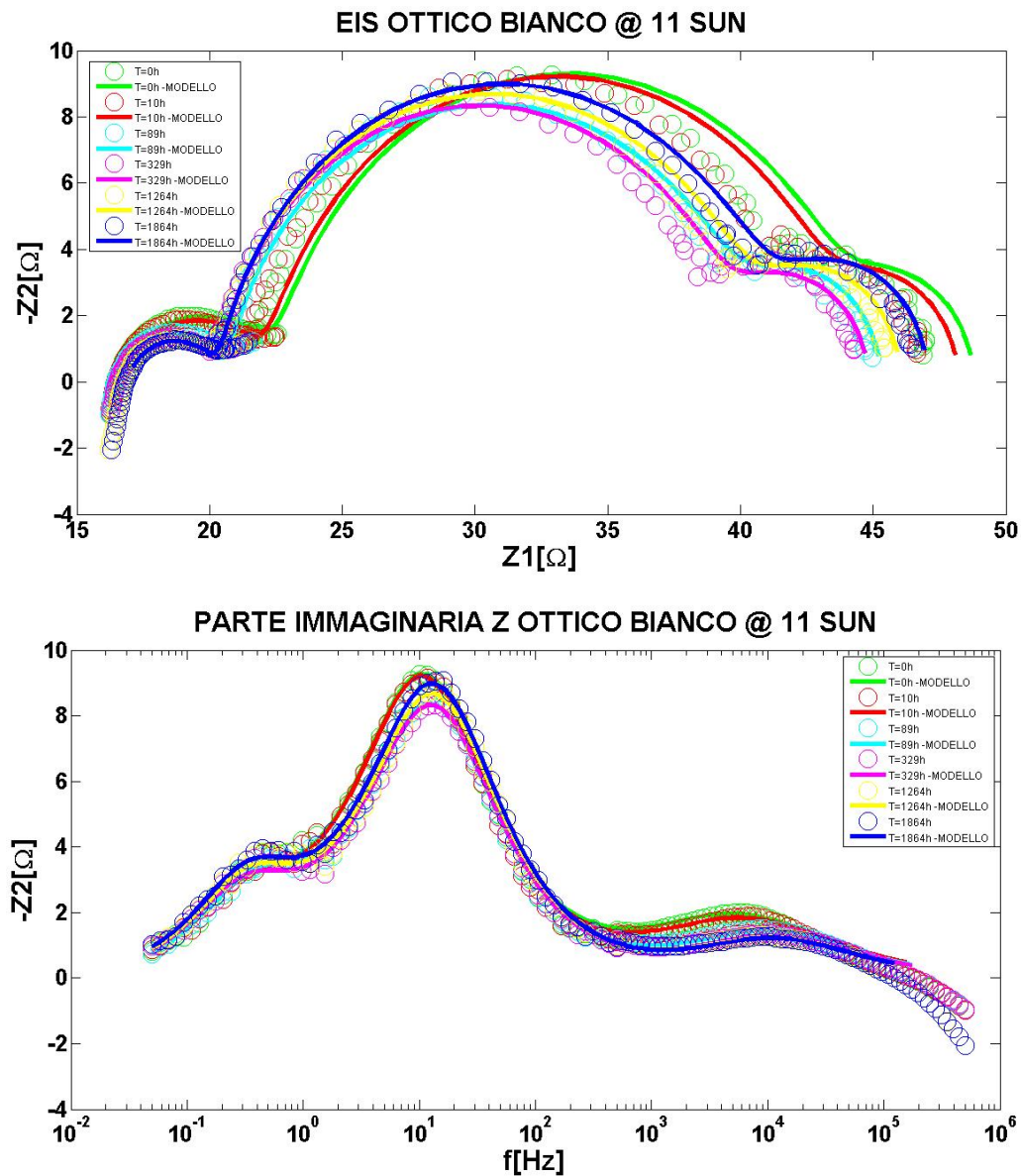


Figura 4.63: Diagramma di Nyquist, parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS e sovrapposizione con l'impedenza ricavata dal modello.

MODELLO - STRESS OTTICO BIANCO @ 7SUN

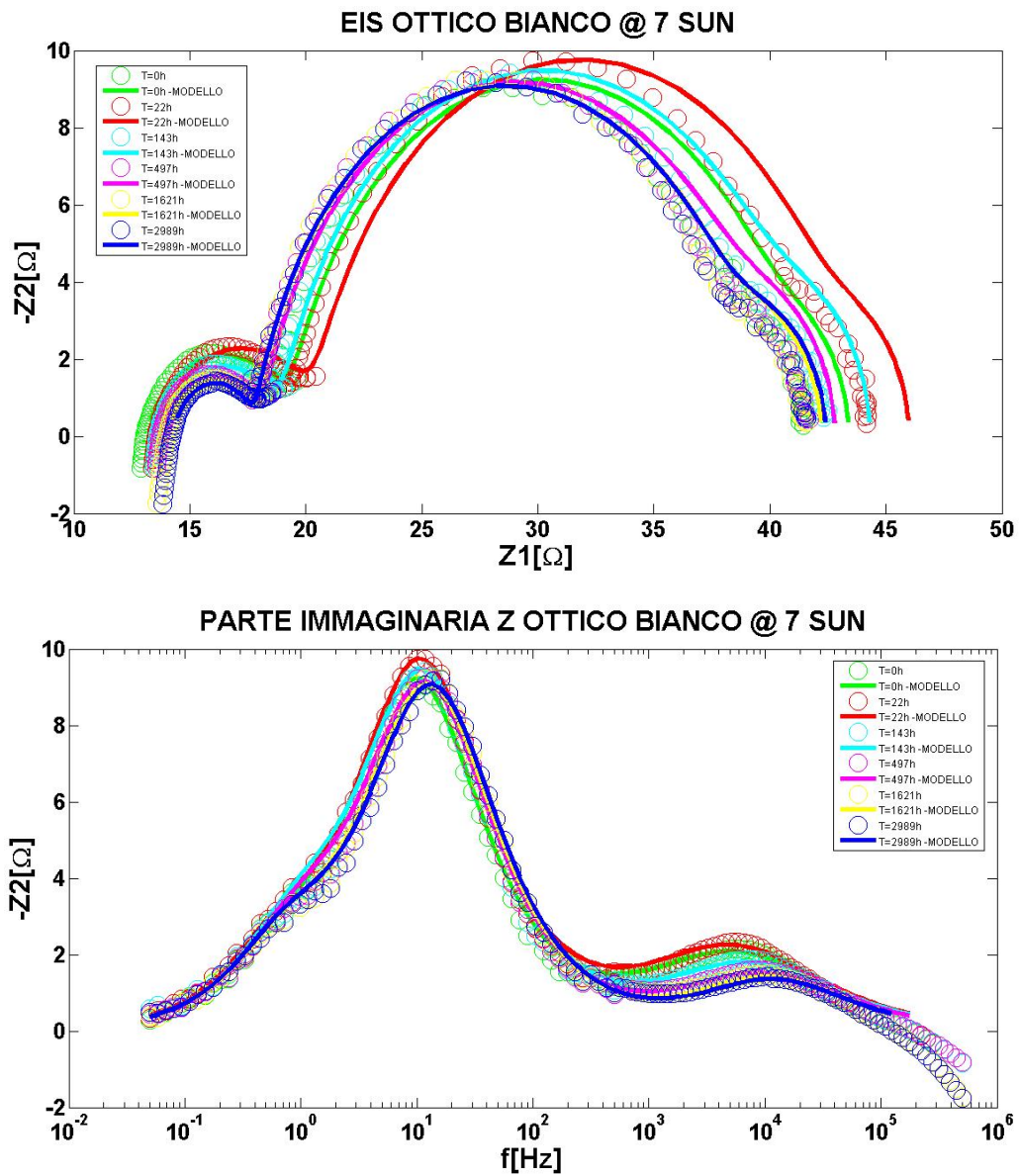


Figura 4.64: Diagramma di Nyquist, parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS e sovrapposizione con l'impedenza ricavata dal modello.

MODELLO - STRESS OTTICO BIANCO @ 3SUN

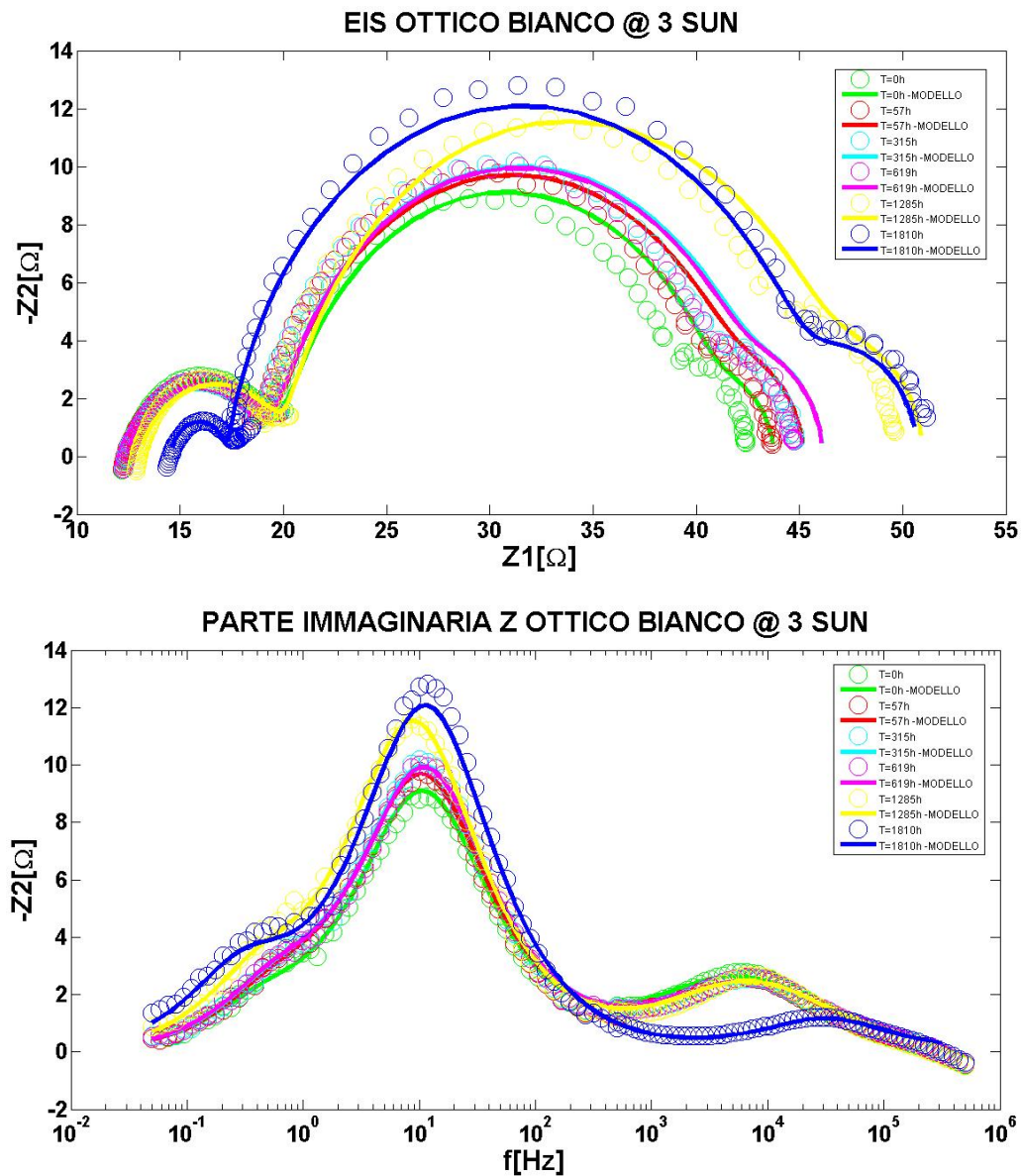


Figura 4.65: Diagramma di Nyquist, parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS e sovrapposizione con l'impedenza ricavata dal modello.

MODELLO - STRESS OTTICO VERDE @ 6SUN

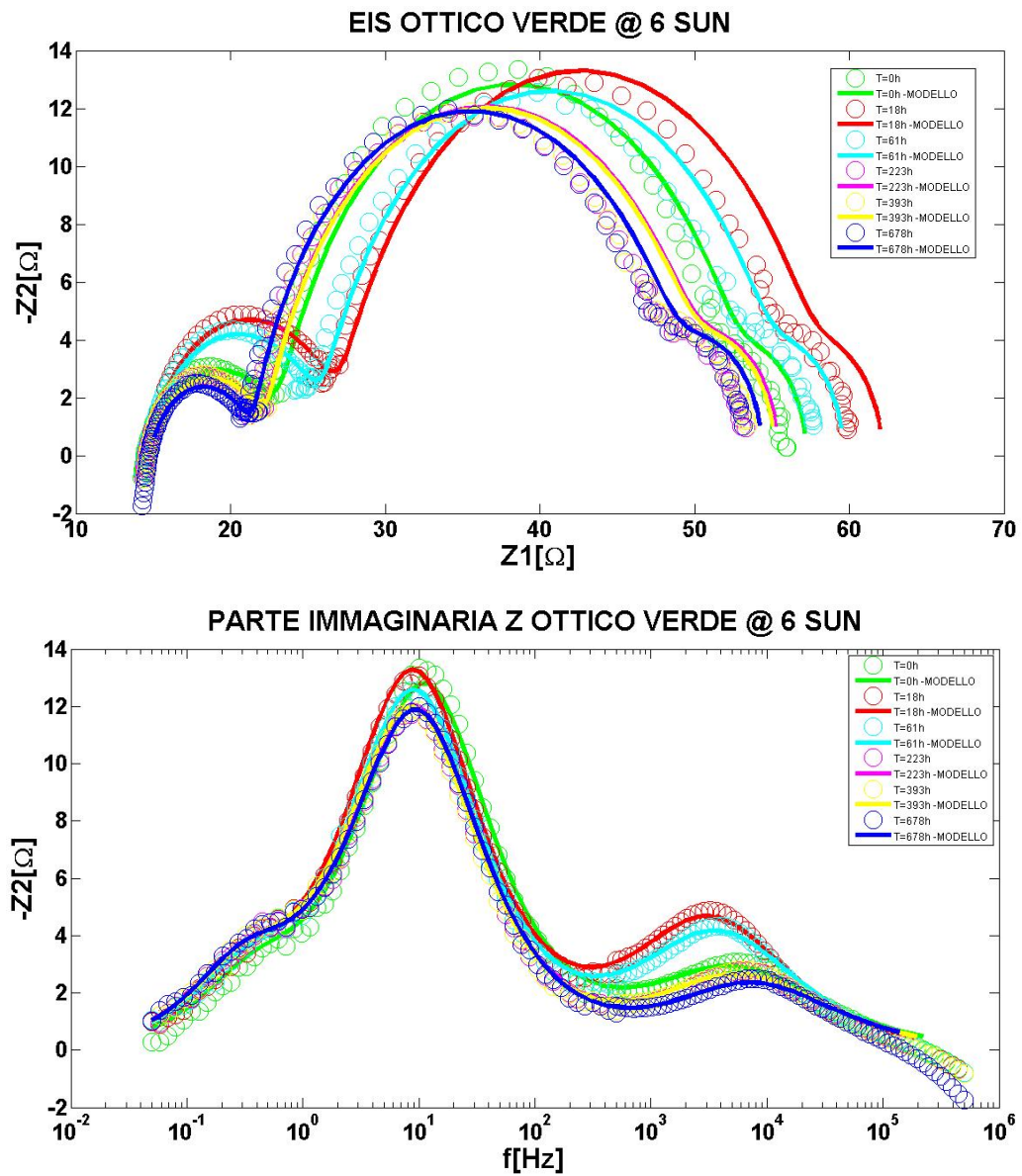


Figura 4.66: Diagramma di Nyquist, parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS e sovrapposizione con l'impedenza ricavata dal modello.

MODELLO - STRESS OTTICO VERDE @ 3SUN

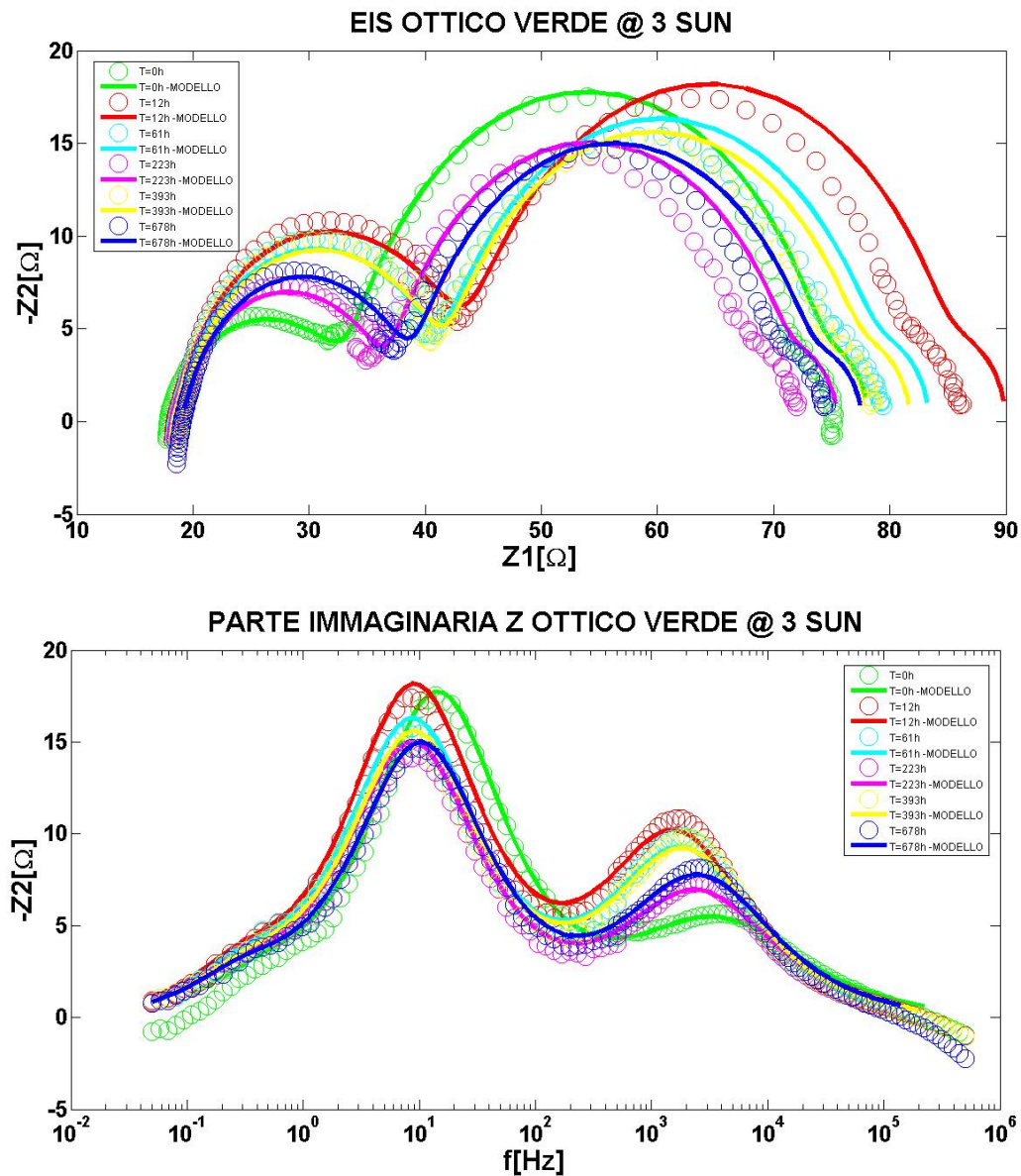


Figura 4.67: Diagramma di Nyquist, parte reale e parte immaginaria dell'impedenza misurata con la tecnica EIS e sovrapposizione con l'impedenza ricavata dal modello.

4.5.5 Risultati e considerazioni finali

Lo stress ottico con led bianchi e verdi mette insieme tutti gli effetti degli stress visti fino adesso: effetti dello stress termico, effetti dello stress elettrico e in parte anche di quello UV. Nei prossimi grafici sono stati così inseriti le cinetiche riassuntive dei parametri riguardanti gli stress più significativi visti fino adesso. E' interessante poter confrontare gli effetti degli stress ottici con gli altri stress effettuati. In questo caso per uniformare tutte le cinetiche sono stati normalizzati tutti i parametri rispetto ai valori misurati prima dell'inizio degli stress.

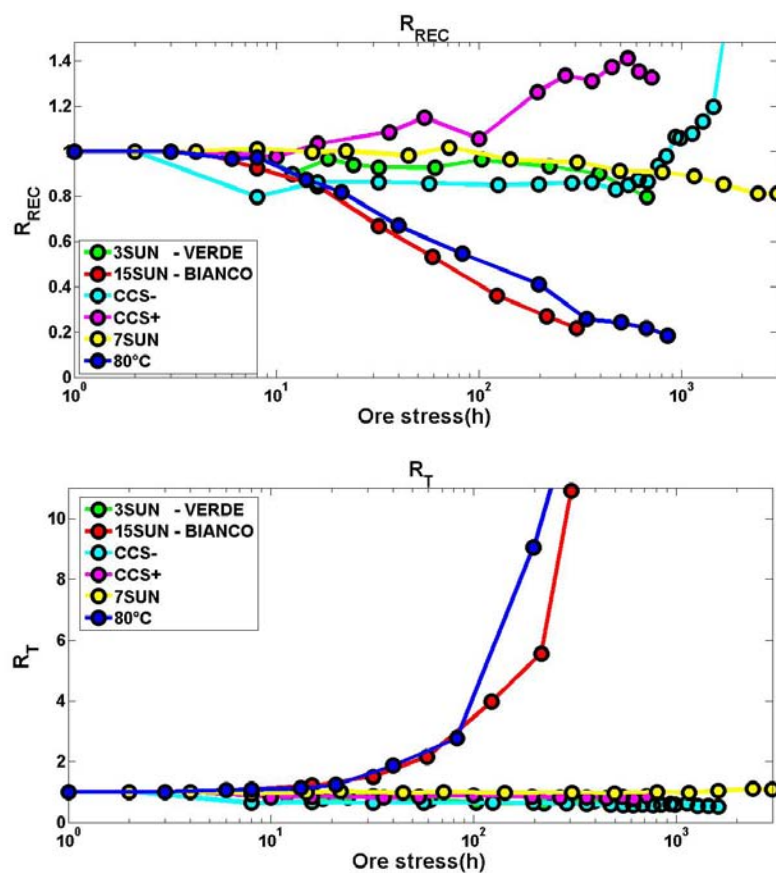
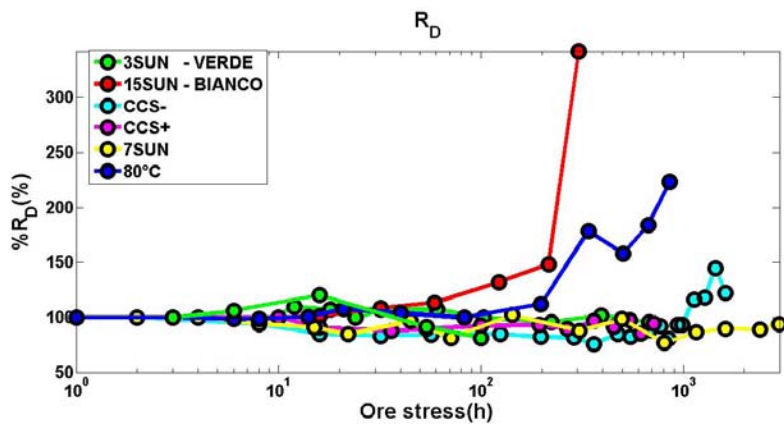
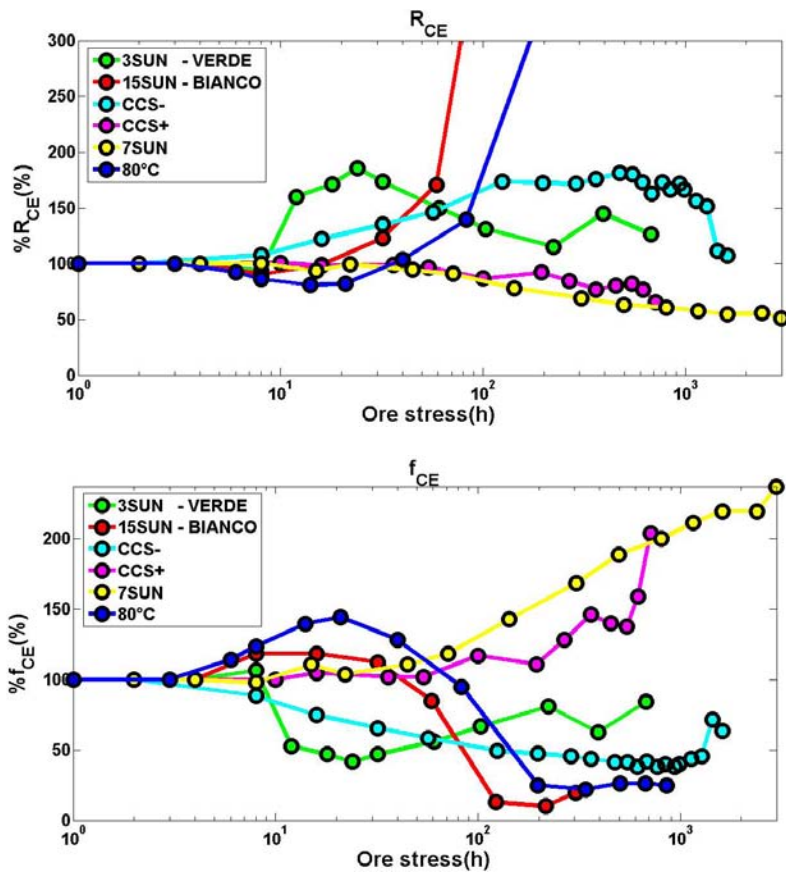


Figura 4.68: Riassunto delle cinetiche di R_{REC} e R_T

Figura 4.69: Riassunto delle cinetiche di R_D Figura 4.70: Riassunto delle cinetiche di R_{CE} e f_{CE}

Come si può notare le cinetiche degli stress ottici sono in trend con le cinetiche di altri stress effettuati in precedenza.

Dal grafico di R_{REC} si può notare:

- la cella stressata a 15SUN senza ventilazione forzata con carico segue perfettamente la cinetica della cella stressata a $80^{\circ}C$. $80^{\circ}C$ è infatti la temperatura a cui si porta la

cella stressata a 15SUN. Se si graficasse la cinetica della cella stressata a 15SUN senza carico si evidenzerebbe un trend ancora più marcato nella stessa direzione. Questo perchè la cella senza carico si auto-riscalda grazie al fatto che l'energia data dagli elettroni fotogenerati viene convertita in calore. Questo incrementa ulteriormente lo stress termico della cella.

- Le celle stressate a 3SUN, 7SUN, 11SUN e quelle stressate con led verdi presentano una cinetica quasi piatta della R_{REC} . Questo si trova anche nello stress CCS-. Si può quindi concludere che almeno per quanto riguarda la ricombinazione gli stress ottici non riscaldati seguono lo stress elettrico in cui la corrente scorre nello stesso verso di quella fotogenerata (CCS-).

Dal grafico di R_T e di R_D si possono evincere le stesse considerazioni fatte per quanto riguarda la R_{REC} : negli stress a 15SUN prevalgono gli effetti termici, mentre negli stress ventilati prevalgono gli effetti elettrici.

Per quanto riguarda le cinetiche della R_{CE} e della f_{CE} si può notare:

- Le celle stressate a 15SUN seguono ancora una volta lo stress termico in modo fedele.
- Le celle stressate con led verde seguono la cinetica dello stress CCS-. Il fatto invece che le celle stressate con led bianchi e raffreddate non seguano lo stress elettrico, fa pensare che il controlettrodo si stia degradando in modo minore per effetto della componente blu presente nel led bianco.

Le cinetiche di J_{SC} e V_{OC} graficati e descritti in precedenza confermano quanto si può dedurre dai parametri ricavati dalle misure di EIS.

Il fatto di poter automatizzare la visualizzazione dei dati ha velocizzato il processo di elaborazione e analisi delle misure. Questo ha portato a poter ricavare in modo semiautomatico i valori dei parametri del modello dai fitt dei dati. In futuro migliorare il fitt e l'estrapolazione dei parametri, per esempio automatizzando l'attribuzione delle costanti nei modelli, porterebbe ad un utilizzo dei modelli anche quando il degrado della cella comincia ad essere pesante. L'utilizzo di un modello più preciso e meno semplificato potrebbe aiutare questo scopo.

Un altro obiettivo è quello di poter conoscere i parametri fisici e chimici della cella: la lunghezza di diffusione, le costanti di ricombinazione, la discriminazione della tipologia di ricombinazione, il coefficiente di diffusione, la concentrazione delle componenti dell'elettrolita ecc. Per fare questo è necessario sviluppare altre tecniche di misura, come la misura dei transienti, e affiancarle alla misura di EIS e ai modelli fin qui ricavati. Le nuove procedure di analisi sono già in fase di test.

Un'altra frontiera è analizzare la cella con metodi chimici. Questo può confermare e quantificare gli effetti degli stress da un altro punto di vista, che in molti casi però risulta essere invasivo.

Appendice A

Air Mass

Come è già stato detto nel capitolo 1, la radiazione solare che arriva sulla superficie della terra è influenzata da molteplici fattori naturali. In particolare la densità di potenza della radiazione stessa si riduce all'aumentare dello strato di atmosfera che deve attraversare. Il valore di 1SUN, equivalente ad una densità di potenza di $100mW/cm^2$, è il valore corrispondente al massimo irraggiamento al suolo con il sole a 48° rispetto allo Zenith e atmosfera standard.

Definendo θ l'angolo rispetto allo Zenith e h l'altezza del sole rispetto al suolo terrestre, la distanza d percorsa dalla luce attraverso l'atmosfera è pari a

$$d = \frac{h}{\cos\theta} \tag{A.1}$$

Il concetto di Air Mass (AM) [45] viene usato allora per quantificare la densità di potenza della radiazione in funzione della posizione del sole:

$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \tag{A.2}$$

e viene definito AM0 l'Air Mass al di fuori dell'atmosfera terrestre. Per esempio si ha:

- per $\theta = 0^\circ$ si ha $AM=1$ (AM1)
- per $\theta = 60^\circ$ si ha $AM=2$ (AM2)
- per $\theta = 48^\circ$ si ha $AM=1.5$ (AM1.5)

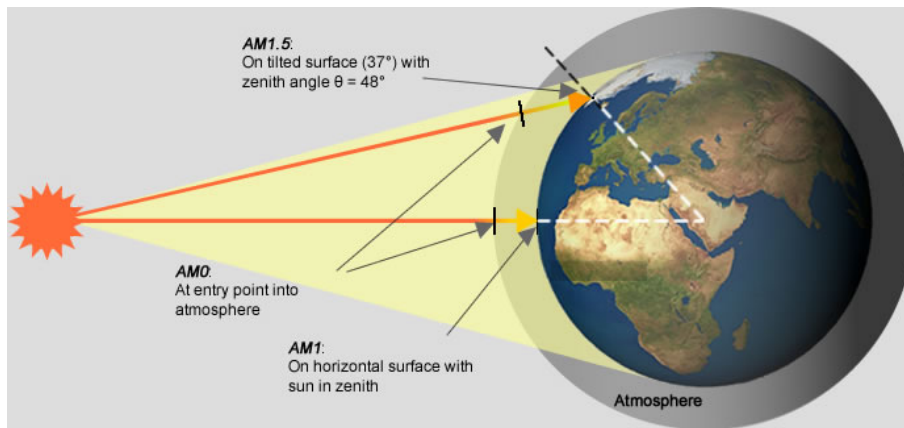


Figura A.1: Concetto di Air Mass

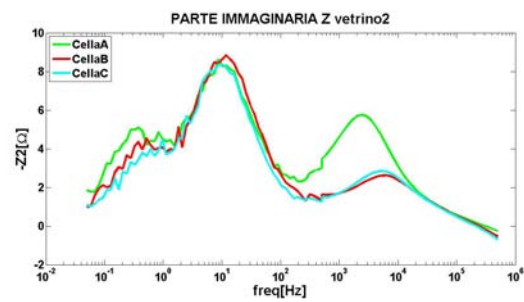
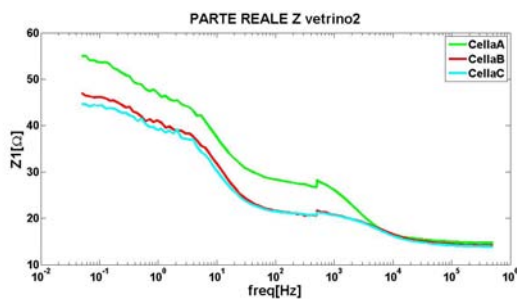
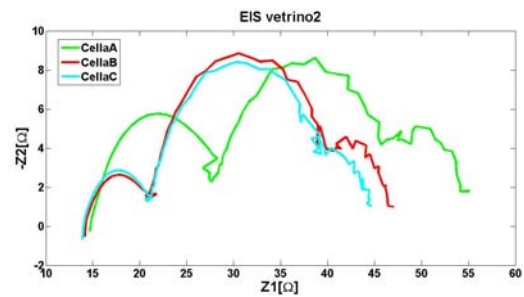
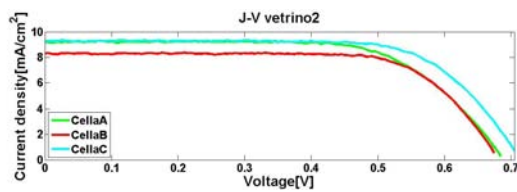
Appendice B

Caratterizzazione iniziali

Per le caratterizzazioni iniziali è stato utilizzato il simulatore solare. Questo per avere un miglior confronto con gli standard sulla caratterizzazione delle celle fotovoltaiche. Il simulatore è però stato tarato per fornire alla cella una potenza ottica pari a $84mW/cm^2$ e non pari a $100mW/cm^2$ come vorrebbe la normativa. Le efficienze quindi saranno sovrastimate, anche se la potenza misurata è frutto della media della potenza ottica incidente. La radiazione in uscita dalla fibra ottica, infatti, presenta un picco centrale di intensità e una luce più soffusa ai bordi.

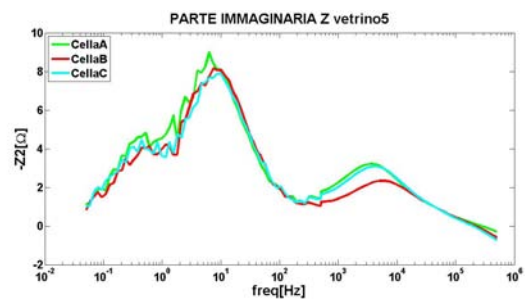
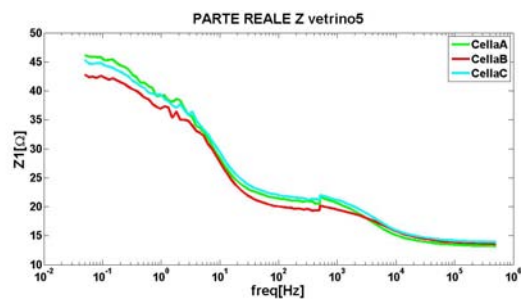
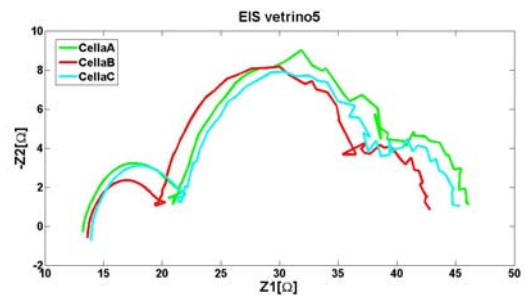
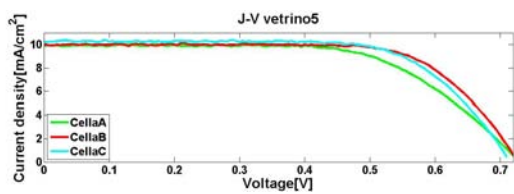
B.1 Vetrino 2 - VIII set

Cella	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
A	0.695	9.32	5.00	64.88
B	0.687	8.37	4.77	69.71
C	0.719	9.37	5.48	68.37
MEDIA	0.700	9.02	5.08	67.65
DEV. STAND.	16E-3	0.56	0.36	2.49



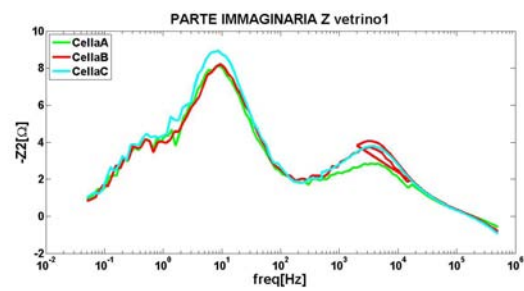
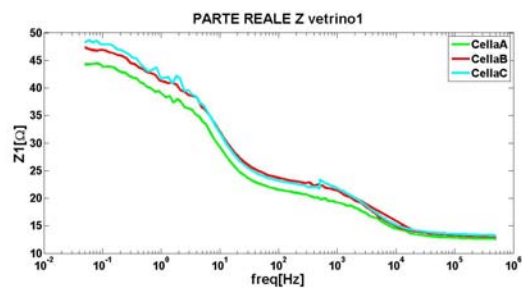
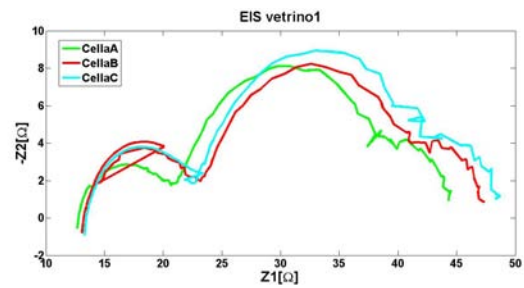
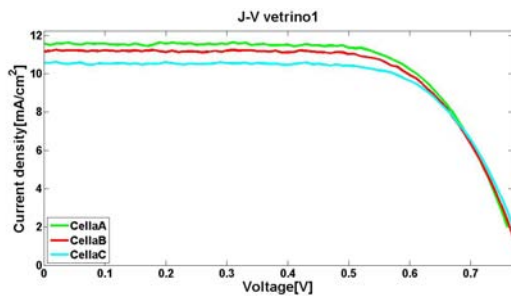
B.2 Vetrino 5 - VIII set

Cella	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
A	0.733	10.01	5.40	61.80
B	0.732	10.09	6.04	68.69
C	0.720	10.37	5.96	67.04
MEDIA	0.728	10.16	5.80	65.84
DEV. STAND.	7.2E-3	0.19	0.35	3.60



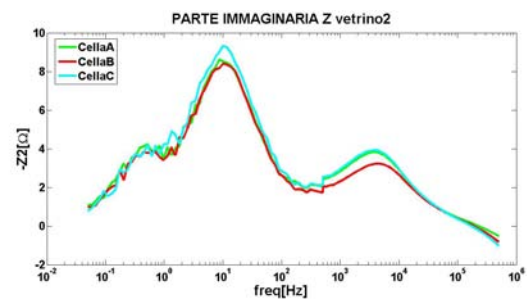
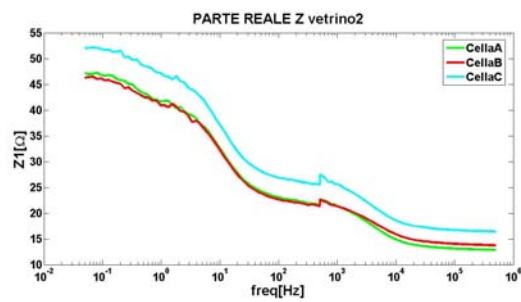
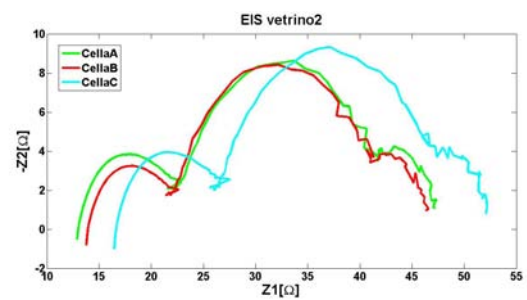
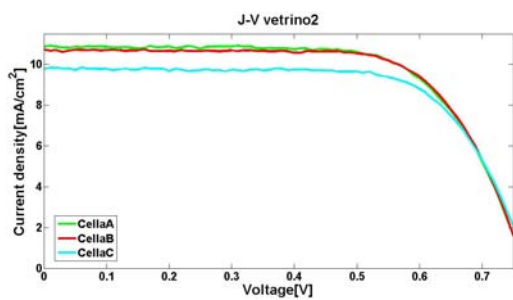
B.3 Vetrino 1 - IX set

Cella	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
A	0.785	11.68	7.36	67.38
B	0.790	11.31	7.16	67.34
C	0.796	10.63	6.90	68.45
MEDIA	0.790	11.21	7.14	67.72
DEV. STAND.	5.5E-3	0.22	0.11	0.63



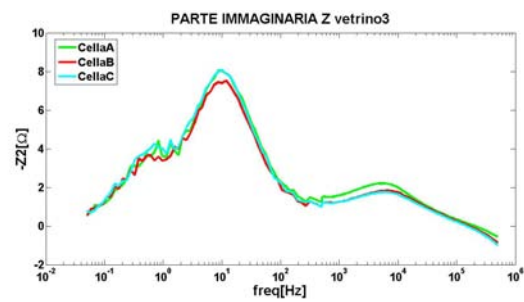
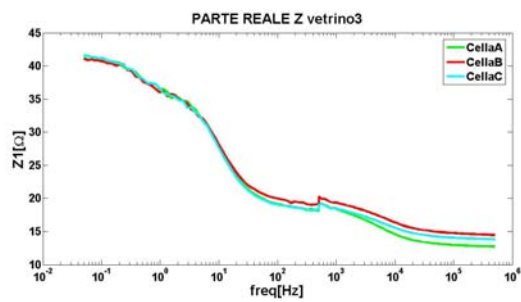
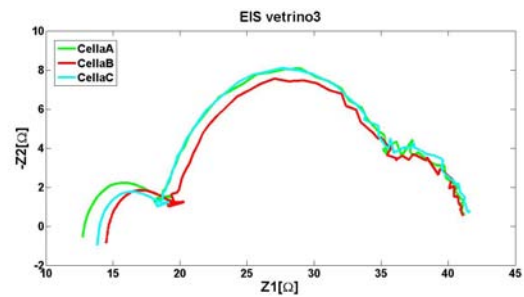
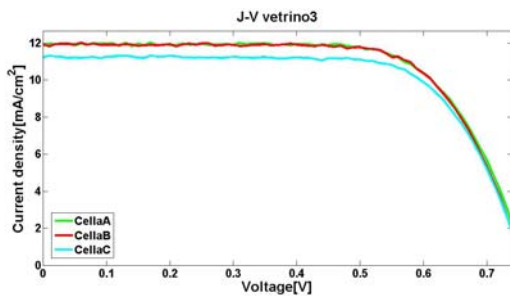
B.4 Vetrino 2 - IX set

Cella	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
A	0.772	10.95	6.76	67.24
B	0.771	10.76	6.75	68.35
C	0.779	9.86	6.30	68.93
MEDIA	0.774	10.52	6.60	68.17
DEV. STAND.	4.4E-3	0.58	0.26	0.86



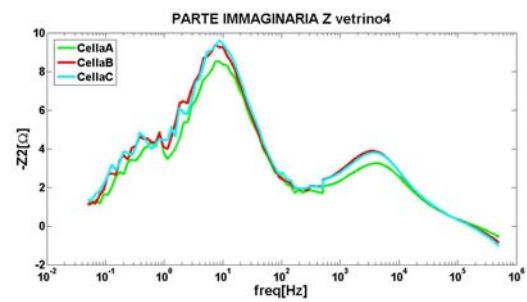
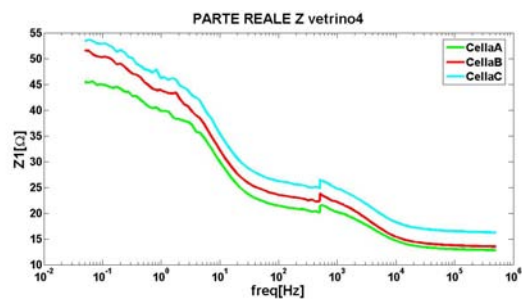
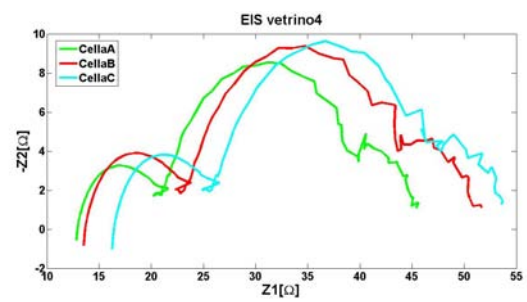
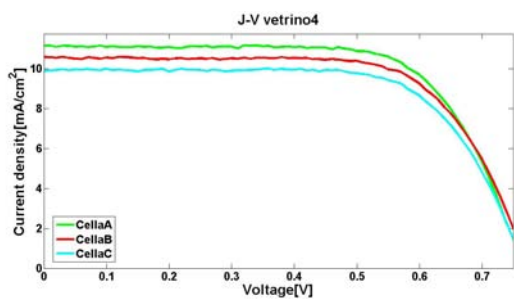
B.5 Vetrino 3 - IX set

Cella	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
A	0.776	12.02	7.50	68.42
B	0.761	12.02	7.56	69.41
C	0.761	11.31	7.18	68.93
MEDIA	0.763	11.78	7.41	68.92
DEV. STAND.	2.9E-3	0.20	0.49	0.86



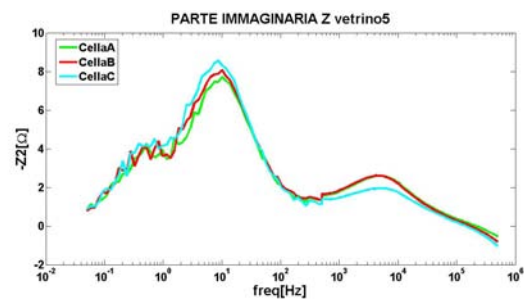
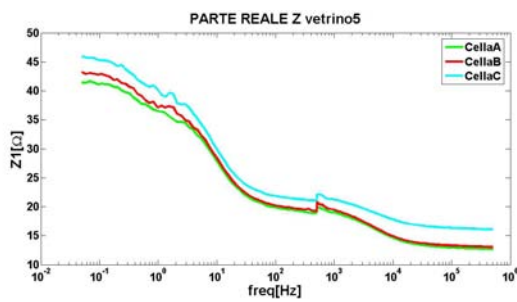
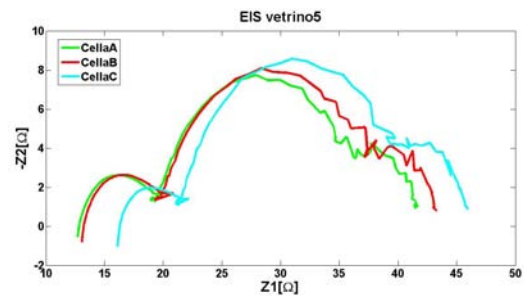
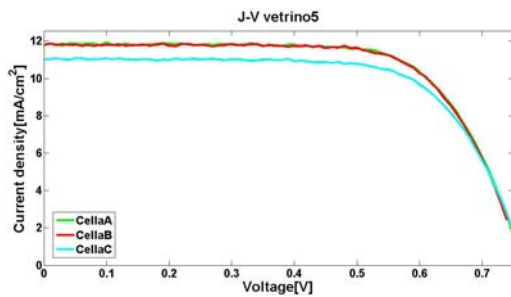
B.6 Vetrino 4 - IX set

Cella	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
A	0.768	11.22	7.02	68.45
B	0.777	10.61	6.69	68.20
C	0.772	10.08	6.30	68.42
MEDIA	0.772	10.63	6.67	68.36
DEV. STAND.	4.5E-3	0.36	0.49	0.14



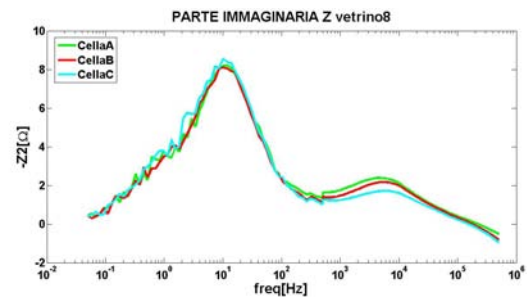
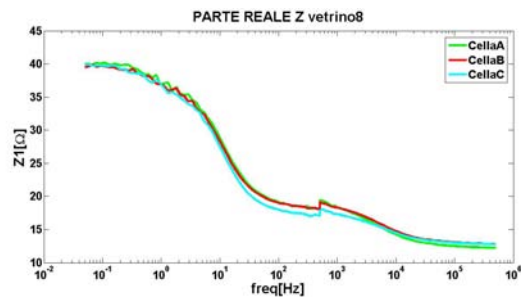
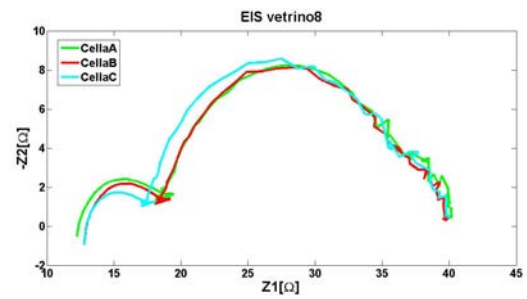
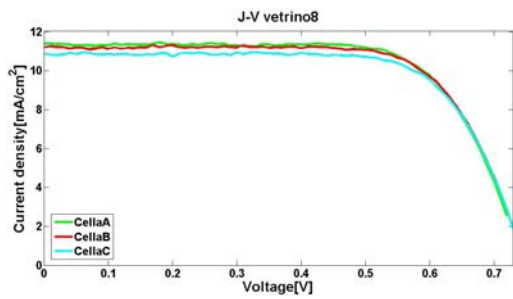
B.7 Vetrino 5 - IX set

Cella	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
A	0.770	11.92	7.48	68.44
B	0.770	11.89	7.44	68.31
C	0.774	11.14	6.98	68.10
MEDIA	0.771	11.65	7.30	68.28
DEV. STAND.	2.3E-3	0.44	0.28	0.17



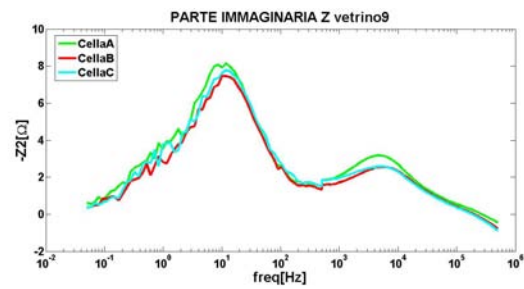
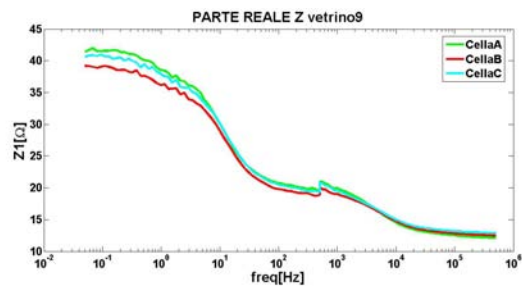
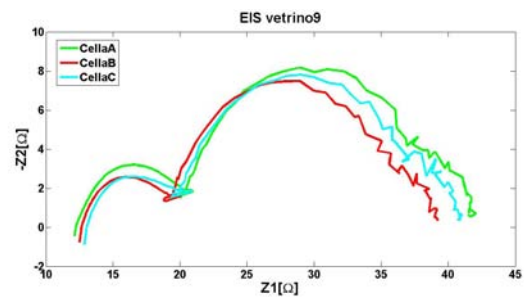
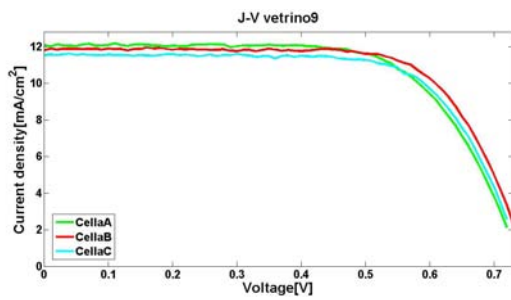
B.8 Vetrino 8 - IX set

Cella	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
A	0.748	11.46	7.08	69.31
B	0.751	11.31	7.07	69.86
C	0.751	10.92	6.88	70.48
MEDIA	0.750	11.23	7.01	69.88
DEV. STAND.	1.7E-3	0.28	0.11	0.58



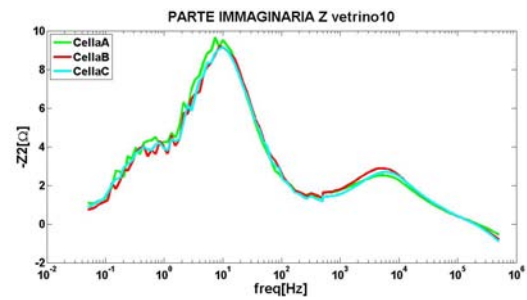
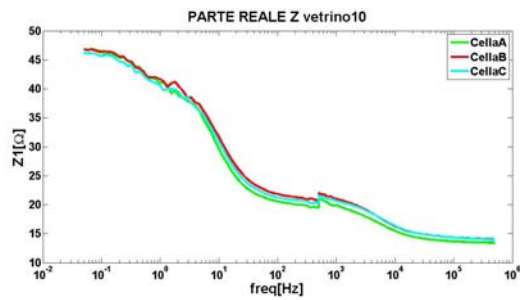
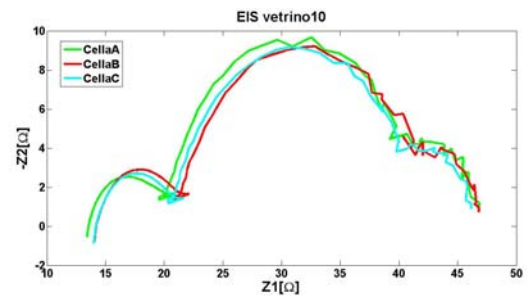
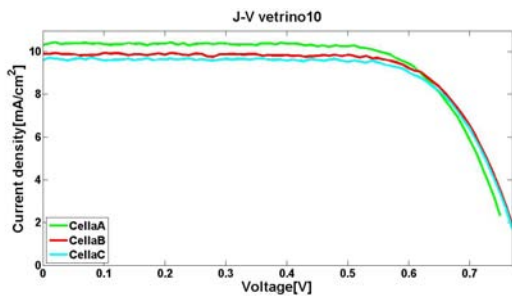
B.9 Vetrino 9 - IX set

Cella	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
A	0.748	12.26	7.14	65.39
B	0.755	11.97	7.49	65.62
C	0.748	11.65	7.13	68.69
MEDIA	0.750	11.96	7.25	66.57
DEV. STAND.	4.0E-3	0.30	0.20	1.84



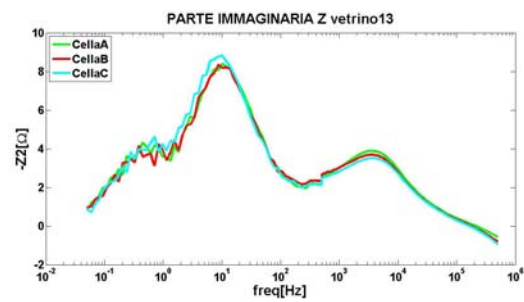
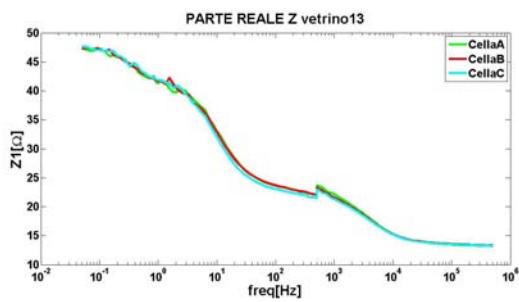
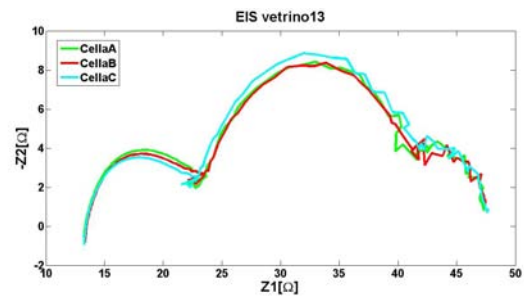
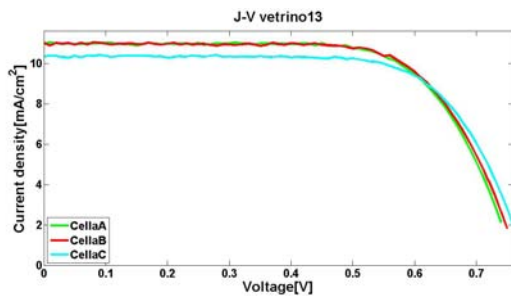
B.10 Vetrino 10 - IX set

Cella	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
A	0.779	10.44	6.75	69.29
B	0.794	9.94	6.69	71.16
C	0.792	9.69	6.48	70.96
MEDIA	0.79	10.02	6.64	69.65
DEV. STAND.	8.0E-3	0.38	0.14	1.02



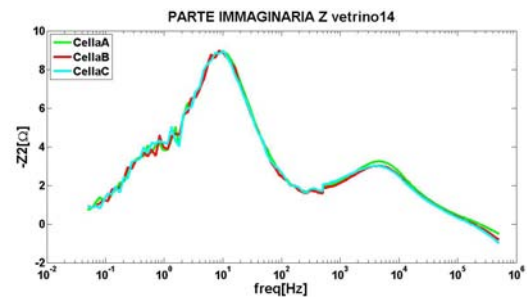
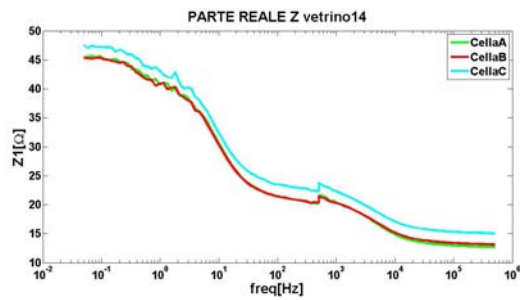
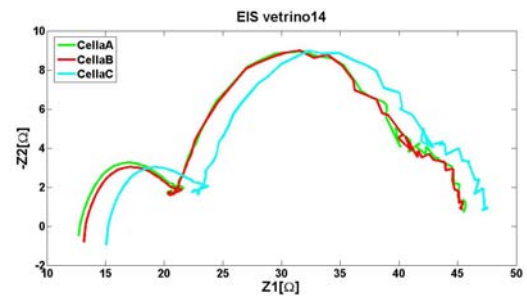
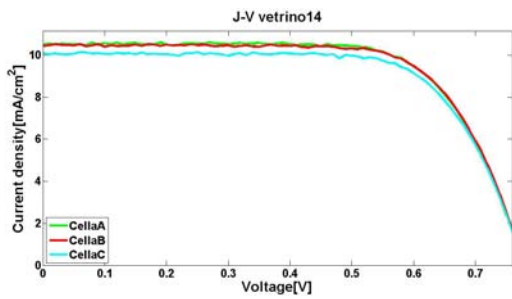
B.11 Vetrino 13 - IX set

Cella	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
A	0.770	11.10	6.88	67.66
B	0.774	11.10	6.95	67.94
C	0.787	10.45	6.74	68.99
MEDIA	0.78	10.88	6.86	68.20
DEV. STAND.	8.8E-3	0.38	0.11	0.70



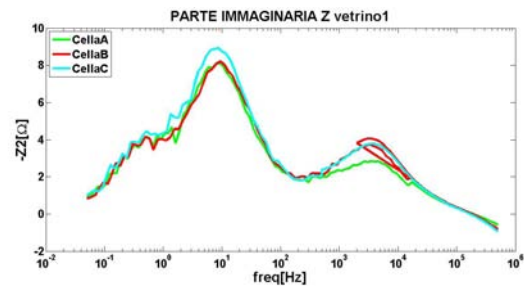
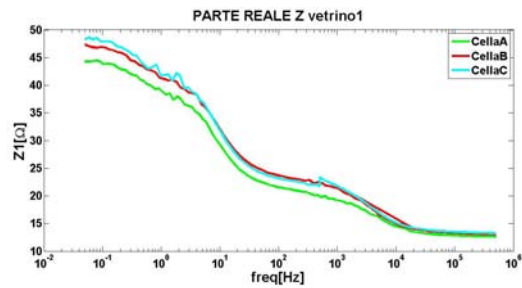
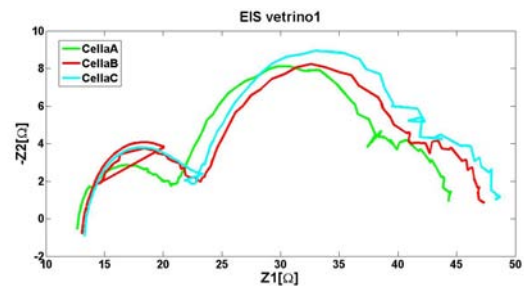
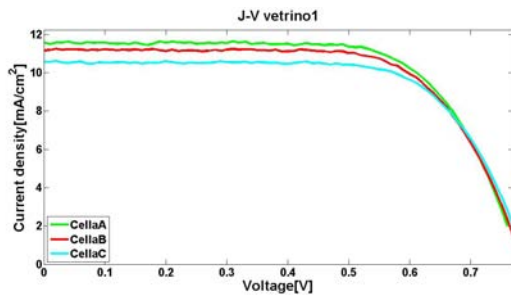
B.12 Vetrino 14 - IX set

Cella	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
A	0.779	10.62	6.83	69.25
B	0.781	10.52	6.79	69.45
C	0.781	10.16	6.57	69.58
MEDIA	0.78	10.43	5.65	69.42
DEV. STAND.	1.13E-3	0.24	0.11	0.16



B.13 Vetrino 15 - IX set

Cella	Voc[V]	Jsc[mA/cm ²]	Eff.[%]	FF[%]
A	0.781	11.14	7.12	68.57
B	0.779	10.89	7.04	69.15
C	0.783	10.19	6.63	69.87
MEDIA	0.75	10.77	6.96	69.26
DEV. STAND.	1.85E-3	0.51	030	0.57



Bibliografia

- [1] L.R. Faulkner A.J. Bard. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. A cura di Wiley. 2001.
- [2] H.J.M. Bouwmeester B.A. Boukamp. «Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics». In: *Solid State Ionics* (2003). DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00185-6.
- [3] C.J. Barbè. «Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Application». In: *Journal of American Ceramic Society* 80 (1997).
- [4] J. Bisquert. «Doubling Exponent Models for the Analysis of Porous Film Electrodes by Impedance. Relaxation of TiO₂ Nanoporous in Aqueous Solution». In: *J. Phys. Chem. C*. 104 (2000). DOI: 10.1021/jp993148h.
- [5] E. Pelizzetti C. Minero G. Mariella; v. Maurino. «Photocatalytic transformation of Organic Compounds in the presence of inorganic anions.» In: *Langmuir* (2000).
- [6] C. Julian Chen. *Physics of Solar Energy*. 2011.
- [7] Ulrike Diebold. «The surface science of titanium dioxide.» In: *Surface Science Reports* (2003).
- [8] EPIA. *APIA road map*. 2004. URL: <http://www.epia.org/>.
- [9] A. Pitarch et al. «Electrochemical impedance spectra for the complete equivalent circuit of diffusion and reaction under steady-state recombination current». In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004). DOI: 10.1039/B401234H.
- [10] D. Bari et al. «Comparison between positive and negative constant current stress on dye-sensitized solar cells». In: *Microelectronics Reliability* 53 (9-11 2013), pp. 1804–1808.
- [11] D. Bari et al. «Thermal stress effect on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)». In: *Microelectronics Reliability* 51 (9-11 2011), pp. 1762–1766.
- [12] D. Cahen et al. «Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells». In: *J. Phys. Chem.* (2000).
- [13] D.S. Kim et al. *String ribbon silicon solar cells with 17.8% efficiency*. Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. 2003.
- [14] F. Fabregat-Santiago et al. «Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids». In: *J. Phys. Chem. C* (2007). DOI: 10.1021/jp066178a.
- [15] G. Masson et al. *Global Market Outlook*. report. EPIA, 2013.

- [16] G. Wolfbauer et al. «A channel flow cell system specifically designed to test efficiency of redox shuttles in dye sensitized solar cells». In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 70 (2001).
- [17] J. Bisquert et al. «Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticles, mesoporous dye sensitized solar cells». In: *The Journal of Physical Chemistry B* (2004).
- [18] J. Ederth et al. «Indium tin oxide films made from nanoparticles: models for the optical and electrical properties». In: *Thin Solid Films* (2003). DOI: 10.1016/S0040-6090(03)01164-7.
- [19] K. Miettunen et al. «Dye Solar Cells on ITO-PET Substrate with TiO₂ Recombination Blocking Layers». In: *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009). DOI: 10.1149/1.3138129.
- [20] Olsen et al. «Dissolution of platinum in methoxy propionitrile containing LiI/I₂». In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 63 (2000). DOI: 10.1016/S0927-0248(00)00033-7.
- [21] P. Conte et al. «Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies». In: *Nature* (1998).
- [22] P.M. Sommeling et al. «Spectral response and IV-characterization of dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells». In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 62 (2000).
- [23] R. Collins et al. «Evolution of microstructure and phase in amorphous, protocrystalline, and microcrystalline silicon studied by real time spectroscopic ellipsometry». In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2003).
- [24] R. Kern et al. «Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions». In: *Electrochimica Acta* 47 (2002). DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00444-9.
- [25] S. Haque et al. «Parameters Influencing Charge Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films». In: *J. Phys. Chem.* (2000). DOI: 10.1021/jp991085x.
- [26] Y. Tachibana et al. «Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films». In: *J. Phys. Chem.* 100(51) (1996). DOI: 10.1021/jp962227f.
- [27] Janos H. Fendler. «Chemical Self-Assembly for Electronic Applications». In: *Chemistry of Materials* (2001). DOI: 10.1021/cm010165m.
- [28] C. Gabrielli. *Identification of Electrochemical Process by Frequency Response Analysis*. Technical Report 004/83. Solartron Analytical, 1998.
- [29] M. Grätzel. «Dye sensitized solar cells». In: *J. of Photochemistry and Photobiology Photochemistry Reviews* 4 (2003).
- [30] M. Grätzel. «Photoelectrochemical cells». In: *Nature* (2001).
- [31] O'Regan Grätzel. «A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ film». In: *Nature* (1991).
- [32] S.A. Haque. «Charge Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films under Externally Applied Bias». In: *J. of Phys. Chem. B* 102 (1998). DOI: 10.1021/jp973335k.

- [33] Gamry Instruments. *Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer*. 2006. URL: www.gamry.com.
- [34] Gratzel Michael Julian Burchka. «Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells». In: *Nature* 499 (). DOI: 10.1038/nature12340.
- [35] S. Dai K. Wang C. Shi. «I-/I₃- redox behaviour of alkali-metal iodide complexes with crown ether/cryptand macrocycles and their applications to dye sensitized solar cells». In: *Chinese Journal of Chemistry* (2005).
- [36] G. Paruthimal Kalaignan. «A review on mass transport in dye-sensitized nanocrystalline solar cells». In: *Journal of Photochemistry and Photobiology* (). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2006.03.003.
- [37] K. Kalyanasundaram. «Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices». In: *Elsevier* (1998).
- [38] K. West L. Bay. «An equivalent circuit approach to the modelling of the dynamics of dye sensitized solar cells». In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 87 (2005). DOI: 10.1016/j.solmat.2004.08.022.
- [39] M. Gaetzel et al. M.K. Nazeeruddin. «Conversion of light to electricity by cis-X₂bis ruthenium(II) charge-transfer sensitizers on nanocrystalline titanium dioxide electrodes». In: *J. Am. Chem. Soc.* (1993). DOI: 10.1021/ja00067a063.
- [40] J.S. Salafsky. «Photoinduced charge separation and recombination in a conjugated polymer-semiconductor nanocrystal composite». In: *J. Phys. Chem.* 102 (1998).
- [41] Nathan S.Lewis. *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization*. California Institute of Technology, 2005.
- [42] Lucia Venturi. *La piu' grande centrale fotovoltaica del mondo sara' in India*. 2014. URL: <http://www.greenreport.it/news/economia-ecologica/la-piu-grande-centrale-solare-fotovoltaica-del-mondo-sara-india/>.
- [43] Greg Whitburn. *History of Solar Energy*. 2012. URL: <http://exploring-greentechnology.com/solar-energy/history-of-solar-energy/>.
- [44] Richard Williams. «Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds». In: *AIP* (1960).
- [45] Peter Würfel. *The Physics of Solar Cells*. A cura di Wiley-VCH. 2005. ISBN: 3-527-40857-6.