

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTA' DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE
CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN INGEGNERIA ELETTRONICA



TESI DI LAUREA

CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA E
STUDIO DELL’AFFIDABILITA’ DI
CELLE SOLARI DSSC

RELATORE: PROF. ANDREA CESTER

LAUREANDO: GIOVANNI BIASUZZI

ANNO ACCADEMICO

2009-2010

Indice

INDICE	1
INTRODUZIONE	I
CAPITOLO 1: IL FOTOVOLTAICO OGGI	1
1.1 Stato dell'arte del fotovoltaico.	1
1.2 Normativa e standard vigenti	8
1.2.1 Una politica energetica per l'Europa.....	8
1.2.2 Prove di qualificazione, normativa CEI.	10
CAPITOLO 2 : ELETTRONICA ORGANICA E CELLE DSSC	15
2.1 Teoria dell'elettronica organica	15
2.1.1 Ibridazione dell'orbitale atomico	16
2.1.2 Sistemi coniugati: orbitali molecolari e intermolecolari.....	20
2.1.3 Modelli di conduzione elettrica nelle molecole organiche	23
2.2 Celle solari organiche	30
2.2.1 Celle solari a singolo strato	32
2.2.2 Celle solari organiche a doppio strato.....	33
2.2.3 Celle solari foto-elettrochimiche: celle di Grätzel	36
2.2.4 Modello circuitale di una cella solare	39
2.2.5 Figure di merito di una cella solare.....	42
CAPITOLO 3: SVILUPPO DELLE CELLE DSSC	45
3.1 Dye Sensitizer	46
3.1.1 Derivati del Rutenio	46
3.1.2 Dye organici, quantum dots e dye naturali.....	48
3.1.3 Confronto delle caratteristiche I-V.....	50
3.2 Controelettrodo: scelta del catalizzatore	51
3.3 Elettrolita	54
3.4 Fotoelettrodo – Ossido Semiconduttore	55

CAPITOLO 4: CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA DELLE CELLE SOLARI. 57

4.1 Descrizione delle celle solari DSSC analizzate.....	57
4.2 Strumentazione di misura	58
4.3 Misure di caratterizzazione delle celle solari.....	61
4.3.1 Caratterizzazione elettrica	63
4.3.2 Setup di misura: problematiche e soluzioni.....	69
4.3.3 Confronto delle misure tra Padova e Roma	78

CAPITOLO 5: STRESS OTTICO, ELETTRICO E TERMICO DELLE CELLE

DSSC 91

5.1 Metodo dello stress accelerato.....	91
5.2 Selezione dei vetrini, e potenze ottiche di stress.....	92
5.3 Stress ottico ed elettrico	97
5.3.1 Caratteristiche elettriche e figure di merito.....	98
5.3.2 Figure di merito: confronto alle diverse potenze ottiche di stress	118
5.4 Stress termico.....	124
5.4.1 Stress termico su test-cell: vetrino 15.....	124
5.4.2 Stress termico sul vetrino 18	130

CONCLUSIONI 135

BIBLIOGRAFIA..... 139

APPENDICE..... 143

Introduzione

Il mercato del fotovoltaico ad oggi è ancora dominato dai dispositivi a base di silicio. Le celle al silicio policristallino, e ancor più se nanocristallino, presentano una buona affidabilità ed efficienza, ma hanno nel costo elevato il loro vero tallone d'Achille. Nonostante diverse forme di incentivazione all'acquisto, il prezzo dei kW/p con fotovoltaico a silicio rende ancora conveniente il consumo di energia elettrica prodotta da fonti fossili. Il fotovoltaico a base di silicio amorfo presenta invece dei rendimenti più bassi rispetto ai precedenti, ma anche dei costi nettamente inferiori. Il prezzo inferiore non è comunque tale da rendere l'investimento vantaggioso, per lo meno per impianti di modeste dimensioni.

Le vie che si stanno percorrendo per rilanciare la tecnologia fotovoltaica puntano dunque all'abbattimento dei costi di investimento per renderla competitiva rispetto alla tradizionale produzione elettrica da fonti fossili. Per ciò che concerne la tecnologia a base di silicio, è in via di commercializzazione il fotovoltaico a concentrazione, che ha permesso di ridurre notevolmente la quantità di silicio impiegato, abbassando quindi i costi. Una delle strade alternative alla tecnologia al silicio, che la ricerca sta percorrendo per rendere competitivo il fotovoltaico, in quanto fonte rinnovabile, è la sperimentazione di celle a base organica, siano esse celle a film sottile puramente organiche o celle DSSC. In particolare lo studio e il perfezionamento della tecnologia delle celle fotoelettrochimiche, o celle di Grätzel, sta portando in breve tempo a dei discreti risultati di efficienza; tali risultati sono assolutamente assimilabili, e in taluni casi superiori, a quelli della tecnologia a silicio amorfo. Gli impianti al silicio oggi in vendita assicurano una durata di vita di almeno 20 anni, ovvero in un calo dell'efficienza al più del 20%. Efficienza a parte, il punto debole della tecnologia DSSC rimane l'affidabilità, poiché i dispositivi sono ancora sperimentali e non è ben documentata la loro stima di vita alle varie condizioni ambientali e operative.

Il presente lavoro di tesi, svolto presso il laboratorio MOSLAB del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione della "Università degli Studi di Padova", è incentrato per l'appunto sullo studio di caratterizzazione e affidabilità delle celle di Grätzel. Gli obiettivi che inizialmente ci si è proposti di raggiungere nel corso di questo studio sono i seguenti:

- caratterizzazione elettrica iniziale di due set di celle fotoelettrochimiche, realizzate presso il laboratorio OLAB della “Università Tor Vergata” di Roma;
- ideazione, realizzazione e sperimentazione di un setup di misura che permetta una buona ripetibilità e accuratezza delle misure di V_{oc} , J_{sc} , J-V e EIS. Il setup di misura deve essere tale da permettere di minimizzare gli errori sistematici di misura legati al setup stesso;
- individuazione di una metodologia di stress ottico e termico accelerati;
- una volta individuate le potenze ottiche di stress e le temperature, svolgimento degli stress accelerati tali da consentire l’individuazione di un trend di degrado delle caratteristiche e dei parametri delle celle DSSC, e il riconoscimento di eventuali similitudini di comportamento tra celle appartenenti a differenti vetrini;
- qualora fosse possibile, ci si propone l’individuazione di una stima di vita e di un trend di degrado delle celle in condizioni operative “normali”, ovvero a 1sun con AM 1.5. Tale stima potrebbe essere effettuata tramite l’analisi dei dati di degrado delle prestazioni delle celle sottoposte allo stress a diverse potenze ottiche.

Capitolo 1: Il fotovoltaico oggi

1.1 Stato dell'arte del fotovoltaico.

Il capostipite delle celle solari oggi in uso è stato ideato, o per meglio dire scoperto, sul finire della seconda metà del XIX secolo, nel corso della costruzione della prima rete di comunicazione al mondo senza soluzione di continuità attraverso cavi telegrafici transoceanici. Nel corso della deposizione dei cavi sul fondo del mare, gli ingegneri sperimentarono l'uso del selenio per verificare l'integrità dei cavi sommersi. Fu così che i primi ricercatori addetti a lavorare con il selenio scoprirono che le performance di questo materiale erano fortemente influenzate dalla quantità di luce solare che lo irradiava. Questa scoperta suscitò un notevole interesse tra gli scienziati di tutta l'Europa, tra cui William Grylls Adams e Richard Evans Day. Questi ultimi nel corso di uno dei loro esperimenti sul selenio osservarono come del materiale solido, se irradiato da luce solare, potesse generare elettricità.

All'epoca la scienza non fu però in grado di spiegare il perché il selenio fosse in grado di produrre energia elettrica se colpito da luce solare, tant'è che la gran parte degli scienziati schernirono il lavoro di Adams e Day. In seguito però, verso la metà degli anni venti, alcuni scienziati teorizzarono che quando la luce solare colpisce un materiale come ad esempio il selenio, vi siano dei pacchetti di fotoni con energia sufficiente da strappare gli elettroni meno vincolati al proprio orbitale atomico. Alcuni ricercatori immaginarono già allora come dei moduli di celle solari basate sul selenio potessero fornire energia elettrica alle industrie e alle abitazioni. Nonostante gli sforzi nessuno fu in grado di realizzare delle celle solari al selenio in grado di convertire poco più di mezzo punto percentuale della energia luminosa incidente in elettricità. Ciò non giocò sicuramente a favore del fotovoltaico, rinviandone così l'impiego come possibile fonte di approvvigionamento di energia elettrica.

La svolta, come spesso accade, si ebbe in modo quasi fortuito nel 1953, quando due scienziati dei Bell Laboratories rivoluzionarono il campo delle celle solari. Gerard Pearson e Calvin Fuller furono dei pionieri nella ideazione dei primi transistor al silicio,

dalla teorizzazione alla produzione dei primi dispositivi. In particolare Fuller ideò una tecnica per controllare l'introduzione di impurità all'interno del silicio, trasformandone le caratteristiche di semiconduttore. Fuller diede a Pearson una porzione di silicio intenzionalmente drogato, su cui Pearson eseguì una serie di esperimenti per valutarne le caratteristiche. Tra questi esperimenti vi era anche l'esposizione alla luce solare con annessa caratterizzazione elettrica: con grande sorpresa Pearson osservò come il silicio drogato, se esposto alla radiazione solare, fosse in grado di erogare una corrente elettrica in uscita cinque volte superiore rispetto a quella ottenuta dai dispositivi a base di selenio. Dopo un anno di sperimentazioni i Bell Laboratories svelarono al mondo la prima cella solare in grado di fornire una quantità di potenza apprezzabile.

Solo un anno dopo, nel 1955, il governo americano annunciò l'intenzione di lanciare dei satelliti, i quali integravano dei moduli di celle solari al silicio per poter provvedere alle proprie necessità energetiche. A differenza dei satelliti alimentati da dei battery pack, che perdevano efficienza in breve tempo, il lancio del satellite Vanguard dimostrò il valore delle celle solari al silicio. Le comunicazioni con la terra continuarono infatti per diversi anni, e inoltre furono portati a termine molti esperimenti (1).

Dagli anni '50 ad oggi le celle solari hanno assunto una importanza sempre maggiore nel campo della produzione di energia elettrica da fonti alternative. La nascita del protocollo di Kyoto ha sancito la scelta dei paesi industrializzati aderenti, tra cui quelli aderenti all'Unione Europea, di ridurre drasticamente le emissioni di CO₂, stabilendo consistenti sanzioni pecuniarie nei confronti degli stati membri che dovessero superare le quote stabilite. Questa scelta non può prescindere da un progetto e da un sistema di approvvigionamento energetico in cui l'utilizzo del carbone come materia prima sia sempre meno preponderante, senza però andare ad incidere sullo sviluppo economico dei paesi industrializzati e dei paesi emergenti. In quest'ottica appare evidente la necessità di ogni paese di poter diversificare quanto più è possibile le proprie fonti energetiche, dando sempre più spazio alle fonti rinnovabili come il fotovoltaico (fig. 1.1-1.2).

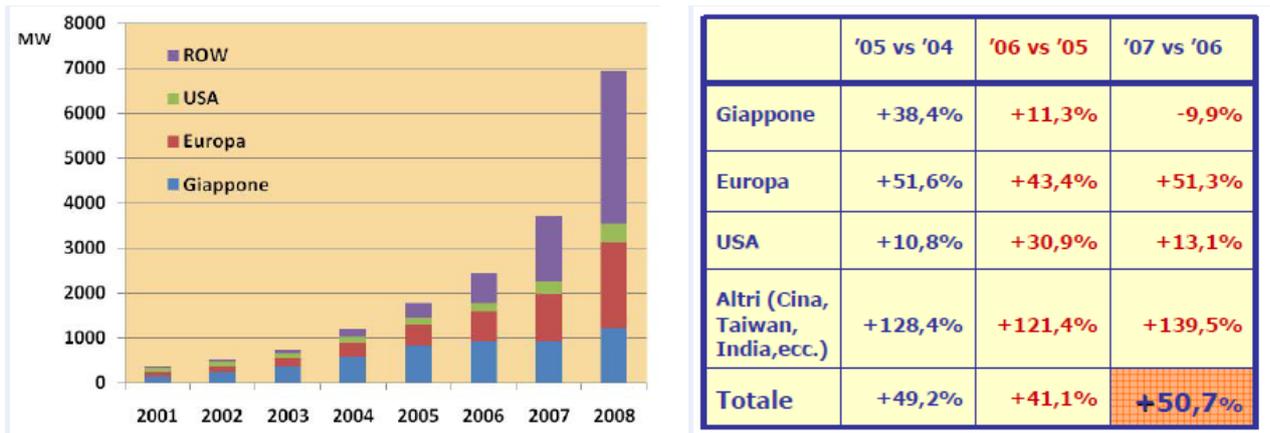


Fig. 1.1 : Il grafico a sx indica la produzione mondiale di celle fotovoltaiche aggiornata al 2008; la tabella di dx indica il tasso di crescita di alcuni dei principali paesi produttori di energia derivante dal fotovoltaico. Nell'anno 2008 con una produzione di 6850 MW di è ottenuto un +80% di produzione. (FONTE: Prometheus Institute)

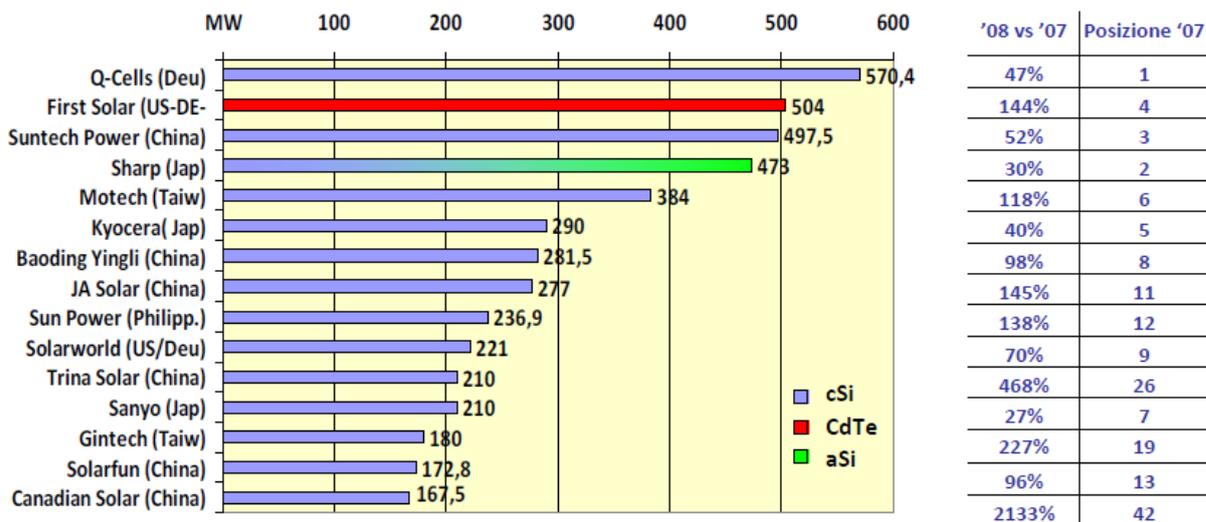


Fig. 1.2 : Il grafico cita i primi 15 produttori mondiali di celle fotovoltaiche del 2008 con annessi tassi di crescita rispetto all'anno precedente. I loro dispositivi con 4675.6MW prodotti coprono il 67% della produzione mondiale, mentre nel nell'anno 2007 con 2888MW occupavano il 78%. (FONTE: Prometheus Institute)

Lo sforzo tecnologico in corso per dotare ogni paese di fonti di energetiche il più possibile carbon-free, ha dato come logica conseguenza un forte impulso al settore del fotovoltaico che sta rispondendo con una diversificazione sempre maggiore dei prodotti, in virtù di caratteristiche e costi differenti.

L'efficienza dei dispositivi, definita come il rapporto tra la potenza elettrica prodotta e la potenza ottica incidente sulla cella, e il costo dei materiali utilizzati nella realizzazione delle celle fotovoltaiche, come intuibile, hanno uno spettro piuttosto ampio. L'efficienza

delle celle attualmente può oscillare tra il 6% dei dispositivi a base di silicio amorfo e il 30% di alcuni moduli sperimentali. Risulta evidente che maggiore è la ricercatezza nella scelta dei materiali per ottenere efficienza molto alte, e maggiore risulta il costo del dispositivo, ad esempio una cella basata su materiali come l'arsenurio di gallio o il selenuro di indio pur producendo una potenza quattro volte superiore, può arrivare a costare cento volte il costo di una cella a base di silicio amorfo.

Il materiale di gran lunga più diffuso per la realizzazione di celle fotovoltaiche è senza dubbio il silicio cristallino, che copre circa 84-90% della produzione mondiale. Il silicio *monocristallino*, ottenuto a partire da cristalli di elevato grado di purezza, permette di ottenere celle con efficienze pari o superiori al 16-18%. Circa il 60% del mercato delle celle solari basate sul silicio sono prodotte con silicio *policristallino* (fig. 1.3-1.4-1.5), che permette di produrre celle più economiche ma a scapito dell'efficienza, contenuta attorno a 11-15%. Il silicio *amorfo* presenta una efficienza inferiore rispetto agli altri dispositivi, pari a 5-8%, e dei costi decisamente inferiori. Il silicio amorfo infatti, viene impiegato nella produzione di moduli a film sottile poiché viene depositato da fase vapore; questi dispositivi sono quindi caratterizzati da una maggiore semplicità di produzione e dall'impiego di un materiale più economico, per cui il costo del prodotto finito risulta essere decisamente inferiore (fig. 1.6).

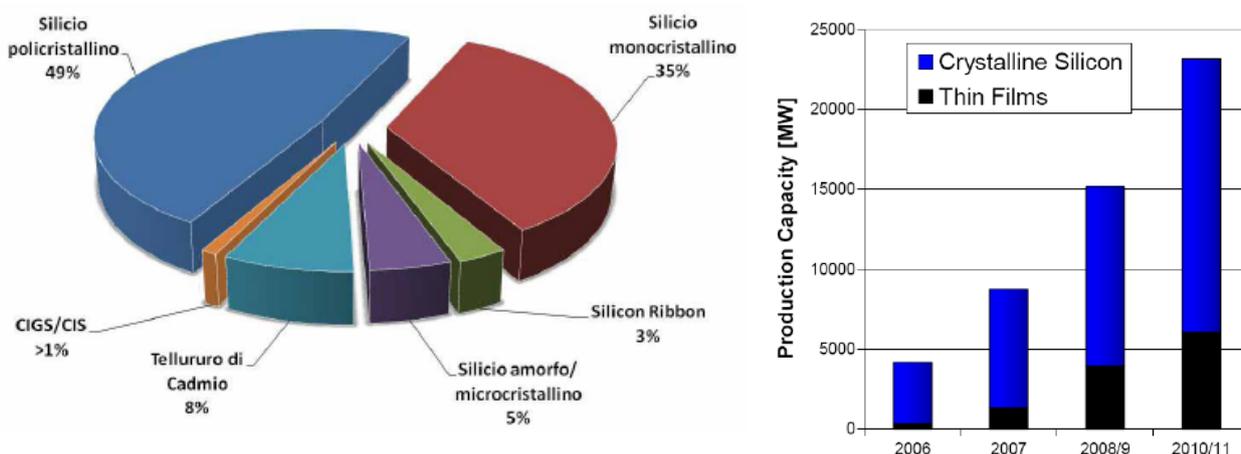


Fig. 1.3-1.4 : Nella figura di sx si nota come i wafer in mono e poli-Silicio dominano la produzione FV (anno 2008) con 84-90% della produzione mondiale. Nella figura di dx si nota come i dispositivi a film sottile abbiano aumentato notevolmente il proprio tasso di penetrazione nel mercato, passando dal 7% del 2006 al 13-14% del 2008 (FONTE: Photon International, dati 2007)

La tecnologia a film sottili non ha raggiunto ancora un pieno grado di maturazione, tuttavia presenta degli evidenti vantaggi che ne amplificano le potenzialità. La possibilità di produrre dei dispositivi deponendo degli strati di pochi micron di materiale semiconduttore su una ampia gamma di substrati e supporti, anche leggeri e flessibili, fa sì che si apra per questi prodotti un mercato molto ampio, come ad esempio quello dell'edilizia.

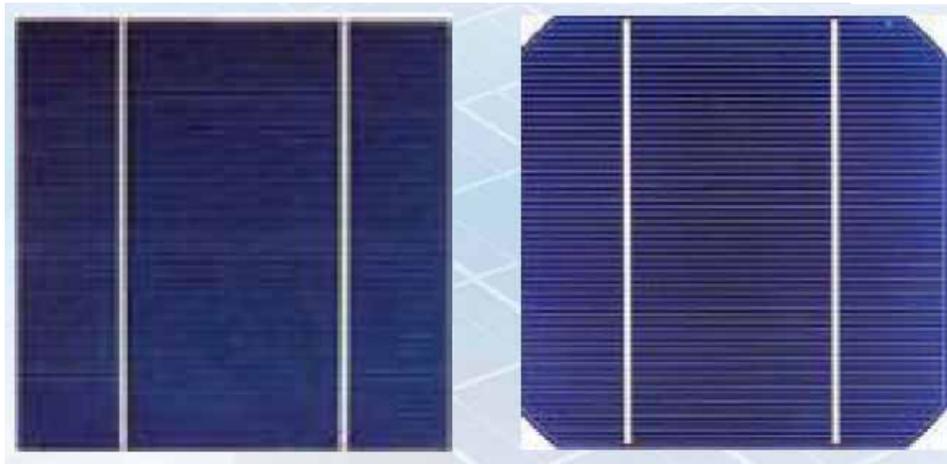


Fig. 1.5 : Cella fotovoltaica in silicio monocristallino (a sinistra) e policristallino (a destra).

Oltre al silicio amorfo sono stati sviluppati dispositivi a film sottile basati su semiconduttori composti come GaAs, InGaP, CdTe, CuIn-GaSe₂.

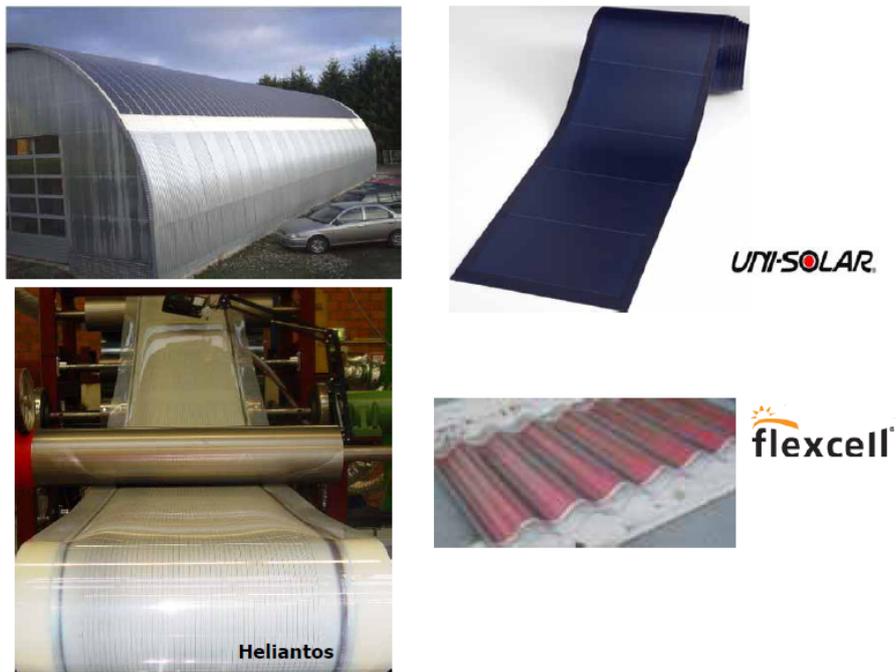


Fig. 1.6 : Esempi di celle fotovoltaiche in silicio amorfo e thin film, e loro applicazioni.

Nonostante i bassi costi di manutenzione e la notevole longevità (20-25anni), la principale difficoltà che trova il fotovoltaico oggi è ancora l'elevato costo capitale che presenta un impianto connesso alla rete, che si attesta attorno ai 6000€/kWp. Bensì siano in essere diverse forme di incentivazione, il costo dell'energia prodotta da fotovoltaico si attesta su 0.25-0.4€/kWh, rendendola non concorrenziale con l'energia prodotta da fonti convenzionali (2).

La ricerca ad oggi ha intrapreso due strade principali per affrontare la non completa competitività sul mercato della tecnologia del fotovoltaico "tradizionale" (fig. 1.7):

- incrementare l'efficienza dei moduli, cosicché servano superfici inferiori a parità di energia prodotta.

Nella fattispecie la ricerca si concentra su:

- ✓ *Celle multigiunzione*: sono realizzate dalla "sovrapposizione" di più celle a film sottili di semiconduttori caratterizzati da un differente valore di gap energetico. Così facendo, ciascuna giunzione assorbe una determinata porzione dello spettro solare e di conseguenza si riesce a sfruttare una banda più larga dello spettro solare; l'efficienza complessiva può arrivare anche al 36%.
- ✓ *Concentrazione solare*: attraverso l'impiego di sistemi ottici basati su specchi o lenti di basso costo è possibile concentrare il flusso di radiazione solare su aree di materiale semiconduttore ridotte e mirate. Poiché l'elemento più costoso è il silicio che compone la zona attiva della cella, minore è il materiale impiegato e minore è quindi il costo del dispositivo. È possibile inoltre realizzare un sistema di cogenerazione sfruttando l'energia termica del sistema di raffreddamento delle celle.
- ridurre il costo di produzione:
 - ✓ *celle organiche* (dye-sensitized e polimeriche): possono essere realizzate per deposizione in soluzione liquida su substrati trasparenti e flessibili, a partire da un'ampia gamma di composti organici, a costi estremamente bassi; tuttavia presentano problemi di durabilità e di instabilità a contatto con l'atmosfera. Attualmente sono state raggiunte efficienze del 5-8% per le celle polimeriche.
 - ✓ *celle nanostrutturate*: sono ora allo stato di ricerca iniziale; offrono potenzialità promettenti, in virtù delle dimensioni nanometriche.

Nello specifico le *celle fotoelettrochimiche* dette anche *celle di Grätzel*, o *dye-sensitized solar cell* (DSSC), costituiscono una tecnologia emergente con ampi margini di sviluppo. Furono presentate per la prima volta nel 1991, ed erano concepite per mimare in una certa forma il processo di fotosintesi. In queste celle un sottile strato di materiale sensibilizzante (colorante), ancorato su un ossido semiconduttore, ha la funzione di assorbire la radiazione luminosa e iniettare la carica nel semiconduttore. La chiusura del circuito è affidata ad un semplice elettrolita, che tramite semplici reazioni red/ox restituisce al colorante l'elettrone perso a causa dell'assorbimento di un fotone. Questa tecnologia permette un'ampia flessibilità nella scelta dei materiali, e una tecnologia di produzione di gran lunga più conveniente rispetto alle celle tradizionali al silicio. Tuttavia la tecnologia DSSC non è ancora pienamente matura, in quanto non tutti i compound di materiali garantiscono dei rendimenti apprezzabili. In aggiunta i materiali utilizzati non garantiscono ancora degli standard di affidabilità sufficienti.

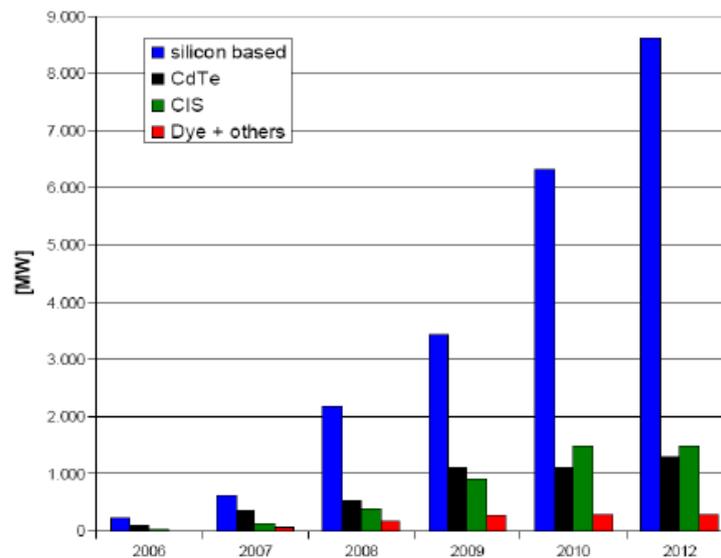


Fig. 1.7 : Il grafico riportato a destra indica la proiezione di capacità di produzione di dispositivi a film sottile. Come è evidente i dispositivi basati sul silicio dominano ancora il mercato, poiché è una tecnologia consolidata e molte compagnie offrono dei sistemi “chiavi in mano” (FONTE: Arnulf Jaeger-Waldau EU JRC IE Ispra, Ljubljana)

1.2 Normativa e standard vigenti

1.2.1 Una politica energetica per l'Europa

L'Unione Europea, sin dalla fine degli anni '70, ha promosso attività di ricerca e sviluppo nel fotovoltaico allo scopo di rendere tale opzione una risorsa energetica reale e un'opportunità di crescita socio-economica. Visti i notevoli risultati ottenuti nell'arco di oltre 20 anni, il Consiglio Europeo ha promosso nel 2003 l'istituzione di una Piattaforma Tecnologica Europea di settore per:

- contribuire ad un rapido sviluppo del PV europeo a livello mondiale per la produzione sostenibile di elettricità;
- coinvolgere gli stakeholders (nella fattispecie aziende e possibili investitori) nella formulazione di programmi di ricerca;
- stabilire una connessione e un coordinamento tra industria, ricerca e mercato.

Il ruolo di questa piattaforma approntata dal Consiglio Europeo è di supporto, definizione e accompagnamento per la realizzazione di un piano strategico coerente che prevede di:

- mobilitare tutti i partecipanti per un impegno sul fotovoltaico a lungo termine;
- realizzare la Strategic Research Agenda (SRA) europea per il fotovoltaico per la prossima decade e dare raccomandazioni per il suo adempimento;
- assicurare la leadership all'industria PV europea.

Complessivamente l'impegno europeo in termini di finanziamenti alla ricerca e sviluppo è prevalentemente rappresentato dalla somma dei finanziamenti e delle attività che ciascun governo autonomamente decide di investire. Pertanto detto impegno, al momento, non implica un'azione coordinata tra i diversi Stati membri.

A livello europeo diversi atti legislativi definiscono la politica di settore dell'Unione. In particolare:

- il libro bianco del 1997 pone l'obiettivo di installare 3GW di potenza fotovoltaica entro la fine del 2010;
- il libro verde del 2000 si propone l'obiettivo di raddoppiare il contributo delle rinnovabili dal 6% al 12% entro la fine del 2010;
- la Direttiva sulla produzione di energia da Fonti Rinnovabili ha l'obiettivo di portare il contributo delle rinnovabili per la produzione di elettricità dal 14% al 22% entro la fine del 2010.

Gli obiettivi che si vogliono raggiungere sono allora evidenti: diversificare le fonti di energia e garantire la sicurezza negli approvvigionamenti; contribuire alla crescita

sostenibile dell'economia mondiale e dei paesi in via di sviluppo; sviluppare una forte industria high-tech europea nel campo delle rinnovabili ed assicurarne un ruolo preponderante a livello mondiale (3).

Come ampiamente detto la volontà di raggiungere un buon grado di diversificazione nell'approvvigionamento energetico si traduce in un peso sempre maggiore delle fonti rinnovabili, che già oggi si attestano attorno al 7%. Questa transizione verso un mix di fonti energetiche è quindi la strada che l'Italia e l'Unione Europea hanno deciso di intraprendere già nel 2003, e cui hanno rivolto un maggiore interesse nel marzo 2007, data in cui il Consiglio Europeo ha inteso dotarsi del Piano d'Azione "Una politica energetica per l'Europa". Questo piano, detto anche "20/20/20", impone quindi una netta accelerazione al raggiungimento di alcuni obiettivi strategici entro il 2020:

- riduzione delle emissioni di gas serra del 20% rispetto ai valori di riferimento del 1990;
- riduzione dei consumi energetici del 20% rispetto ai valori odierni;
- impiego delle fonti rinnovabili per un valore del 20% dei consumi totali di fonti primarie.

Il "Position Paper" del Governo Italiano fissa il potenziale massimo teorico per le rinnovabili al 2020 di 20.97Mtep¹, di cui 8.96 per l'energia elettrica. L'Italia è caratterizzata da un singolare quadro energetico, che oltre alla già citata dipendenza dall'importazione di fonti fossili, presenta:

- una bassa intensità energetica dovuto al discreto grado efficienza nei settori produttivi già raggiunto nel 1990 rispetto al resto della Unione Europea, e alla scarsa presenza di industrie energivore;
- un largo impiego di gas naturale, che è il combustibile fossile con il minor contenuto specifico di carbonio (205 kgCO₂/MWh);
- consumi individuali contenuti;
- risorse idrauliche e geotermiche disponibili già ampiamente sfruttate;
- limitata disponibilità di siti adatti per gli impianti eolici e per estese colture di biomasse.

Tutte queste condizioni rendono particolarmente difficile e comunque onerosa ogni ulteriore riduzione di emissioni di gas serra.

¹ Mtep : rappresenta la quantità di energia rilasciata dalla combustione di una tonnellata di petrolio grezzo e vale circa 42 GJ

Lo sviluppo economico dell'Italia pertanto, non può prescindere da forti investimenti nella ricerca e nell'innovazione tecnologica e industriale nel settore delle fonti rinnovabili. In particolare l'energia solare è l'unica risorsa carbon-free di cui si può disporre in misura adeguata alle esigenze. Tra queste, la tecnologia fotovoltaica, che consente di trasformare l'energia solare in energia elettrica immediatamente usufruibile, assume una elevata valenza strategica, riconosciuta ormai anche ai più alti livelli politici. Le azioni del Governo, infatti, vanno proprio nella direzione di favorire lo sviluppo un'industria nazionale di settore. Le opportunità del mercato italiano, grazie alla riformulazione del “*Conto Energia*” ed in particolare al decreto del febbraio 2007, stanno emergendo e diventando sempre più interessanti per il settore industriale: a fine 2007 la crescita dell'installato è valutata dell'ordine del 100%, (dai 51MW, registrati a fine 2006, a oltre 100MW). Il Position Paper, inoltre, stima al 2020 un potenziale di 8500MW, di cui 7500 del tipo “integrato negli edifici” e 1000 di “centrali fotovoltaiche”.

Il tema del fotovoltaico è stato anche inserito tra le aree tecnologiche di interesse strategico per lo sviluppo e la competitività del sistema produttivo italiano del futuro, delineate da Industria 2015.

Queste necessità e gli obiettivi posti non possono che obbligare a indirizzarsi verso tecnologie diverse, che siano in grado di sopperire alla scarsa disponibilità di materia prima e agli elevati costi di sistema. Enti autorevoli a livello internazionale, quale “Photovoltaic Technology Research Advisory Council”, concordano nel considerare le tecnologie a film sottile o della concentrazione le soluzioni con maggiori possibilità nel breve-medio periodo. Diversamente lo scenario che si apre volgendo lo sguardo al medio-lungo periodo, vede come possibili protagoniste le tecnologie basate su strutture quantistiche e su celle organiche e fotoelettrochimiche, ottenendo un rapporto qualità prezzo nettamente più conveniente.

1.2.2 Prove di qualificazione, normativa CEI.

La norma italiana CEI EN 61646 del 1999 è intitolata “Moduli fotovoltaici (FV) a film sottili per usi terrestri – Qualificazione del progetto e approvazione di tipo”. La Norma delinea le prescrizioni per la qualificazione del progetto e l'approvazione di tipo dei moduli fotovoltaici (FV) a film sottili per usi terrestri adatti al funzionamento a lungo termine in climi moderati all'aria aperta. Essa è stata scritta tenendo presente la tecnologia del silicio amorfo, tuttavia può essere applicata anche ad altri moduli FV a film sottili. Lo scopo della sequenza di prove previste dalla normativa è quello di

determinare le caratteristiche elettriche e termiche del modulo e mostrare, entro ragionevoli vincoli di costo e tempo, che il modulo è in grado di resistere alla prolungata esposizione nei climi sopra indicati. Questa Norma non si applica però ai moduli usati con sistemi a concentrazione ed i Comitati Nazionali membri del CENELEC sono tenuti, in accordo col regolamento interno del CEN/CENELEC, ad adottare questa Norma Europea, senza alcuna modifica, come Norma Nazionale.

Dunque come detto la Norma è stata scritta facendo riferimento alla tecnologia del silicio amorfo, ma può essere applicata ad altre tecnologie a film sottile. In virtù di ciò la sequenza di prove può dover essere variata in funzione delle caratteristiche delle tecnologie sottoposte a test.

La sequenza di prove si basa per lo più su quella specificata nella Norma EN 61215 per la qualificazione del progetto e l'approvazione di tipo dei moduli fotovoltaici in silicio cristallino per applicazioni terrestri. Tuttavia, sono state fatte alcune modifiche in considerazione delle caratteristiche speciali dei moduli a film sottili di silicio amorfo.

Per evidenziare e separare gli effetti di degradazione dovuti alla luce da altri meccanismi di degrado, e per fornire la massima potenza alla fine della sequenza di prova, si utilizza l'esposizione prolungata alla luce come valutazione della prestazione a lungo termine dei moduli a film sottile. I moduli sono ricotti prima del ciclo termico e delle prove con caldo umido per separare gli effetti della ricottura dalle altre degradazioni dovute a queste prove. Per le tecnologie a film sottile diverse da quelle del silicio amorfo, i pretrattamenti come l'esposizione prolungata alla luce e la ricottura possono essere diversi o addirittura non necessari. La Norma prevede rispetto alla precedente l'aggiunta di una prova di corrente di dispersione in ambiente umido poiché tutti i tipi di moduli a film sottili sono soggetti a corrosione dovuta all'umidità. L'effettiva durata di funzionamento dei moduli così qualificati dipenderà quindi dalla bontà del loro progetto, dall'ambiente e dalle condizioni nelle quali essi sono fatti funzionare.

Il *campionamento* dei dispositivi prevede che vengano scelti casualmente otto moduli (più alcuni di riserva) di produzione secondo le procedure indicate nella Norma IEC 410. I moduli devono ovviamente essere stati fabbricati utilizzando i materiali e i componenti indicati in specifica e in accordo con i disegni e i fogli di processo al fine di non invalidare la prova. La Norma prevede che i moduli debbano essere comunque sottoposti alle normali procedure di ispezione, controllo di qualità e accettazione di prodotto previste dal produttore. Va fatto notare che possono essere sottoposti a prova anche dei moduli sperimentali, non provenienti da una produzione industriale, purché ciò sia

Riguardo alle prove di 10.2, 10.4, 10.6 e 10.7, bisogna sottolineare che le procedure indicate nella EN 60891 relative alle correzioni delle caratteristiche I-V misurate in funzione di temperatura e irraggiamento si applicano solo ai moduli lineari. Se il modulo non è lineare, queste prove devono essere eseguite entro $\pm 5\%$ dell'irraggiamento specifico ed entro ± 2 °C della temperatura specifica.

Inoltre qualsiasi prova singola, eseguita indipendentemente dalle sequenze di prove, deve essere preceduta dalle prove iniziali di 10.1, 10.2 e 10.3.

Infine il progetto di un modulo avrà superato le prove di qualificazione, e avrà pertanto l'approvazione di tipo IEC, se ciascun campione di prova soddisfa tutti i seguenti criteri:

- a) la riduzione della massima potenza di uscita nelle condizioni di prova normalizzate (STC) non supera il limite prescritto per ogni prova;
- b) dopo l'ultima esposizione prolungata alla luce, la massima potenza di uscita in STC non è inferiore al 90% del valore minimo specificato dal costruttore nell'art. 4;
- c) nel corso delle prove su nessun esemplare è stata rilevata una condizione di circuito aperto o di guasto a terra;
- d) non esiste prova visiva di un difetto grave, come definito nell'art. 7;
- e) sono soddisfatte le prescrizioni delle prove di 10.3 e 10.20.

Se due o più moduli non soddisfano questi criteri di prova, si deve ritenere che il progetto non soddisfi le prescrizioni di qualificazione. Qualora sia stato un solo modulo a non superare una prova, altri due moduli che soddisfino le prescrizioni devono essere sottoposti all'intera sequenza di prova, partendo dall'inizio. Se ancora una volta uno o entrambi questi moduli falliscono, si deve ritenere che il progetto non soddisfi le prescrizioni di qualificazione. Se, viceversa, entrambi i moduli superano la sequenza di prova, si deve ritenere che il progetto soddisfi le prescrizioni di qualificazione (4).

Capitolo 2 : Elettronica organica e celle DSSC

2.1 Teoria dell'elettronica organica

L'elemento fondamentale che sta alla base delle molecole organiche è l'atomo di carbonio; in prevalenza il carbonio tende a legarsi con altri elementi quali idrogeno (H), ossigeno (O), azoto (N). L'atomo di carbonio presenta sei elettroni, di cui due nell'orbitale più interno 1s, e quattro negli orbitali di valenza, ovvero due nell'orbitale 2s, uno in $2p_x$ e uno in $2p_y$.

Considerando la configurazione elettronica esterna del carbonio ($2s^2 2p^2$), dovremmo aspettarci che esso sia dicovalente, avendo solo due elettroni spaiati negli orbitali $2p$ per formare legami. In realtà, salvo rarissime eccezioni (ad esempio CO o C_2), *il carbonio forma sempre quattro legami*. Se supponiamo che uno dei due elettroni 2s sia promosso (eccitazione) in un orbitale $2p$ vuoto, otteniamo una configurazione elettronica esterna $2s 2p^3$, con quattro elettroni spaiati, tale da giustificare la tetravalenza (fig. 2.1).



Fig. 2.1 : configurazione elettronica esterna dell'atomo di carbonio, a destra nello stato fondamentale, e a sinistra nello stato eccitato di tetravalenza.

La tetravalenza del carbonio è legata al fatto che gli orbitali 2s e 2p possiedono energie simili, per cui uno degli elettroni 2s può essere promosso nell'orbitale 2p con un modesto contributo di energia. Come detto, questo processo richiede ovviamente una spesa di energia (circa 96 kcal/mole)², ma è vantaggioso da un punto di vista termodinamico poiché in questo modo si possono formare quattro legami, anziché due soltanto. L'energia spesa per la promozione di un elettrone è infatti ampiamente compensata dalla

² Gli orbitali p si trovano ad un livello energetico superiore rispetto agli s .

liberazione di energia conseguente alla formazione di due ulteriori legami (circa 200 kcal/mole nel caso di due legami C-H).

2.1.1 Ibridazione dell'orbitale atomico

La formazione di legami covalenti da parte dell'atomo di carbonio in stato di tetravalenza comporta il rilassamento degli orbitali in una nuova configurazione che tende a ridurre l'energia complessiva del sistema; tale meccanismo assume il nome di *ibridazione degli orbitali atomici*.

L'orbitale atomico, e l'orbitale molecolare associato al legame covalente, sono regioni elettricamente cariche dello spazio, e ciascuna zona tende ad orientarsi in modo tale da garantire che:

- le distanze reciproche tra i nuclei siano massime
- la repulsione sia minima
- il contenuto di energia sia minimo

La teoria dell'ibridazione propone quindi che dalla sovrapposizione di orbitali atomici energeticamente vicini nascano altrettanti orbitali ibridi, ma che questi siano anche isoenergetici.

Nella fattispecie dell'atomo di carbonio, questo può dar luogo a tre diversi tipi di ibridazione tra gli orbitali s e p, e si differenziano in base al numero di orbitali p che concorrono al processo stesso:

- ibridazione sp^3
- ibridazione sp^2
- ibridazione sp

Ibridazione sp^3

Nell'ibridazione sp^3 tutti e quattro gli orbitali di tetravalenza, quindi tutti e tre gli orbitali 2p, concorrono a formare quattro nuovi orbitali, detti *ibridi sp^3* , tutti equivalenti fra loro, ciascuno dei quali contiene per un quarto le caratteristiche dell'orbitale s e per tre quarti quelle degli orbitali p. La forma di un orbitale ibrido sp^3 è simile a quella di un orbitale p, ma le dimensioni dei due "lobi" sono molto diverse (fig. 2.2-2.3).

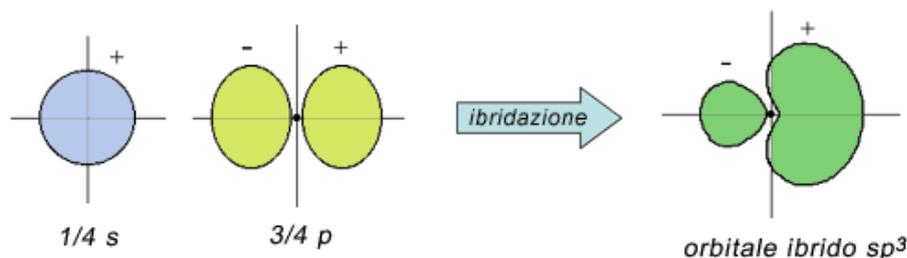


Fig. 2.2 : *Formazione di un orbitale ibrido sp^3* . Quello rappresentato in figura è il corretto contorno della densità di probabilità elettronica di un orbitale ibrido sp^3 del carbonio. Spesso, quando si rappresentano gli orbitali ibridi si tende ad allungarli per metterne in evidenza la direzionalità lungo un asse. I segni + e - indicano il segno delle ψ e non cariche elettriche.



Fig. 2.3 : nuova struttura elettronica del carbonio

Allo scopo di minimizzare la repulsione elettrostatica fra le nubi elettroniche gli orbitali si dispongono nello spazio alla massima distanza l'uno dall'altro, perciò gli orbitali ibridi sp^3 si orientano secondo una geometria **tetraedrica**, ovvero formando fra loro angoli di $109^\circ 28'$ (fig.2.4).

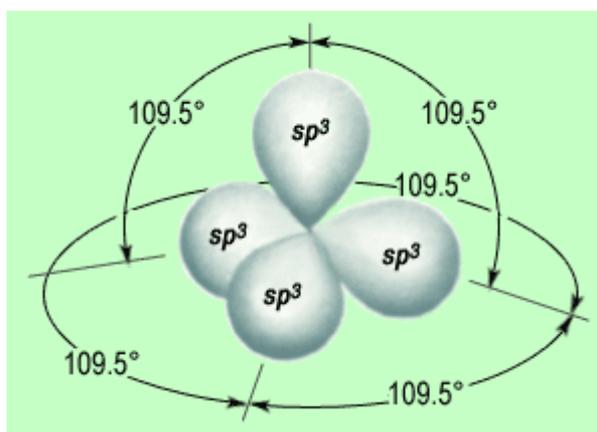


Fig. 2.4 : Orbitali ibridi sp^3

Ciascuno degli orbitali ibridi può formare un legame σ con un orbitale atomico di un altro atomo, purché i due si trovino diretti lungo l'asse di legame. Nel caso della molecola del metano CH_4 (fig. 2.5), il più semplice degli idrocarburi, ciascun orbitale ibrido sp^3 forma una coppia di orbitali molecolari, con diversi valori di energia, detti σ e σ^* .

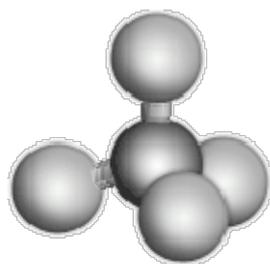


Fig. 2.5 : molecola del metano: l'atomo di carbonio, al centro, forma quattro legami con altrettanti atomi di idrogeno e ogni angolo di legame H-C-H è circa 109.5° .

L'orbitale molecolare di legame σ possiede un livello energetico inferiore rispetto all'orbitale di antilegame σ^* , e ha energia inferiore rispetto agli orbitali atomici di partenza. Nel caso della molecola di metano ognuno dei quattro orbitali ibridi sp^3 dell'atomo di carbonio, insieme ad un atomo di idrogeno, forma un nuovo legame molecolare.

Quando due atomi di carbonio vengono ad affiancarsi tra loro nasce un legame singolo C-C. Infatti due orbitali sp^3 (uno per ciascun atomo di carbonio) si sovrappongono dando luogo ad un legame molecolare σ - σ^* , e i due elettroni di legame si collocano nell'orbitale σ a energia più bassa.

Ibridazione sp^2

L'ibridazione sp^3 non è l'unica possibilità del carbonio di ibridare i suoi quattro orbitali atomici; oltre a questa, ve ne sono altri due tipi: sp^2 e sp .

Nell'ibridazione sp^2 , vengono ibridati l'orbitale $2s$ e solo due orbitali $2p$, ovvero $2p_x$ e $2p_y$. Si formano così tre orbitali ibridi isoenergetici, che si dispongono su un piano con angoli di 120° l'uno dall'altro. Perpendicolarmente al piano sul quale giacciono gli orbitali ibridi si trova l'orbitale $2p_z$, che non partecipa all'ibridazione (fig. 2.6).

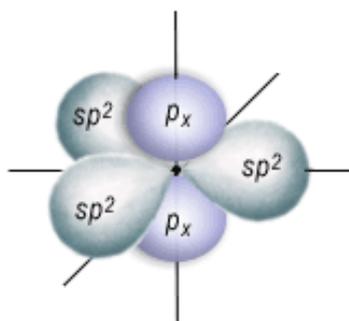


Fig. 2.6 : ibridazione sp^2 ; si nota al centro l'orbitale $2p$ non ibridato.

I tre orbitali ibridi complanari formano legami σ , mentre l'orbitale $2p$ non ibridato quando si sovrappone lateralmente con un orbitale p puro di un altro atomo forma un

legame π (fig. 2.7). L'ibridazione sp^2 è tipica dei composti contenenti un doppio legame come ad esempio $C=C$, $C=O$ o $C=N$.

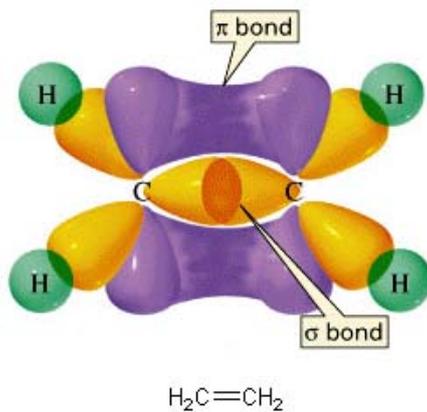


Fig. 2.7 : la molecola di etilene; ciascun atomo di carbonio forma un legame con due idrogeni mediante due dei tre orbitali ibridi sp^2 , mentre il terzo e l'orbitale $2p_z$ formano il doppio legame $C=C$ complanare con i precedenti legami.

Ibridazione sp

L'ultimo tipo di ibridazione è quella chiamata sp . In questo caso solo l'orbitale $2s$ e un orbitale $2p$ sono ibridati, generando due orbitali ibridi isoenergetici, orientati in direzioni opposte lungo una linea retta. I due rimanenti orbitali $2p$ puri si dispongono ortogonalmente l'uno rispetto all'altro e rispetto all'asse degli ibridi sp .

Due atomi di carbonio con ibridazione sp possono legarsi formando un triplo legame. Il legame σ si forma dalla sovrapposizione di due orbitali sp diretti lungo l'asse di legame, mentre i due legami π si formano dalla sovrapposizione laterale di coppie di orbitali p puri paralleli (fig. 2.8). Il triplo legame carbonio-carbonio è il gruppo funzionale caratteristico degli idrocarburi chiamati **alchini**.

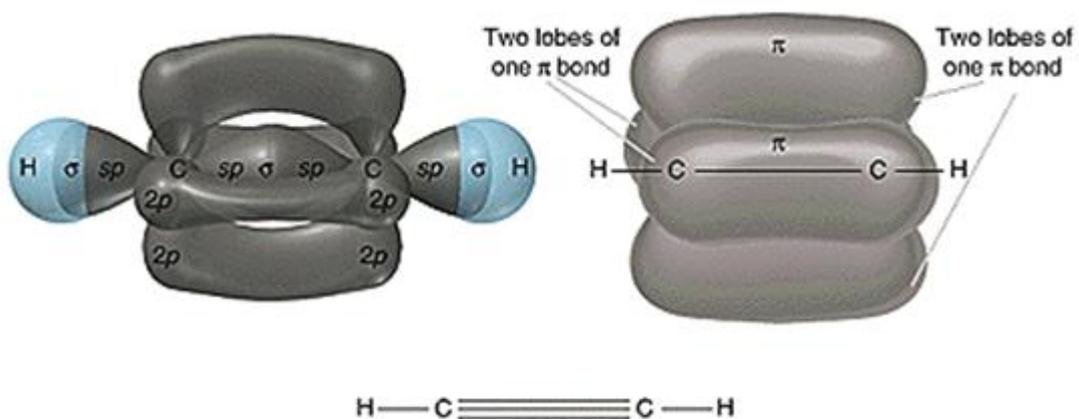


Fig. 2.8 : formazione di un triplo legame tra due atomi di carbonio; esso è costituito da un legame σ e da due legami π .

2.1.2 Sistemi coniugati: orbitali molecolari e intermolecolari

Un sistema coniugato è costituito da una catena, più o meno lunga, di atomi di carbonio, che sono uniti tra loro da legami alterni, covalenti e singoli.

In questo tipo di sistemi, gli orbitali p che concorrono alla formazione dei legami doppi hanno la tendenza ad estendersi su tutta la molecola formando così degli orbitali molecolari. Questi orbitali molecolari possiedono molteplici livelli energetici e sono in grado di accogliere tutti gli elettroni che quindi vengono a trovarsi nella condizione di completa delocalizzazione su tutta la molecola coniugata o anello. Detti elettroni non appartengono più ad un singolo atomo o legame ma in senso più generale appartengono a tutto il gruppo poiché sono liberi di muoversi lungo tutta la catena, dando luogo al cosiddetto processo di risonanza (fig. 2.9).

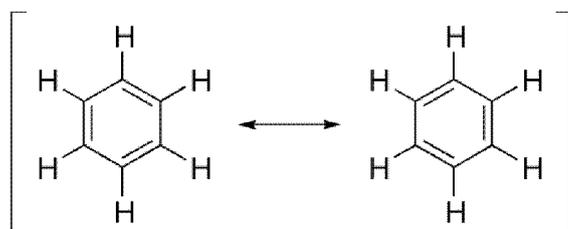
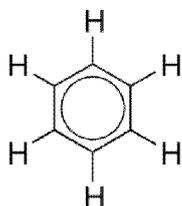


Fig. 2.9 : Risonanza della molecola di benzene C_6H_6 .



Risulta quindi evidente che un sistema coniugato sia un sistema energeticamente più stabile, ovvero tale da favorire la dispersione della carica elettrica e una maggiore delocalizzazione degli elettroni.

Orbitali molecolari in un sistema coniugato

Il poliacetilene $[C_2H_2]_n$, come del resto il benzene C_6H_6 (fig. 2.11), sono quindi sistemi coniugati costituiti da catene polimeriche formati da $2N$ atomi di carbonio. Da ciò si ricava che ad esempio nel caso del benzene il sistema sia composto da 6 atomi di carbonio, e $2N$ legami, di cui N legami doppi e N legami singoli che si alternano uno ad uno. Come detto i legami singoli C-C danno luogo a due orbitali molecolari $\sigma-\sigma^*$. Gli N legami doppi sono invece dati da N legami $\sigma-\sigma^*$ e N legami $\pi-\pi^*$, dove questi ultimi hanno origine dai $2N$ orbitali p rimasti non ibridati, uno per ogni atomo di carbonio.

Nello specifico gli orbitali π hanno energia superiore agli orbitali σ , che risultano essere quelli maggiormente localizzati tra i due atomi di legame, ma inferiore agli orbitali atomici p di origine, e tendono ad avere livelli energetici molto simili tra loro. Allo stesso modo gli orbitali molecolari π^* possiedono energia inferiore agli orbitali di antilegame σ^* ma comunque superiore a quella degli orbitali atomici p di partenza.

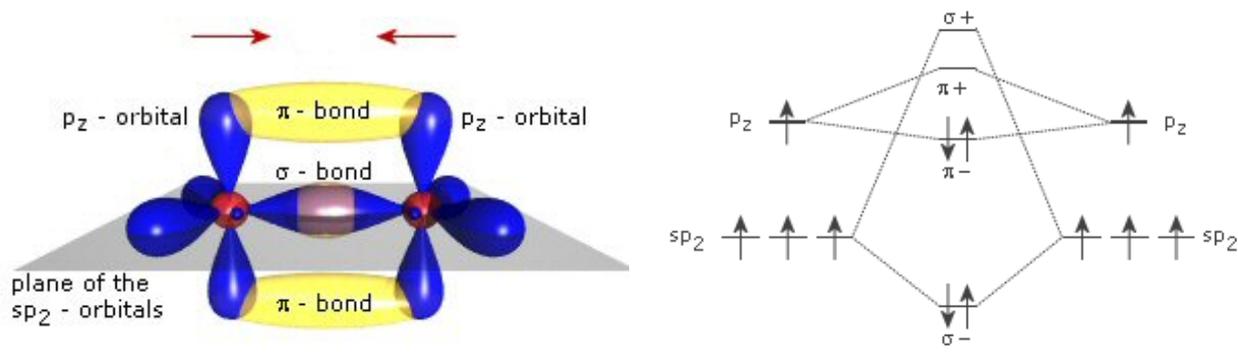


Fig. 2.10 : Molecola di etene o etilene C_2H_4 , con la formazione di un doppio legame; nel diagramma a destra si può notare la distribuzione degli elettroni negli orbitali molecolari.

Con l'aumentare del numero di atomi di carbonio che concorrono alla formazione della catena polimerica si ha un pari aumento del numero di orbitali π - π^* , con la formazione di due veri e propri gruppi di livelli energetici. Si definisce allora HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) l'orbitale molecolare a più alta energia che contiene un elettrone a $0^\circ K$, e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) l'orbitale molecolare a più bassa energia che non contiene alcun elettrone a $0^\circ K$. Con l'aumentare del numero N di atomi di carbonio il band gap che esiste tra HOMO e LUMO ha la tendenza a calare sempre più, fino al limite teorico, e non verificato, dell'annullamento del gap di energia proibita.

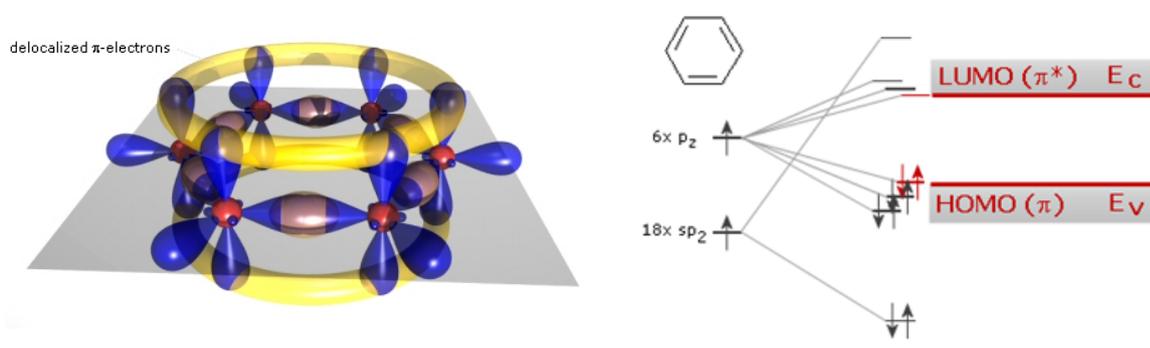


Fig. 2.11 : Molecola di benzene. Nel diagramma a destra si può notare la distribuzione degli elettroni negli orbitali molecolari, e con l'addensarsi di orbitali π la formazione di due bande di energia e di un band gap.

Orbitali intermolecolari in un sistema coniugato

Analogamente a quanto accade nell'iterazione tra due atomi, ad esempio C-C, dal contatto tra due molecole coniugate, e nello specifico dalla parziale sovrapposizione dei loro orbitali molecolari, nasce una struttura più complessa detta orbitale intermolecolare. Analogamente alla comparsa degli orbitali intermolecolari, nel caso in cui si formino delle catene di molecole coniugate, gli orbitali π - π^* hanno la tendenza a suddividersi in una successione di livelli energetici tra loro molto vicini. Qualora il numero di molecole tendesse all'infinito nascerebbero così due vere e proprie bande di energia: la banda che ha origine dal livello HOMO è detta *banda di trasporto delle lacune o banda occupata*, mentre la banda che nasce dal livello LUMO è detta *banda di trasporto degli elettroni o banda non occupata*.

La distanza intermolecolare, come è lecito supporre, è superiore rispetto alla distanza che esiste tra due atomi uniti da un legame covalente, e le molecole sono principalmente legate tra loro grazie a interazioni dipolo-dipolo o alle forze di Van der Waals che sono anch'esse meno forti di un legame covalente. La maggior distanza tra le molecole, e quindi la minore sovrapposizione degli orbitali molecolari, ha come conseguenza un minor grado di delocalizzazione degli elettroni su tutto il gruppo di molecole rispetto a ciò che avviene nella singola molecola coniugata. La minore delocalizzazione degli elettroni ha come conseguenza diretta il fatto che l'ampiezza delle bande HOMO e LUMO è circa 1eV poiché i livelli energetici risultano essere molto vicini tra loro, e risulta essere molto piccola rispetto ai 20eV propri dei reticoli inorganici.

Nelle molecole organiche il grado di sovrapposizione degli orbitali molecolari e la direzione reciproca delle molecole stesse rivestono quindi una importanza notevole. Maggiore è la sovrapposizione degli orbitali molecolari, maggiore risulta infatti la forza del legame intermolecolare, e maggiore è la delocalizzazione degli elettroni su tutto il gruppo di molecole, con un conseguente aumento dell'ampiezza delle bande HOMO e LUMO per il trasporto di lacune e elettroni.

2.1.3 Modelli di conduzione elettrica nelle molecole organiche

Il paragrafo precedente ha introdotto i concetti di coniugazione delle molecole e degli orbitali molecolari e intermolecolari. Unitamente ai concetti citati, il tasso di sovrapposizione degli orbitali e di delocalizzazione degli elettroni sulla molecola o sul gruppo di molecole, porta a determinare due fenomeni fondamentali di conduzione di carica nei film di molecole organiche: il *trasporto intramolecolare* e il *trasporto intermolecolare*. Come è intuibile nel primo caso, supposto che la molecola sia coniugata, il trasporto della carica è rapido poiché si ha la completa delocalizzazione dell'elettrone. Nel secondo caso, ovvero nel caso del trasporto di carica da una molecola all'altra, il fenomeno è in generale più lento poiché è fortemente influenzato dalla reciproca direzione delle molecole in questione. Al variare della posizione reciproca delle molecole varia infatti il tasso di sovrapposizione degli orbitali intermolecolari e quindi la forza del legame tra le stesse; maggiore è il grado di sovrapposizione degli orbitali e maggiore risulta essere la delocalizzazione degli elettroni sul gruppo di molecole favorendo così il trasporto della carica. Risulta allora intuibile come una struttura intermolecolare regolare, periodica, continua e compatta possa favorire un trasporto di carica più efficiente all'interno del film di molecole.

Per quanto il trasferimento di carica avvenga fundamentalmente sempre per deriva e diffusione, in un semiconduttore organico il trasporto della carica non è affidato ad un singolo fenomeno fisico, ma si ritiene probabile che prenda forma da una concomitanza di meccanismi che concorrono al trasporto della carica in diverse condizioni operative.

Modello a bande

Il modello a bande se riferito ai semiconduttori inorganici prevede l'esistenza di una banda di valenza, di una banda di conduzione e di una banda di energia proibita o energy gap. Nella fattispecie il trasporto della carica è vincolato principalmente alla frequenza degli urti con gli altri portatori e con i fononi, e dalle vibrazioni molecolari che compaiono con l'aumentare della temperatura.

In questo tipo di semiconduttori, ad esempio nel silicio, il modello a bande risulta valido poiché il libero cammino medio degli elettroni nel reticolo cristallino è di 5-6nm a fronte di una costante reticolare inferiore a 1nm. Ciò significa che il portatore di carica permane all'interno di una cella elementare del reticolo per un tempo sensibilmente inferiore rispetto al tempo di rilassamento del reticolo. La molecola e i suoi orbitali non risentono

allora di alcuna perturbazione di energia potenziale che deriva dal transito del portatore, e la struttura non ha quindi la necessità di rilassarsi, ma permane nello stato di quiete.

Nei semiconduttori organici, come accennato precedentemente, si può effettuare una sorta di parallelismo tra banda di valenza e HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e tra banda di conduzione e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Per quanto la struttura dei film organici possa essere regolare, periodica e compatta, e con un buon grado di sovrapposizione degli orbitali intermolecolari, la costante reticolare risulta essere di più di qualche nm, e quindi confrontabile con il libero cammino medio degli elettroni. In generale si può affermare che il modello a bande non risulta però applicabile in buona parte delle condizioni operative, ad eccezion fatta del comportamento a basse temperature. Con il calare della temperatura operativa infatti i moti vibrazionali del reticolo risultano rallentati, e conseguentemente risulta rallentato il tempo di rilassamento del reticolo.

Modello Hopping

In netta opposizione con quanto assunto dal modello a bande, il modello hopping sostiene che per una molecola possa essere più conveniente distorcersi in uno stato ionizzato, supposto che il costo della distorsione sia compensato da una riduzione dell'energia complessiva dello stato. Analogamente, per un polimero organico può essere conveniente *localizzare la carica*, provocando una distorsione locale del polimero stesso.

Il modello hopping prevede allora che il portatore di carica permanga all'interno della molecola per un tempo sufficiente a polarizzare la molecola e deformare il reticolo. I portatori restano quindi all'interno della molecola in stati energetici ben definiti e spazialmente localizzati, e ciò è spiegato dalla teoria del legame intermolecolare, secondo cui nei polimeri organici non è possibile una perfetta delocalizzazione degli elettroni a causa di una non completa sovrapposizione degli orbitali intermolecolari. Questi stati energetici localizzati sono distribuiti lungo il reticolo in modo uniforme, quasi a formare una banda continua di energia. Con l'apporto di una piccola differenza di potenziale, il portatore può allora spostarsi da uno di questi stati ad uno vicino in virtù del piccolo salto energetico che li separa.

Questa carica localizzata è chiamata, nel linguaggio della fisica della materia condensata, *polarone*. La nomenclatura viene dallo studio dei cristalli ionici, dove possono esistere deformazioni geometriche intorno a portatori di carica, di cui è un esempio quello degli

ossidi dei metalli di transizione (5). Analogamente alla distorsione di Peierls³, la distorsione del polimero intorno alla carica è la manifestazione di un accoppiamento vibronico o elettrone-fonone. Dal punto di vista chimico, il polarone è semplicemente un radicale ione con spin $\frac{1}{2}$ associato ad una distorsione del polimero, ma questa definizione meglio si adatta agli oligomeri. Un effetto molto importante della localizzazione degli stati nel gap è il cambiamento sostanziale dello spettro di assorbimento e del colore del materiale. Il polarone, come detto, è allora un portatore di carica che si manifesta con una localizzazione della carica nell'energy-gap in una regione della catena polimerica caratterizzata da una deformazione. Il cambiamento di geometria è caratterizzato dalla permutazione dell'alternanza fra doppi C=C e singoli C-C su una certa regione di catena.

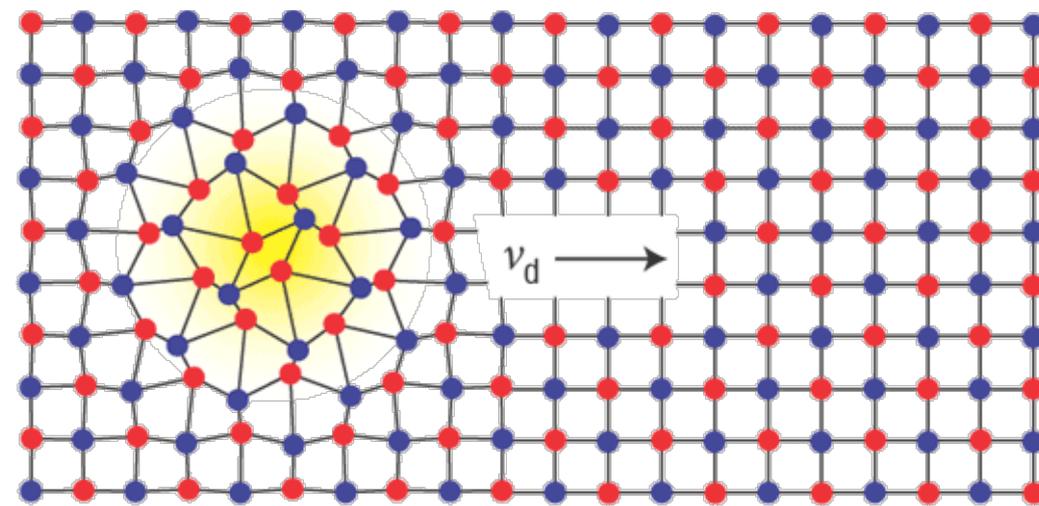


Fig. 2.12 : Il polarone (in giallo) è un portatore di carica a cui è associata una distorsione del reticolo. Qualora venisse applicata una differenza di potenziale il polarone acquisisce una certa velocità di drift, come gli elettroni.

Il polarone nello spostarsi da una molecola all'altra, saltando uno stato all'altro (hopping), deve superare una barriera di potenziale, e ciò avviene in modo differente a seconda della temperatura.

Nel modello hopping, ad alte temperature, il trasporto della carica è attivato termicamente dai fononi, che possiedono sufficiente energia da cedere al portatore. Ciò è in evidente contrasto con quanto assunto dal modello a bande, il quale non risulta essere valido ad alte temperature se applicato ad un semiconduttore organico. A basse

³ Distorsione di Peierls: per ogni banda parzialmente occupata vi è, in via di principio, una deformazione che può abbassare l'energia del sistema. Si può affermare che un riempimento parziale porti ad un accoppiamento elettrone-fonone che apre un gap in corrispondenza del livello di Fermi.

temperature invece il trasporto della carica non viene più favorito dai fononi, ma avviene principalmente per effetto tunnel⁴.

Modello Multi Trapping and Release (MTR)

Il modello di trasporto di carica MTR, basandosi sul modello a bande, parte dal presupposto che vi sia una banda di conduzione e una banda di valenza; tale assunto è sicuramente veritiero nel caso dei semiconduttori inorganici, e come detto nella trattazione del modello a bande, meno corrispondente a verità nel caso di semiconduttori organici. Il modello MTR assume dunque che il trasporto della carica in semiconduttore avvenga in tre fasi principali: trasporto, intrappolamento e rilascio della carica. Assumendo che sia le bande di conduzione che di valenza, siano composte da livelli energetici completamente delocalizzati, il trasporto della carica viene limitato dalla presenza di una serie di trappole, cioè dei livelli energetici localizzati, poste appena al di sotto della banda di conduzione, o poco al di sopra di quella di valenza. Questi livelli energetici localizzati, o trappole, sono dovuti alla presenza di difetti, impurità e ai bordi grano.

I portatori che vengono intrappolati durante la loro transizione vengono poi rilasciati termicamente dalle trappole dopo un certo *tempo di emissione* (fig. 2.13), che come intuibile dipende sia dalla temperatura che dall'ampiezza del salto energetico che divide la trappola dalla banda di conduzione. La temperatura influenza in modo sensibile la mobilità dei portatori, poiché le vibrazioni reticolari favoriscono il rilascio dalle trappole.

⁴ L'*effetto tunnel* è un effetto quanto-meccanico che permette una transizione ad uno stato impedita dalla meccanica classica. Nella meccanica classica la legge di conservazione dell'energia impone che una particella non possa superare un ostacolo (barriera) se non ha l'energia necessaria per farlo. Questo corrisponde al fatto intuitivo che, per far risalire un dislivello ad un corpo, è necessario imprimergli una certa velocità ovvero cedergli dell'energia. La meccanica quantistica invece prevede che una particella abbia una probabilità, piccola ma finita, di attraversare spontaneamente una barriera arbitrariamente alta. Infatti, applicando i postulati della meccanica quantistica al caso di una barriera di potenziale in una dimensione, si ottiene che la soluzione dell'equazione di Schrödinger all'interno della barriera è rappresentata da una funzione esponenziale decrescente. Dato che le funzioni esponenziali non raggiungono mai il valore di zero si ottiene che esiste una piccola probabilità che la particella si trovi dall'altra parte della barriera dopo un certo tempo t .

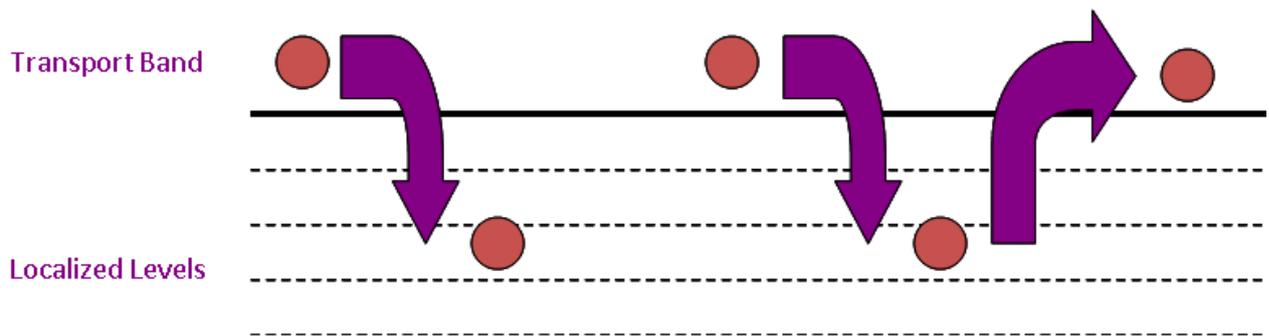


Fig. 2.13 : schema di funzionamento del modello di trasporto di carica MTR (Multi Trapping and Release).

Il modello MTR è valido nel caso dei semiconduttori inorganici, poiché assume che la distribuzione delle trappole, cioè dei livelli localizzati, sia uniforme. La natura policristallina dei semiconduttori inorganici non garantisce questa uniformità, poiché i difetti sono maggiormente concentrati nei bordi dei microcristalli che compongono il film. Tenendo conto allora della natura policristallina del materiale, il modello MTR è stato adattato ai semiconduttori organici in base alla distribuzione energetica e spaziale delle trappole, ottenendo risultati soddisfacenti.

Un modello simile all'MTR è il *modello a soglia di mobilità* (fig. 2.14), che tenendo conto della forma, orientamento e dimensione dei grani del materiale organico policristallino, assume come la banda HOMO (e viceversa nel LUMO) sia divisa in due parti.

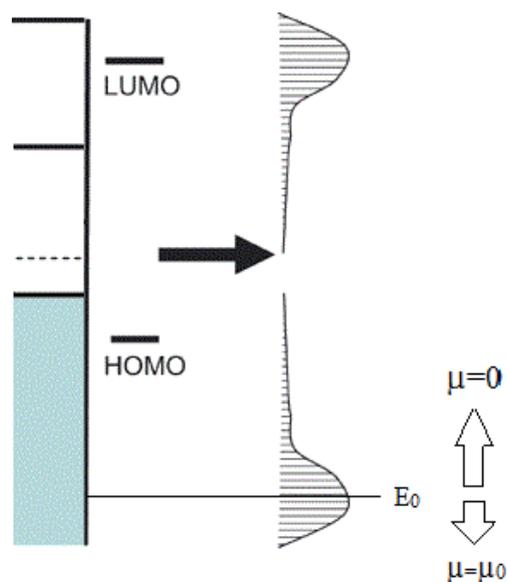


Fig. 2.14 : schema del modello a soglia di mobilità.

All'interno della banda esiste un livello energetico E_0 che divide i livelli energetici in due gruppi: i livelli energetici con energia inferiore alla soglia E_0 garantiscono una certa mobilità μ_0 , e sono quindi stati delocalizzati; i livelli energetici che diversamente possiedono energia superiore alla soglia hanno mobilità nulla, e sono quindi livelli localizzati che, come nel MTR, corrispondono ai difetti o ai bordi dei microcristalli.

In un semiconduttore organico il trasporto della carica avviene allora tramite lo spostamento di polaroni, che comportano lo spostamento di un portatore e della deformazione reticolare ad esso associata, da una molecola all'altra lungo la catena. Il livello energetico ad esso associato è allora determinato da tutta la catena molecolare, e si associa dunque ad un livello energetico di trasporto della carica composto sostanzialmente da stati delocalizzati. Esiste dunque un *gap di trasporto* che divide il livello energetico di trasporto degli elettroni, e quello di trasporto delle lacune.

L'assorbimento di fotone o di un fonone dà invece luogo alla formazione di una *quasiparticella* chiamata *eccitone*. A seguito dell'urto con un fotone o con un fonone, un elettrone di valenza può essere promosso ad un livello energetico superiore, ma in genere rimane legato alla lacuna cui era associato tramite la forza elettrostatica Coulombiana. Dopo che la formazione dell'eccitone ha avuto luogo, gli elettroni negli orbitali di legame π tendono a ridistribuirsi negli orbitali di antilegame π^* , noti come orbitali di antilegame in quanto tendono a destabilizzare la molecola. In seguito a tale redistribuzione la molecola comunque non si dissocia, in virtù della presenza dei forti legami σ che ne preservano la stabilità, ma si rilassa in seguito alla variazione dello stato energetico, incrementando in tal modo le lunghezze di legame.

Le energie di legame degli eccitoni dipendono in modo preponderante dalle proprietà dielettriche del materiale e dalla struttura a bande portando così alla seguente distinzione. Nel caso in cui le bande sono ampie e l'attrazione elettrone-lacuna è bassa si hanno eccitoni spazialmente diffusi, detti *eccitoni Wannier-Mott*. Questi sono eccitoni a bassa energia, tipici di semiconduttori inorganici con un alto tasso di portatori e con una elevata costante dielettrica che riduce sia il campo elettrico che l'energia elettrostatica. In virtù di ciò la carica libera, ridistribuendosi, crea una sorta di schermatura elettrostatica che diminuisce la forza Coulombiana che lega tra loro elettrone e lacuna. Per questo motivo l'eccitone Wannier-Mott è anche detto eccitone di trasporto.

Quando invece sia l'elettrone eccitato che la lacuna associata ad esso rimangono confinati sull'atomo, o sul gruppo di atomi cui appartengono, la coppia elettrone-lacuna è fortemente legata, e si parla di *eccitone Frenkel*. Questo tipo di eccitone è tipico di materiali, come quelli organici, poveri di portatori e con bassa costante dielettrica. L'effetto di schermatura elettrostatica tra elettrone e lacuna viene meno per la bassa concentrazione di portatori, ed il legame assume una energia molto elevata.

Il fatto che in un materiale organico la generazione di una coppia elettrone-lacuna corrisponda alla formazione di un eccitone Frenkel, corrisponde dunque alla localizzazione della coppia all'interno di una singola molecola. Ciò rende necessario fornire dell'energia addizionale per poter rompere il legame tra elettrone e lacuna, scindere la coppia e portare l'elettrone nella banda di trasporto. Nei semiconduttori organici sono presenti dunque due tipi di gap energetici; il primo, già illustrato precedentemente, è il gap energetico di trasporto, mentre il secondo che è legato alla formazione degli eccitoni Frenkel è detto *gap ottico*, ed è legato a degli stati energetici vincolati alle singole molecole.

2.2 Celle solari organiche

I semiconduttori organici rappresentano una tipologia di materiali con ampio spettro di possibilità di utilizzo in applicazioni sia attuali che future. L'aspetto principale che contraddistingue questo tipo di prodotti è legato al fatto che dispositivi creati con materiali organici possono essere più economici e maggiormente semplici da produrre rispetto ai medesimi prodotti con semiconduttori inorganici. Come i diodi led organici (OLED) hanno visto un incremento notevole della loro efficienza negli ultimi 10-15 anni, allo stesso modo l'efficienza di conversione delle celle solari organiche, polimeriche e ibride organiche-inorganiche, è cresciuta arrivando oltre il 6%. Per quanto l'efficienza delle migliori celle solari inorganiche superi il 25%, questi miglioramenti repentini dell'efficienza delle celle solari organiche non possono che incoraggiare il mercato e la ricerca ad investire in questo campo.

Una cella solare organica ha una struttura di base che è essenzialmente composta da un substrato o supporto, che può essere di plastica (anche flessibile) o vetro, e da uno o più strati di materiale foto-attivo, di composti organici basati sul carbonio, racchiusi tra due elettrodi. Allo stato attuale nel campo delle celle solari organiche si possono trovare dispositivi quali le celle organiche, totalmente organiche o polimeriche, le celle di Grätzel, o celle foto-elettrochimiche, e le celle ibride organico-inorganico.

L'irraggiamento (flusso solare o densità di potenza della radiazione solare) raccolto fuori dall'atmosfera, su una superficie perpendicolare ai raggi solari, è detto *costante solare* ed è pari a 1367 W/m^2 , variabile durante l'anno del $\pm 3\%$, a causa dell'ellitticità dell'orbita terrestre. Nel tragitto attraverso l'atmosfera, la densità di potenza della radiazione solare si riduce via via che aumenta lo spessore dello strato d'aria attraversato, con valori che possono variare tra 1000 e 300 W/m^2 . Il valore 1 kW/m^2 corrisponde al massimo irraggiamento al suolo su superficie orizzontale con Sole allo zenit e atmosfera perfettamente trasparente.

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

componenti che prendono il nome di *radiazione diretta e diffusa*. Soltanto un'aliquota dell'irraggiamento solare raggiunge perciò il suolo terrestre, poiché nell'attraversamento dell'atmosfera esso risulta selettivamente assorbito e disperso. L'intensità della densità di potenza solare che raggiunge l'atmosfera è circa $100\text{mW}/\text{cm}^2$.

È evidente che qualsiasi considerazione sulle relazioni fra l'energia solare e la Terra e sulla possibilità di utilizzare tale energia, è basata sulla conoscenza della distribuzione geografica della intensità della radiazione solare. Per quantificare la diversa entità della radiazione, in funzione della posizione del sole, si fa spesso riferimento al concetto di Air Mass ovvero il rapporto tra la lunghezza del percorso effettivo dei raggi solari e la lunghezza del loro percorso più breve $AM = 1/\sin\phi$, dove ϕ è l'angolo di zenit (fig. 2.15). Si può stimare la distanza percorsa dai raggi solari come $d = h/\sin\phi$. Al variare dell'angolo di incidenza si ottengono:

- Air Mass One (AM 1), ovvero la condizione in cui AM è valutato sulla superficie terrestre e misurato al livello del mare in condizioni di atmosfera standard e sole allo zenit;
- Air Mass Zero (AM 0), ovvero la condizione in cui AM è valutato fuori dall'atmosfera;
- Air Mass 1.5 (AM 1.5), ovvero la condizione in cui AM è valutato con $\phi=42^\circ$.

L'AM 1.5, vale a dire il tipico spettro solare sulla superficie del pianeta in una limpida giornata di sole con una irradianza totale di $1\text{ kW}/\text{m}^2$, è lo standard utilizzato nella calibrazione dei moduli fotovoltaici per applicazioni terrestri.

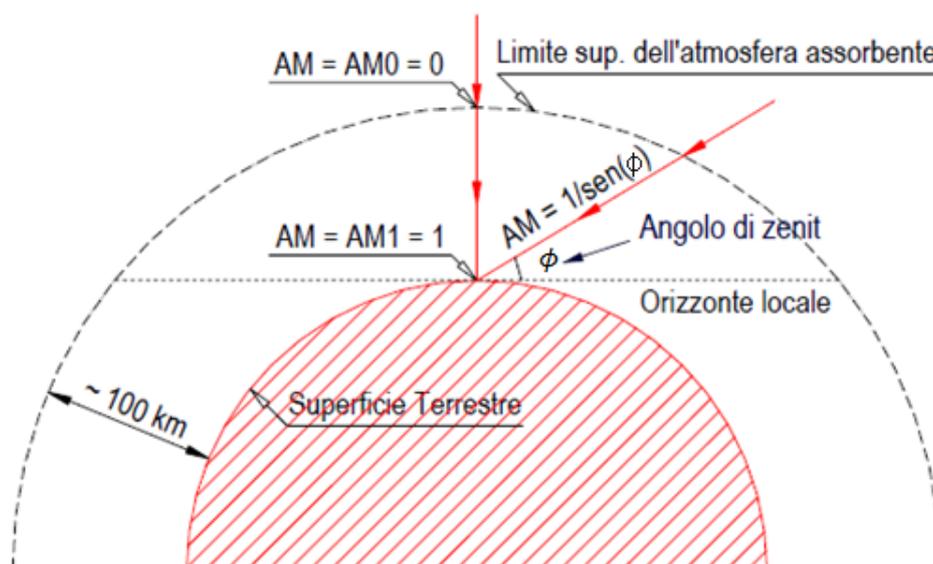


Fig. 2.15 : Air Mass al variare dell'angolo ϕ di incidenza della radiazione solare con l'atmosfera.

2.2.1 Celle solari a singolo strato

La cella monostrato è il modello più semplice di cella solare organica, ed è composta da uno strato di materiale organico foto-sensibile compreso tra due elettrodi (fig. 2.16). In genere l'elettrodo di catodo può essere composto da metalli con una bassa funzione lavoro come Al, Mg o Ca, mentre l'anodo, che viene depositato su un supporto trasparente come vetro o plastica, ha una funzione lavoro superiore e viene generalmente realizzato con dell'ossido di indio o ITO. Il materiale organico fotosensibile che viene impiegato ha un energy gap tale da poter assorbire la radiazione luminosa incidente sulla zona attiva.

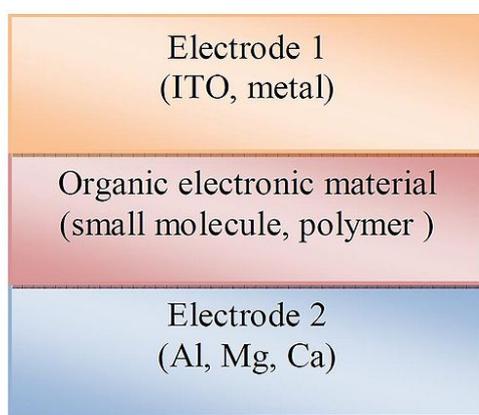


Fig. 2.16 : Sezione di una cella solare organica a singolo strato.

Dall'assorbimento di un fotone da parte del layer attivo segue la nascita di un eccitone (par. 2.1.3), ovvero l'eccitazione di un elettrone con il suo passaggio nella banda LUMO, mentre la corrispondente lacuna permane nella banda HOMO. L'eccitone si mantiene grazie alle forze di attrazione Coulombiane che permangono tra l'elettrone e la propria lacuna, e forma così un unico stato eccitato. L'eccitone, di tipo Frenkel, favorito da fenomeni di carattere termico può spostarsi di molecola in molecola trasferendo lo stato eccitato (fig. 2.17), e dovrebbe essere dissociato dal campo elettrico che si viene a creare lungo la giunzione.

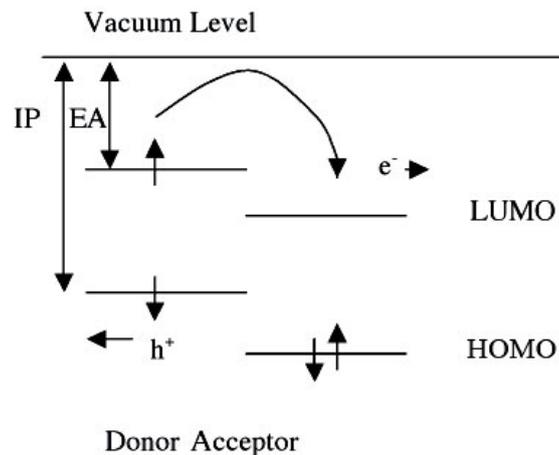


Fig. 2.17 : trasferimento di un eccitone da un molecola donatrice ad una accettrice.

Dopo la dissociazione, i portatori raggiungono anche se in minima parte a causa della ricombinazione, l'elettrodo, dove si ha un ulteriore abbattimento del tasso di portatori che si riescono ad estrarre a causa di fenomeni di resistenza serie.

La cella a singolo strato non è in genere un dispositivo efficiente, poiché il campo elettrico lungo la giunzione, dato dalla differenza tra le funzioni lavoro dei due elettrodi, non è tale da scindere un numero adeguato di eccitoni foto generati.

2.2.2 Celle solari organiche a doppio strato

Allo scopo di sopperire alle problematiche di efficienza di estrazione di carica della celle solari a singolo strato, sono state sviluppate delle celle con una struttura più complessa, ovvero le celle a doppio strato. Le celle a doppio strato sono composte da due strati di materiale organico, i quali si differenziano in quanto ad affinità elettronica e energia di ionizzazione, che vengono sovrapposti, ed inclusi tra due elettrodi di anodo e catodo (fig. 2.18). Gli elettrodi come nel caso della cella a singolo strato possono essere composti al catodo da metalli con una bassa funzione lavoro come Al, Mg o Ca, mentre all'anodo da un ossido conduttivo come l'ITO.

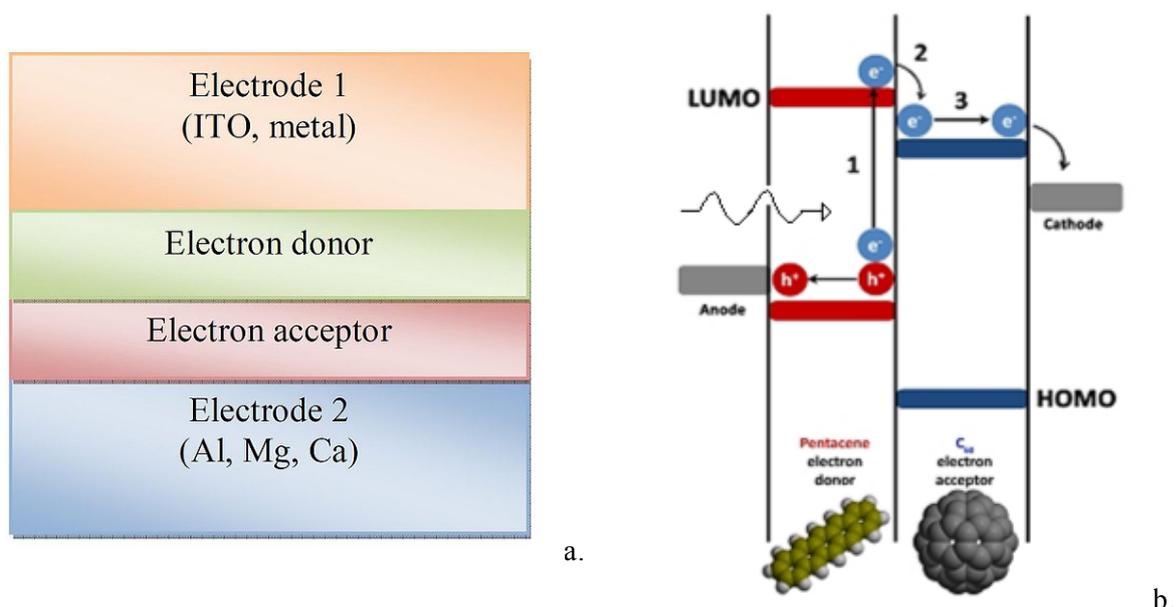


Fig. 2.18 : a. struttura di una cella solare organica a doppio strato; b. funzionamento della cella solare organica a doppio strato: 1) assorbimento di un fotone, formazione dell'eccitone e promozione di un elettrone nella banda LUMO del semiconduttore organico donatore, 2) trasferimento di tale elettrone al semiconduttore organico accettore di elettroni, 3) trasferimento degli elettroni all'elettrodo.

Le differenze intrinseche tra i due materiali impiegati, fanno sì che nel complesso l'efficienza di estrazione di carica della cella risulti superiore rispetto alle celle a singolo strato, anche se solo gli elettroni generati dalla scissione degli eccitoni in prossimità dell'interfaccia tra i due strati vengono estratti efficacemente.

Una delle principali limitazioni all'efficienza di una cella a eterogiunzione come quella presentata pocanzi è appunto il fatto che la foto-generazione di carica avviene all'interfaccia tra i due layer di semiconduttore organico, che è molto sottile. Conseguentemente solo una minima parte della radiazione luminosa incidente viene assorbita in detta regione, limitando quindi l'efficienza quantica del dispositivo; infatti l'eccitone mediamente possiede un lunghezza di diffusione che si attesta attorno ai 10nm, perciò solo gli eccitoni che si formano entro i 10-20nm dall'interfaccia possono essere dissociati in modo soddisfacente.

Le soluzioni adottate per risolvere questa problematica sono essenzialmente due, ovvero l'implementazione di una *struttura interdigitata* o di una *struttura a eterogiunzione dispersa (bulk eterojunction)* (fig. 2.19). Nel primo caso viene ampliato notevolmente il volume della zona attiva di separazione di carica, fino a raggiungere i 100-200nm di altezza, e quindi viene assicurato un maggior tasso di scissione degli eccitoni che si vengono a formare. Ciò nonostante la struttura interdigitata pone comunque delle

limitazioni all'efficienza del dispositivo, legate alla velocità di trasporto dei polaroni dopo la scissione e al maggiore effetto della resistenza serie, e presenta inoltre delle problematiche di realizzazione del dispositivo.

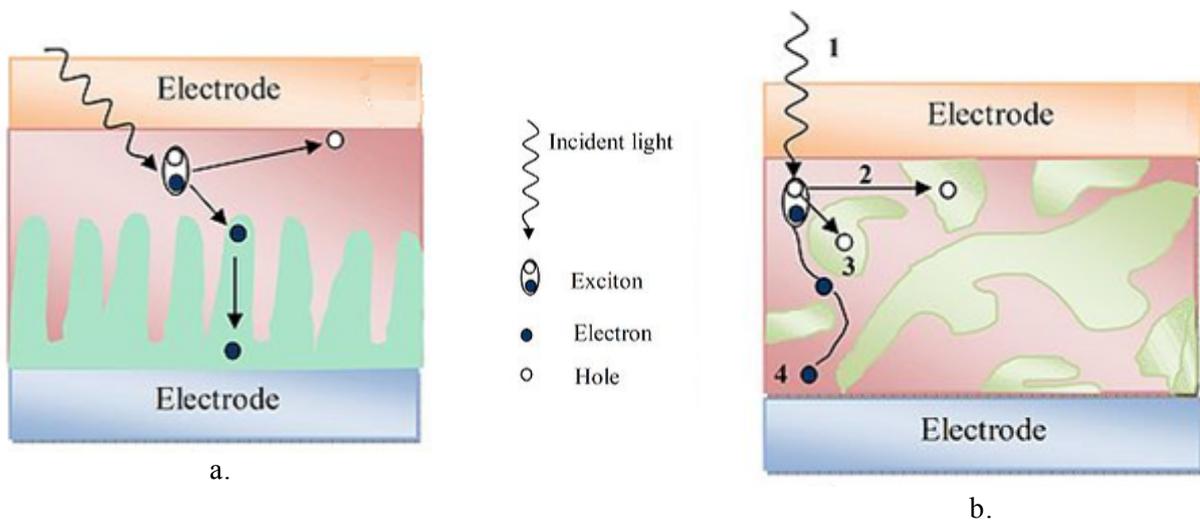


Fig. 2.19 : a. struttura interdigitata, b. bulk eterojunzione.

Una struttura interdigitata di queste dimensioni per essere realizzata in modo accurato richiederebbe infatti l'utilizzo di tecniche di litografia ottica, che poco si addicono all'applicazione su materiali organici a causa dell'utilizzo di raggi UV. L'altra soluzione per incrementare la capacità di foto-generazione di carica del dispositivo consiste nel co-evaporare insieme due diversi tipi di molecole organiche creando una cosiddetta bulk eterojunzione (1). Idealmente gli elettroni e le lacune sono foto-generati in questo layer misto, e sono spinti nella banda di trasporto dal potenziale di built-in e dal campo elettrico. Il film organico è allora formato da due materiali diversi, uno donatore ed uno accettore di elettroni, che sono quindi moderatamente mescolati tra loro in modo tale da garantire che tutte le zone di materiale accettore siano collegate al catodo e le rispettive zone di materiale donatore siano collegate all'anodo del dispositivo. Qual'ora si dovessero creare delle regioni isolate di materiale queste non contribuirebbero alla generazione di portatori liberi.

2.2.3 Celle solari foto-elettrochimiche: celle di Grätzel

Le celle DSSC (dye-sensitized solar cells) (fig. 2.20), rappresentano oggi, nel campo dell'organico, una delle alternative tecnicamente e economicamente più valide rispetto alla consolidata tecnologia del fotovoltaico basato sul silicio. Contrariamente a ciò che generalmente avviene nelle celle al silicio, in cui entrambi i semiconduttori che formano la giunzione si assumono il compito di assorbire la radiazione luminosa e di provvedere al trasporto della carica generata, nelle celle foto elettrochimiche le due funzioni sono separate.

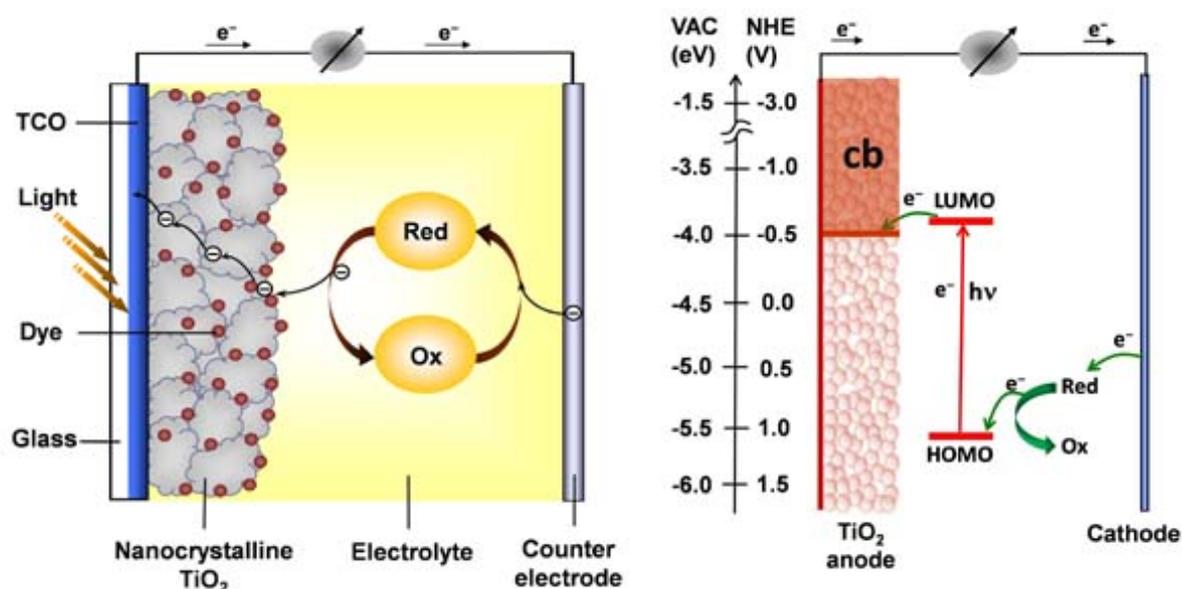


Fig. 2.20 : Struttura di una cella DSSC.

L'assorbimento della radiazione luminosa è affidato a uno strato di colorante o dye, che funge da sensibilizzante, ancorato alla superficie di un semiconduttore con un ampio band gap (fig. 2.21). I dye utilizzati possono essere di vario tipo, spaziando dai coloranti naturali derivati dalle antocianine, a tutti i composti a base di Rutenio, offrendo prestazioni e caratteristiche differenti a seconda della scelta. In generale il colorante deve garantire uno spettro di assorbimento più ampio possibile, deve essere in grado di iniettare efficacemente gli elettroni nella banda di conduzione del semiconduttore su cui è depositato, e inoltre deve essere in grado di rigenerarsi il più velocemente possibile per un numero elevato di cicli.

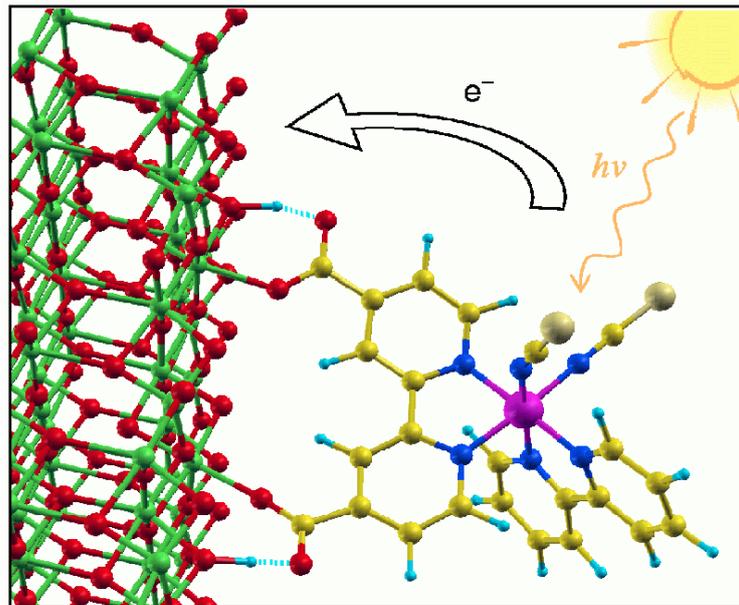


Fig. 2.21 : Il colorante ancorato all'ossido semiconduttore.

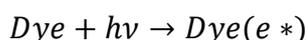
Il semiconduttore utilizzato in genere è un ossido nanocristallino, come ad esempio TiO_2 oppure ZnO , le cui molecole nanoscopiche sono sinterizzate insieme allo scopo di favorire la conduzione di carica. Il semiconduttore è depositato sull'elettrodo di anodo, che in genere è costituito da un sottile strato di ossido conduttivo (detto TCO: thin conductive oxide). Nella gran parte delle applicazioni come TCO viene impiegato l'ossido di indio (ITO), a sua volta depositato su un supporto trasparente (vetro o plastica). Come detto sul semiconduttore è ancorato un sottile strato di colorante, che assorbe la radiazione luminosa e per fotoeccitazione inietta un elettrone nella banda di conduzione del semiconduttore stesso. Generalmente l'ossido semiconduttore più impiegato è il TiO_2 poiché garantisce la trasparenza alla gran parte dello spettro del visibile, nonché costi contenuti a fronte di una buona stabilità e resistenza all'usura. L'ossido TiO_2 viene cresciuto in strati sottili, sufficientemente sottili da minimizzare l'effetto di resistenza serie, mentre la superficie viene mantenuta sufficientemente rugosa per garantire il miglior contatto possibile con il colorante.

Lo stato originario del dye viene ristabilito attraverso la cessione di un elettrone da parte di una soluzione organica che chiude il circuito verso l'altro elettrodo. La soluzione organica contiene un elettrolita il quale tramite un processo di riduzione e ossidazione, affidato alla coppia redox I_3^-/I^- , permette appunto la rigenerazione del dye. Sebbene poco utilizzata, una soluzione utile ad accelerare il processo red/ox dell'elettrolita consiste nel ricoprire il controlettrodo con un sottile strato di materiale catalizzatore. I materiali che in genere vengono impiegati sono la grafite, il platino, e vari polimeri come il

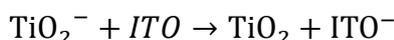
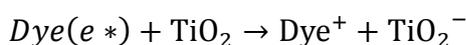
PEDOT/PSS (l'impiego di questi materiali viene approfondito in seguito nel cap.3 par. 3.2).

Come anticipato la perdita di un elettrone per foto-generazione da parte del colorante viene subito compensata dalla cessione di un elettrone da parte della specie redox, e in generale tutto il funzionamento del dispositivo si può riassumere con poche relazioni di ossido-riduzione:

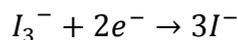
1. assorbimento di un fotone sul dye, a cui segue l'eccitazione e la separazione della carica



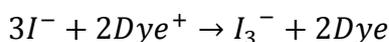
e cessione dell'elettrone al TiO_2 e poi all'elettrodo di anodo



2. dopo il carico il circuito si richiude sull'elettrodo di catodo su cui è deposto il catalizzatore; a questa interfaccia dove la specie I_3^- della coppia redox dell'elettrolita si riduce



3. la coppia redox trasferisce gli elettroni all'interfaccia con il colorante dove la specie $3I^-$ si ossida riportando in equilibrio il dye



L'impiego di un colorante con un ampio spettro di assorbimento della radiazione luminosa, unito all'uso di un semiconduttore nanocristallino consente di raccogliere una larga frazione della luce solare, garantendo una efficienza di conversione di corrente IPCE (incident photon to current conversion efficiency) ben superiore al 10%.

2.2.4 Modello circuitale di una cella solare

Uno dei primi utilizzi delle celle solari a metà '900 è stato quello di alimentare dei dispositivi isolati dalla rete elettrica, come dei ripetitori, in sostituzione di onerose e poco efficienti batterie. A tutti gli effetti una cella solare può essere sostituita ad una batteria all'interno di un circuito semplice, poiché se illuminata eroga la stessa f.e.m. della batteria stessa. La tensione erogata quando i terminali sono isolati, ovvero si chiudono su un carico infinito, è detta *open circuit voltage* V_{oc} , mentre la corrente uscente dalla cella quando i terminali sono chiusi su un carico nullo, e quindi in corto circuito, è detta *short circuit current* I_{sc} . Per qualunque altro carico R_L connesso ai terminali della cella, la tensione V varia tra 0 e V_{oc} generando una corrente I legata alla relazione $V=IRL$.

La fotocorrente generata da una cella solare sotto illuminazione, in condizioni di corto circuito, è fortemente legata alla quantità di luce incidente su di essa. La densità di foto corrente generata in queste condizioni operative è legata alla radiazione incidente mediante l'efficienza quantica della cella (quantum efficiency QE). L'efficienza $QE(E)$ è la probabilità per cui ad un fotone incidente sulla cella con energia E corrisponda l'estrazione di un elettrone utile verso il circuito esterno. Quindi si ha

$$J_{sc} = q \int b_s(E) \cdot QE(E) \cdot dE$$

dove $b_s(E)$ è la densità spettrale del flusso di fotoni incidenti, ovvero il numero di fotoni con energia compresa tra E e $E+dE$ incidente su una porzione di area unitaria in un tempo unitario. QE dipende fortemente dal coefficiente di assorbimento dei materiali di cui è composta la cella solare, dalla efficienza di separazione di carica, e dalla efficienza di estrazione della medesima.

Quando viene connesso un carico si sviluppa di conseguenza una differenza di potenziale ai capi della cella solare, che genera di conseguenza una corrente che scorre in senso opposto alla corrente fotogenerata. Questa corrente inversa è detta *dark current* o $I_{dark}(V)$, in analogia con la corrente che si ha in condizioni di buio. Si evidenzia quindi come le celle solari se non sottoposte ad illuminazione assumano un comportamento simile ad un diodo, per cui la densità di corrente varia come

$$J_{dark}(V) = J_0(e^{qV/K_B T} - 1)$$

dove J_0 è una costante, k_B è la costante di Boltzmann e T è la temperatura espressa in gradi Kelvin.

Dunque la corrente effettivamente uscente dalla cella solare, legata alla caratteristica corrente-tensione del dispositivo, può essere approssimata dalla somma della corrente fotogenerata di corto circuito e della dark current,

$$J(V) = J_{sc} - J_{dark}(V)$$

che approssimando il diodo come un dispositivo ideale diventa

$$J(V) = J_{sc} - J_0(e^{qV/k_B T} - 1)$$

Quando i contatti sono isolati, ovvero la cella è chiusa su un carico infinito, come detto la tensione assume il suo massimo valore V_{oc} . Sempre ipotizzando il diodo come ideale, si ha

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right)$$

che evidenzia come la tensione di circuito aperto cresca in modo logaritmico con l'intensità della luce che incide sulla zona attiva della cella solare. Il prodotto tra corrente e tensione risulta positivo fin tanto che la tensione sia nel range tra 0 e V_{oc} , e la cella genera effettivamente potenza. Se la tensione $V < 0$, la cella illuminata funziona come un fotodetector e invece di generare potenza la consuma; allo stesso modo per tensioni $V > V_{oc}$ la cella torna a consumare potenza anziché generarla.

Il circuito elettrico equivalente di cella solare è allora assimilabile ad un generatore di corrente posto in parallelo ad un diodo (fig. 2.22). Quando la cella è illuminata la cella ideale produce una corrente proporzionale alla intensità della radiazione luminosa, e questa fotocorrente si divide tra il diodo e il carico, in un rapporto che dipende dal carico stesso e dalla intensità luminosa.

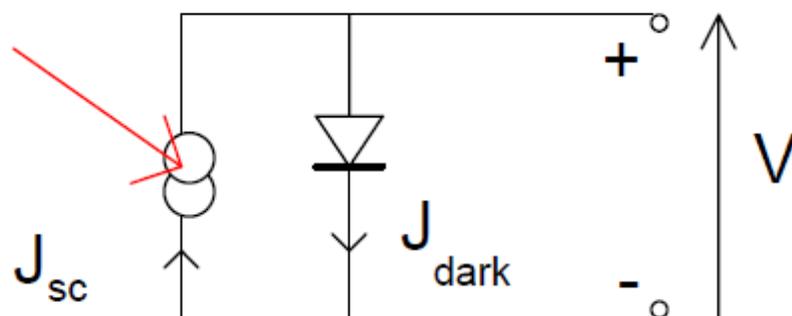


Fig. 2.22 : Circuito equivalente di una cella solare ideale.

In una cella solare reale la potenza generata viene però anche dissipata, in parte sulle resistenze di contatto ed in parte a causa di correnti perdita (leakage current). Questi effetti sono assimilabili all'effetto di due resistenze parassite, una in serie R_s ed una in parallelo R_{sh} alla cella (fig. 2.23). La resistenza serie è legata alle resistenze di contatto che nascono tra le superfici dei vari materiali che compongono il dispositivo, e ha un effetto importante qualora vi fossero alte densità di corrente (fig. 2.24). La resistenza parallelo (shunt) è legata alle correnti di perdita attorno al dispositivo e tiene conto del fatto che una parte dei portatori generati si ricombina senza raggiungere i contatti. Includendo gli effetti delle resistenze parassite, la densità di corrente erogata al carico diviene,

$$J(V) = J_{sc} - J_0(e^{qV/K_B T} - 1) - \frac{V + JAR_s}{R_{sh}}$$

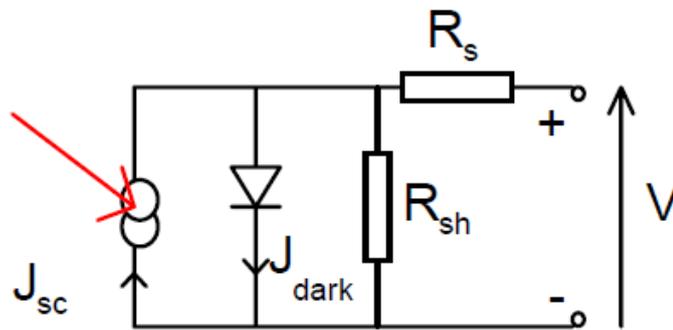


Fig. 2.23 : Circuito equivalente di una cella solare reale.

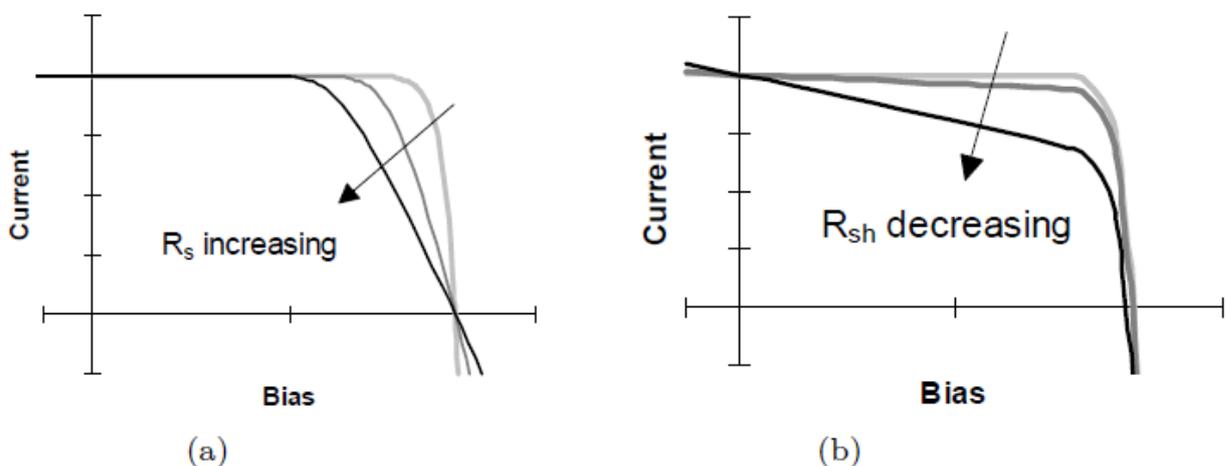


Fig. 2.24 : Effetto della resistenza parassita serie (a) e della resistenza parassita parallelo (b) sulle curve di caratterizzazione J-V della cella solare.

2.2.5 Figure di merito di una cella solare

Il range operativo di una cella solare varia come detto tra 0 e V_{oc} , e in detto range la cella è in grado di generare potenza elettrica. La densità di potenza generata dalla cella è data da

$$P = J \cdot V$$

La potenza generata raggiunge il suo valore massimo in corrispondenza del punto di lavoro della cella solare, a cui corrispondono dei valori ben precisi di tensione e densità di corrente V_m e J_m . Per cui il carico ideale per cui la cella solare eroga la massima potenza è dato da V_m/J_m .

Una figura di merito fondamentale per le celle solari è il cosiddetto fattore di forma o Fill Factor (FF), che è definito dal rapporto

$$FF = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}}$$

e descrive la “quadratura” della caratteristica J-V, ovvero di quanto si discosta la caratteristica J-V dalla caratteristica ideale della cella operante al suo punto di lavoro (fig. 2.25). Il FF è fortemente influenzato anche dall’effetto delle resistenze parassite serie e parallelo (fig. 2.24).

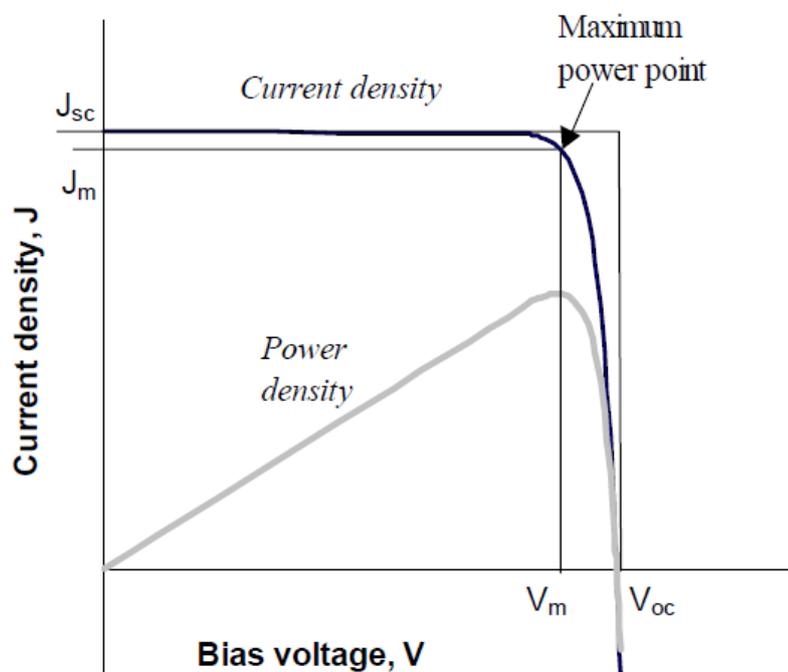


Fig. 2.25 : Caratteristica J-V e P_{out} -V di una cella solare. In figura sono evidenziati i valori operativi V_m e J_m del punto operativo ideale del dispositivo, con il punto di massima potenza generata.

Un'altra figura di merito importante è l'efficienza η della cella, che corrisponde al rapporto tra la potenza generata al punto di lavoro ideale e la densità di potenza della luce incidente sulla cella stessa,

$$\eta = \frac{J_m \cdot V_m}{P_s}$$

L'efficienza è legata evidentemente alla corrente di corto circuito e alla tensione di circuito aperto della cella mediante il Fill Factor,

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_s}$$

Tutti questi parametri sono fondamentali per comprendere ed analizzare le performance di una cella solare, e sono definiti in base ad una particolare condizione di illuminazione. Lo standard comunemente utilizzato per definire queste figure di merito (Standard Test Condition STC) è lo spettro ottenuto con Air Mass 1.5, che corrisponde ad una densità di potenza incidente pari a 1000W/m^2 a una temperatura di 25°C .

Capitolo 3: Sviluppo delle celle DSSC

Lo studio di nuovi tipi di materiali ha portato nel tempo all'ottenimento di una efficienza di conversione di corrente IPCE (incident photon to current conversion efficiency) che tende sempre più a quella delle celle convenzionali.

Lo sviluppo delle celle solari elettrochimiche ha visto la sperimentazione di diversi materiali, il cui impiego ha prodotto celle con caratteristiche differenti a seconda del compound utilizzato. Nella fattispecie sono state così ottenute celle con caratteristiche I-V che esprimono una corrente di corto circuito, o una tensione di circuito aperto, più o meno alta, piuttosto che un Fill Factor alto, e quindi maggiore idealità.

Le linee guida che si perseguono nell'ottimizzazione delle celle DSC sono riconducibili a quattro campi di ricerca principali:

- colorante – dye-sensitizer;
- controelettrodo – catalizzatore;
- elettrolita;
- fotoelettrodo – ossido semiconduttore.

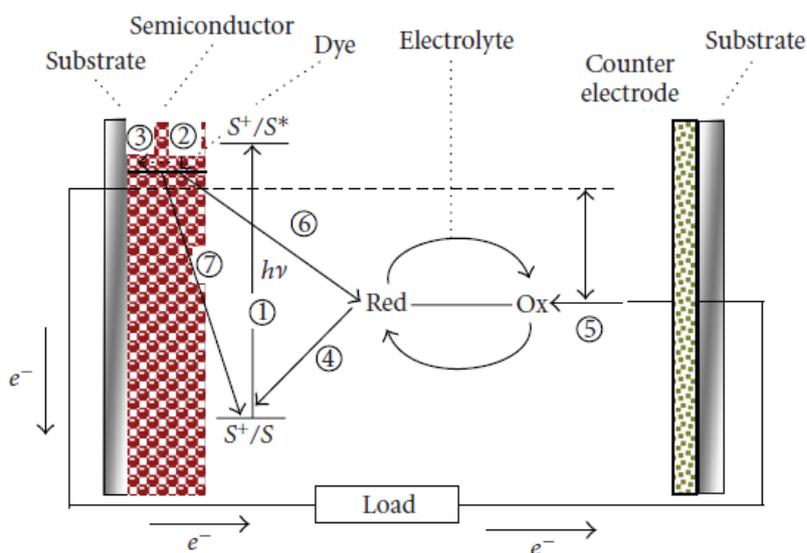


Fig. 3.1 : Struttura di una cella fotoelettrochimica.

3.1 Dye Sensitizer

Il colorante ideale per celle DSSC dovrebbe avere un ampio spettro di assorbimento della luce al di sotto della soglia dei 920nm, e dovrebbe garantire un legame sia chimico che fisico il più possibile stabile con l'ossido semiconduttore. Il livello energetico dello stato eccitato deve essere ben allineato con il livello energetico più basso della banda di conduzione dell'ossido semiconduttore, al fine di ridurre la perdita di energia nel trasferimento di carica, avvicinando una efficienza unitaria nell'iniezione degli elettroni dallo stato eccitato. Se sottoposto a illuminazione dovrebbe inoltre essere sufficientemente stabile da garantire non meno di 10^8 processi di ossido riduzione con la coppia redox dell'elettrolita (6).

3.1.1 Derivati del Rutenio

I dye derivanti dal rutenio e dall'osmio presentano una elevata stabilità sia termica che chimica, soddisfano le richieste legate ai cicli redox e alla risposta alla radiazione nel visibile. In particolare i polypyridyl ruthenium sensitizers sono ancorati saldamente alla superficie del film semiconduttore del fotoelettrodo tramite i gruppi carbossilato (carboxylate) o fosfonato (phosphonate), attivando l'iniezione dei portatori nella banda di conduzione del semiconduttore stesso. In particolare il legame risulta particolarmente efficace qualora il film utilizzato sia di TiO_2 .

I derivati del rutenio sono suddivisi in *carboxylate polypyridyl ruthenium dye*, *phosphonate ruthenium dye*, e *polynuclear bipyridyl ruthenium dye*. Alla prima categoria appartiene il $\text{cis-RuL}_2(\text{NCS})_2$ o "N3" (fig. 3.2), uno dei principali coloranti utilizzati, che garantisce una transizione degli elettroni dai suoi gruppi carbossilato al LUMO del TiO_2 in un tempo stimato tra i femto-secondi e i pico-secondi, garantendo una efficienza unitaria di iniezione (7).

Un altro composto del rutenio, il $\text{Ru}(2,2',2''\text{-(COOH)}_3\text{-terpy})(\text{NCS})_3$ o "Black Dye" (fig. 3.2), garantisce una efficienza superiore al 10,4% (air mass 1.5) (8), e presenta una efficienza IPCE (*incident photon to power conversion efficiency*), in funzione della lunghezza d'onda della radiazione luminosa, superiore rispetto allo stesso N3.

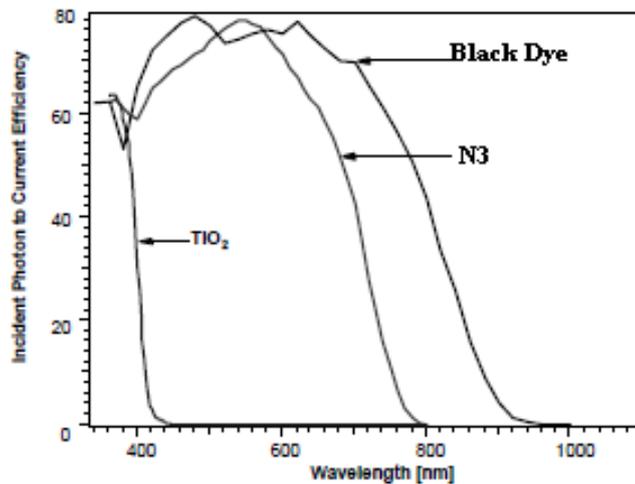


Fig. 3.1 : Efficienza di conversione IPCE dei dyes N3 e Black Dye.

Si evidenzia dunque come il *black dye* abbia una curva di efficienza che si estende nel IR almeno 100nm in più rispetto al N3 (fig. 3.1). Altri composti del rutenio come N719 derivante dal N3, o dye anfifilici a base di rutenio come Z907, o il K19 (fig. 3.2) consentono un miglioramento costante delle performance, garantendo tensioni di circuito aperto superiori in virtù di un miglior processo di self-assembly del dye sul film di ossido semiconduttore.

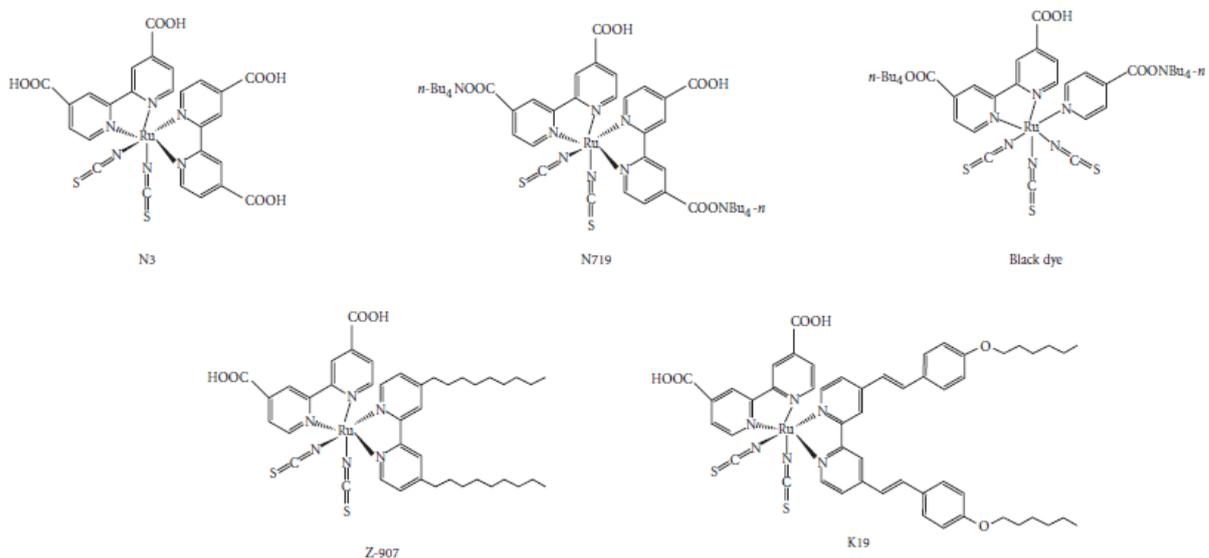


Fig. 3.2 : Struttura molecolare di alcuni tipi di dye derivati dal rutenio.

La seconda categoria *phosphonate ruthenium dye*, prevede che il colorante sia ancorato al film di semiconduttore tramite il gruppo fosfonato, il che crea un problema nella iniezione degli elettroni in virtù della scarsa coniugazione dei gruppi stessi con il resto della molecola (struttura non planare). Infine il *polynuclear bipyridyl ruthenium*

dye, presenta la necessità di avere una maggiore superficie di semiconduttore su cui essere deposto poiché penetra molto meno nelle cavità del film di TiO_2 rispetto a un composto mononucleare. Calando la concentrazione del dye per unità di superficie di semiconduttore, nonostante il fatto che questo tipo di colorante, in soluzione, presenti un coefficiente di assorbimento più alto, la cella che lo implementa non ha necessariamente un maggior assorbimento della radiazione luminosa.

Al fine di aumentare l'efficienza della cella, la ricerca si sta focalizzando sulla massimizzazione della separazione della carica all'interfaccia tra dye e ossido. Una delle strategie in atto consiste nel controllo e nell'abbattimento della dark current. Per ottenere ciò ci si è proposti di avere un maggior controllo del self-assembly del colorante sull'ossido. Nel caso specifico del N3 sul TiO_2 ciò è stato possibile addizionando all'elettrolita del guanidinium tiocianato. I cationi del guanidinium e gli anioni del N3, assorbiti all'interfaccia con il film di TiO_2 , schermano le forze colombiane repulsive tra le molecole del colorante, favorendo così il self-assembly di uno mono-strato compatto di dye. Questo si traduce anche in un aumento della tensione di circuito aperto Voc.

3.1.2 Dye organici, quantum dots e dye naturali

Nel campo dei coloranti organici le porfirine e la ftalocianina ricoprono un ruolo importante. All'interno delle ftalocianine sono stati coordinati molti elementi, e come nelle porfirine naturali, questi sono in grado di legare altri gruppi, fungendo da molecola trasportatrice. Nello spettro di assorbimento delle porfirine c'è una totale mancanza della lunghezza d'onda del rosso e del vicino infrarosso, mentre queste lunghezze d'onda appartengono a quello della ftalocianina. Perciò una strategia per ottenere uno spettro di assorbimento che comprenda il visibile e il vicino infrarosso consiste nell'utilizzare una combinazione di ftalocianine e porfirine, che vanno così a completarsi a vicenda. In particolare dai test effettuati sul TiO_2 , il contemporaneo assorbimento dei due cromofori non ha svelato interferenze negative tra i due, aprendo così la possibilità alla sperimentazione di altre combinazioni di coloranti (9).

Una alternativa è il semiconductor quantum dots che possiede anch'esso un ampio spettro di assorbimento. Sono semiconduttori le cui particelle appartengono ai gruppi II-VI o III-V, e di dimensioni sufficientemente piccole da produrre effetti di confinamento quantico (10). Come conseguenza le particelle confinate nella quantum well possono occupare un numero discreto di livelli energetici, formando un gas quasi bi-dimensionale. Lo spettro di assorbimento può essere variato utilizzando particelle di dimensioni più o

meno grandi. Il vantaggio principale nel loro utilizzo sta nella possibilità di poterli utilizzare su strati molto sottili di ossido semiconduttore, riducendo la dark current e aumentando la tensione di circuito aperto. Il problema principale nell'utilizzo delle quantum dots consiste nella loro foto-corrosione dovuta al contatto con la specie elettrolitica in forma liquida. Questa problematica viene meno nel caso in cui si utilizzino specie elettrolitiche non in soluzione (11).

Un esempio di coloranti di derivazione naturale sono il norbixin e il bixin, che vengono estratti dai semi della pianta di Achiote (Anatto). Questi due coloranti hanno dei picchi di assorbimento della luce tra i 400nm e i 550nm, e in particolare il coefficiente di assorbimento massimo del norbixin è circa lo stesso del colorante a base di rutenio N719, mentre il bixin ha un coefficiente addirittura tredici volte superiore allo stesso N719. Detto ciò, comunque le celle che utilizzano il norbixin e il bixin come dye hanno delle efficienze molto basse, anche al variare dell'ossido utilizzato.

Substrate	Sensitizer	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
TiO ₂	Bixin	1.1	0.57	0.59	0.37
	Anatto	0.53	0.56	0.66	0.19
	Norbixin	0.38	0.53	0.64	0.13
ZnO	Bixin	0.087	0.32	0.37	0.010
	Norbixin	0.15	0.34	0.34	0.017

Fig. 3.3: Principali parametri ottenuti da celle DSC basate su substrati in TiO₂ e ZnO, se illuminate con una intensità pari a 100mW/cm²

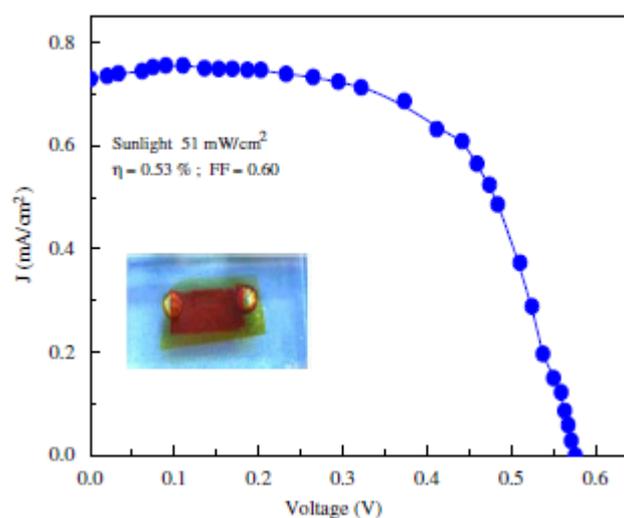


Fig. 3.4 : Caratteristica I-V di una cella con ossido semiconduttore TiO₂ e dye-sensitizer bixin.

La bassa efficienza delle celle è principalmente legata ad un tasso di iniezione di portatori non soddisfacente. Ciò indica come il matching tra il livello energetico dello stato eccitato del dye e il LUMO del TiO₂ (o ZnO), la velocità di rigenerazione del dye, e il tempo di vita nello stato eccitato del dye siano ben distanti dalla idealità (12).

Come ultimo esempio di colorante naturale parliamo delle antocianine. Di seguito è riportata la struttura generica della antocianina (fig. 3.5); al variare dei gruppi secondari (R) che si legano alla molecola, si ottiene una vasta gamma di composti con diverse proprietà elettriche, ottiche e morfologiche.

I principali tipi di antocianine utilizzati come dye-sensitizer nelle celle DSC sono estratti dalle more, dal mirtillo e dal sanbuco.

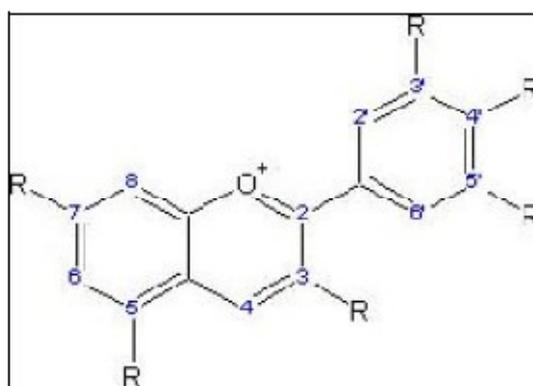


Fig. 3.5 : Struttura base delle antocianine.

3.1.3 Confronto delle caratteristiche I-V

Dalle caratteristiche I-V di figura 3.6 si può notare come il dye a base di rutenio, in questo caso N719 (Ruthenium 535 bis-TBA), presenti un valore molto elevato di corrente di corto circuito, ma sia altresì affetto da fenomeni parassiti, come effetti di resistenza serie e di ricombinazione, che allontanano drasticamente la curva dalla idealità. Tra i dyes di estrazione naturale, l'antocianina derivata dalle more garantisce una maggiore idealità rispetto alle altre, anche se rispetto a quella estratta dal mirtillo evidenzia un valore di corrente di corto circuito decisamente inferiore.

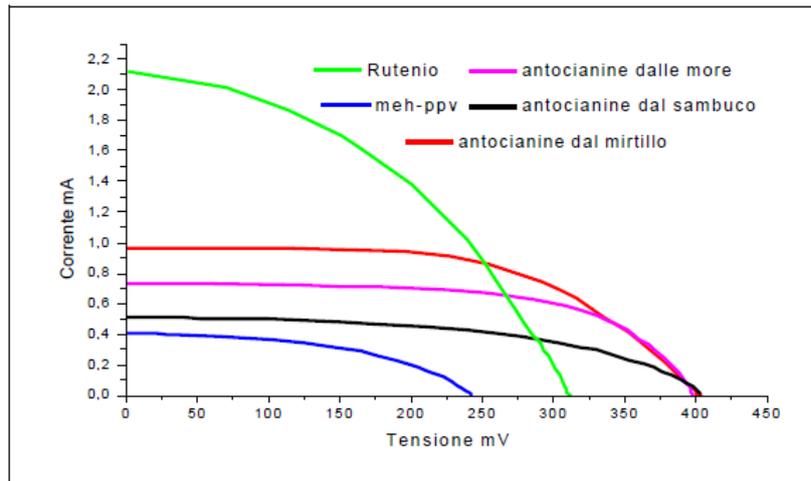


Fig. 3.6 : Caratteristiche I-V di una cella costituita da ossido semiconduttore TiO_2 (monostrato) e contro-elettrodo in PEDOT/PSS con catalizzatore in grafite, al variare del tipo di colorante impiegato (13).

3.2 Controelettrodo: scelta del catalizzatore

Il contro elettrodo è formato da un supporto, in genere un vetrino o un materiale plastico tipo PET, sul quale viene depositato un film sottile di ossido conduttivo (TCO – thin conductive oxide), in genere ITO. Al fine di accelerare il processo redox dell'elettrolita, viene in genere deposto sul TCO un materiale catalizzatore. Al variare del materiale catalizzatore varia la caratteristica dello spettro di foto-corrente e della caratteristica I-V della cella DSC.

I principali tipi di contro elettrodo sono i seguenti:

- vetrino ITO : l'assenza di un catalizzatore ha come effetto l'ottenimento di valori di corrente e di tensione non rilevanti.
- vetrino ITO con grafite : la grafite è stata uno dei primi e probabilmente uno dei più diffusi catalizzatori utilizzati nelle celle DSC. Ad ogni modo non permette di ottenere prestazioni elevate, in virtù delle difficoltà che si riscontrano nella deposizione di uno strato omogeneo e controllato della stessa sul supporto.
- vetrino ITO con PEDOT/PSS : il PEDOT è un polimero coniugato reso conduttivo dal drogante PSS, e nel complesso funge da catalizzatore. La sua solubilità consente l'utilizzo di tecniche di deposizione, tipo spin coating, che consentono un controllo più accurato dello spessore e della omogeneità dello strato depositato.
- vetrino ITO con PEDOT/PSS e grafite : unisce il vantaggio della deposizione omogenea e controllata del PEDOT/PSS con le caratteristiche di catalizzatore della

grafite, anche se permane un limite al controllo dello spessore del film dovuto alla grandezza dei grani della grafite. Ad ogni modo questa soluzione garantisce l'ottenimento di buone prestazioni in termini di corrente e tensione.

- vetrino ITO con Platino : il platino garantisce valori di tensione e corrente molto superiori rispetto agli altri casi. Presenta però l'inconveniente non trascurabile legato all'elevato costo del materiale .
- vetrino ITO con PEDOT/PSS e nanotubi CNT : i nanotubi sono utilizzati in coppia con il PEDOT/PSS poiché favorisce la crescita di nanotubi a parete singola (SWCNT). Sono note le considerevoli proprietà elettriche e meccaniche dei nanotubi, che consentono deformazioni assiali anche molto importanti senza fratture nella struttura. Ciò è possibile soprattutto nel caso di nanotubi sigle-walled che si presentano con una struttura estremamente ordinata. Non è inoltre trascurabile la notevole stabilità termica dei CNT che resistono fino a 750°C in atmosfera, con una capacità di trasposto della corrente stimata di 10^9 A/cm² .

Sia il PEDOT/PSS che i nanotubi possono essere messi in soluzione, ed essere depositi per spin-coating, ottenendo un buon controllo dello spessore dello strato depositato.

Basandosi su una cella costruita con un monostrato di TiO₂ e un dye naturale, ad esempio antocianina, si ottiene lo spettro di fotocorrente di figura 3.7. Si può notare come più o meno tutti i materiali siano allineati in range di lunghezze d'onda simili; da notare che è sempre presente il picco introdotto dal TiO₂ attorno ai 350nm.

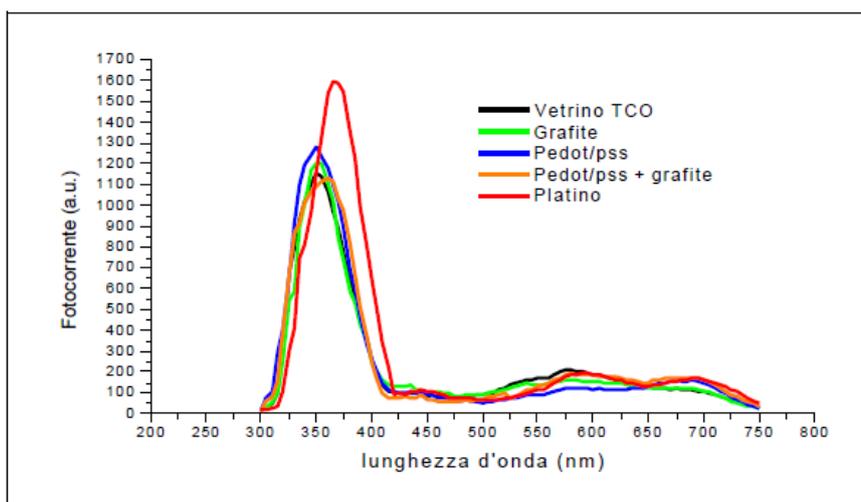


Fig. 3.7 : Spettro di fotocorrente al variare del controlettrodo.

Sempre basandosi sulla medesima cella, dalle caratteristiche I-V di figura 3.8, si nota subito l'elevatissimo valore di corrente di cortocircuito che si ottiene con un contro elettrodo in platino. Ciò comporta una tensione operativa non molto elevata, e la curva avendo un Fill Factor basso si discosta dal *rettangolo* ideale. Le celle con un contro elettrodo senza catalizzatore, o con la semplice grafite, evidenziano invece dei valori di corrente molto bassi. La curva relativa alla cella che utilizza il contro elettrodo il PEDOT/PSS evidenzia l'effetto dei fenomeni parassiti, in particolare si può apprezzare come in prossimità della corrente di cortocircuito la cella non si comporti da generatore di corrente ideale, per l'effetto della resistenza di ricombinazione di valore non infinito; inoltre è evidente anche un valore di tensione di circuito aperto inferiore, probabilmente per l'effetto parassita della resistenza di serie.

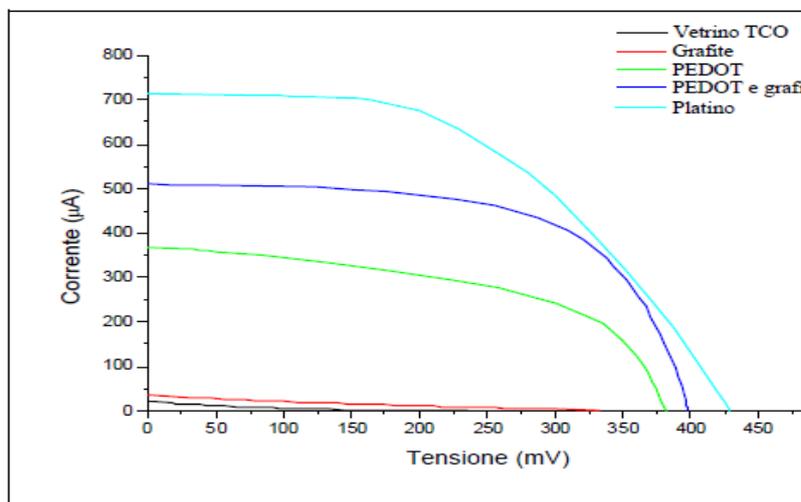


Fig. 3.8 : Caratteristica I-V al variare del contro elettrodo.

La cella con le migliori prestazioni, e un buon Fill Factor elevato, è quella che impiega come contro elettrodo la combinazione di PEDOTT/PSS e grafite; si può apprezzare come la caratteristica I-V si avvicini molto all'idealità. Se invece della grafite fossero stati utilizzati i CNT la caratteristica sarebbe stata ancora migliore (14).

La necessità sempre crescente di avere dispositivi creati su supporti di materiale flessibile, vede attualmente come miglior soluzione l'utilizzo del platino che viene elettrodepositato su un substrato di ITO-PEN (15).

3.3 Elettrolita

In genere l'elettrolita è una soluzione contenente la coppia redox I_3^-/I^- ottenuta tramite l'uso di un solvente organico. L'elettrolita restituisce al dye-sensitizer l'elettrone che ha perso a seguito dell'assorbimento di un fotone tramite l'ossidazione della specie I_3^- , e subito riacquista un elettrone tramite la riduzione della specie I^- all'interfaccia con il catalizzatore. La tensione che si ottiene ai capi della cella quando è illuminata corrisponde alla differenza tra il livello di Fermi dell'elettrone nell'ossido semiconduttore e il potenziale redox dell'elettrolita (16).

La scelta dell'elettrolita è uno dei fattori che può influenzare maggiormente le performance e la stabilità delle celle DSC. Le tipologie di elettrolita attualmente in uso o in sperimentazione sono sostanzialmente tre:

- elettrolita in soluzione liquida : in questo caso l'elettrolita può essere di tipo *organic solvent electrolyte* o *ionic liquid electrolyte* a seconda del tipo di solvente utilizzato. L'*organic solvent electrolyte* è il più diffuso e utilizzato in virtù della sua ridotta viscosità, alta velocità delle specie ioniche, alta efficienza e elevata capacità di penetrare nel film nanocristallino dell'elettrodo (17) (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26). La coppia redox più utilizzata è sempre I_3^-/I^- , ma in letteratura è riportato l'impiego anche di altre coppie come Br^-/Br_2 Wang et al. (27), oppure $SCN^-/(SCN)_2$ oppure $SeCN^-/(SeCN)_2$ (28) (29). L'additivo maggiormente utilizzato negli elettroliti per celle DSC contiene TBP (4-tert-butylpyridine) e NMBI (N-methylbenzimidazole). L'uso di questi additivi permette la soppressione della dark current e il miglioramento dell'efficienza di conversione fotoelettrica, poiché vanno a ridurre la ricombinazione degli elettroni nella banda di conduzione del TiO_2 con le lacune nell'elettrolita. Lo svantaggio principale sta nella scarsa stabilità termica a lungo termine, e nella difficoltà nell'incapsulamento del dispositivo a causa della volatilità del solvente organico. Questa problematica è parzialmente risolta tramite l'impiego di uno *ionic liquid electrolyte*.
- elettrolita in forma solida (solid electrolyte) : la problematica della stabilità termica a lungo termine e dell'incapsulamento può essere risolta tramite la sostituzione dell'elettrolita con del semiconduttore di tipo p (30) (31) o materiali organici di tipo p (che quindi favoriscono il trasporto di lacune) (32), ma rispetto all'elettrolita liquido l'efficienza di conversione decresce notevolmente.

- elettrolita in stato quasi-solido (quasi-solid electrolyte) : è probabilmente la scelta migliore poiché unisce in se le peculiarità di efficienza di conversione fotoelettrica dell'elettrolita liquido in solvente organico, con le caratteristiche di stabilità termica e facilità di incapsulamento di un elettrolita solido.

In particolare uno degli ultimi elettroliti studiati è il GPE, Gel Polymer Electrolyte, che permette un migliore trasporto delle specie ioniche e permette la riduzione della resistenza al trasporto della carica all'interfaccia tra TiO_2 e GPE (33).

3.4 Fotoelettrodo – Ossido Semiconduttore

Il biossido di titanio TiO_2 in virtù del suo basso costo, dell'ampia reperibilità sul mercato, e della sua compatibilità è uno degli ossidi più utilizzati nelle celle DSC. In alternativa vengono utilizzati ZnO , SnO_2 , e Nb_2O_5 .

Nell'analisi sperimentale di una cella DSC a parità di dye-sensitizer e di controlettrodo, al variare del numero di layers di TiO_2 e della tecnica di deposizione (squeegee printing e spin-coating) si ottengono diversi spettri di fotocorrente e diverse caratteristiche I-V.

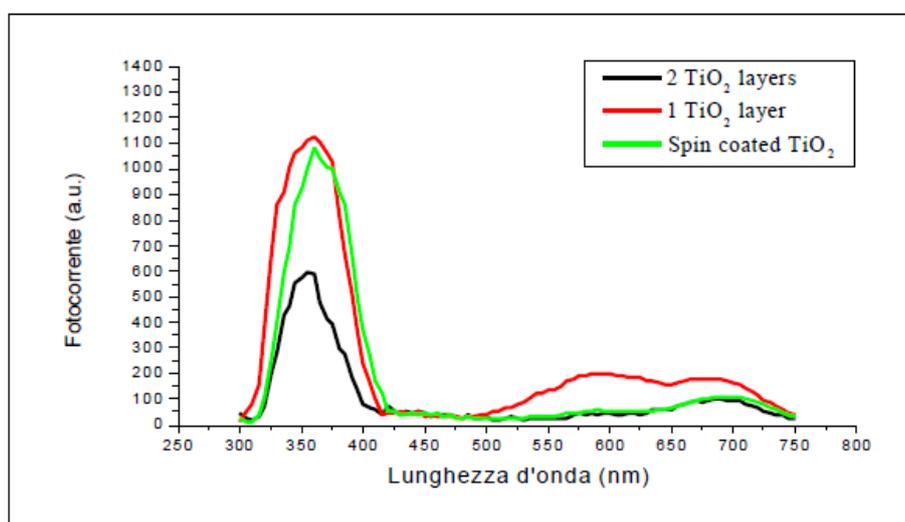


Fig. 3.9 : Spettro di fotocorrente al variare di TiO_2 .

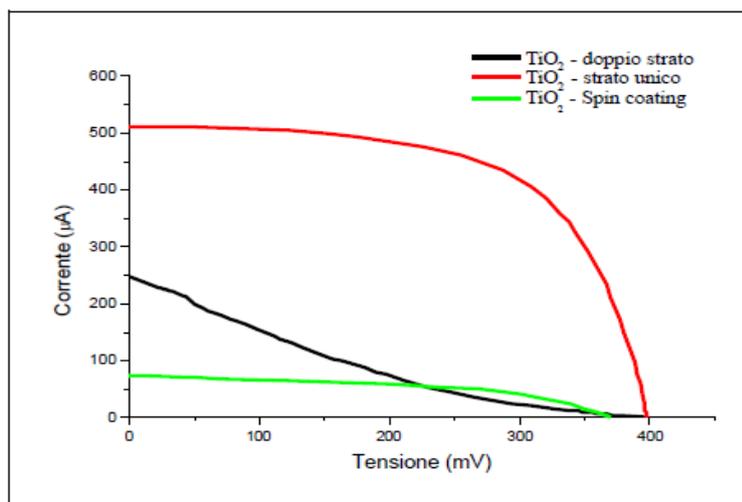


Fig. 3.10 : Caratteristica I-V al variare di TiO₂.

Come è possibile notare si ottengono le prestazioni migliori con l'impiego di un singolo strato di TiO₂, sia come spettro di fotocorrente che come caratteristica I-V (34).

Nei più recenti processi produttivi in larga scala, il film nanocristallino di TiO₂ viene invece ottimizzato depositando tre strati (fig. 3.11): il primo strato ha una struttura piuttosto compatta e aderisce al supporto di vetro, il secondo strato o nanoporous layer ha una maggiore dimensione dei pori, e il terzo strato, il meno compatto dei tre, è il layer di scattering della radiazione luminosa (35).

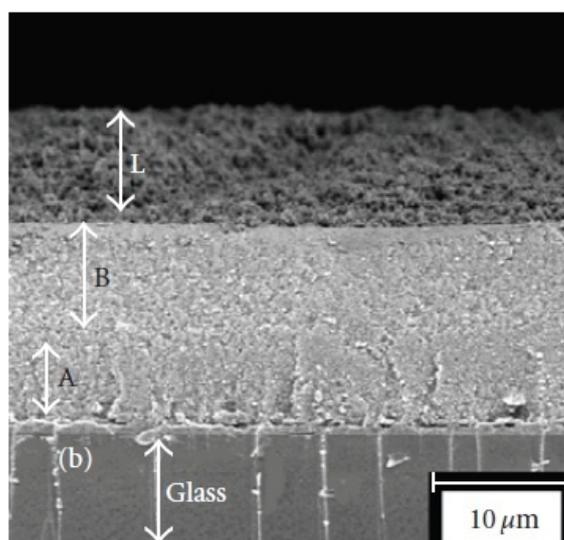


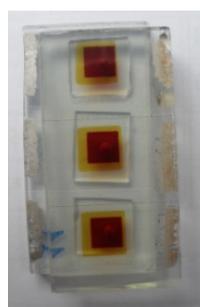
Fig. 3.11 : Visione al FE-SEM di una cross-section di un fotoelettrodo con TiO₂

Capitolo 4: Caratterizzazione elettrica delle celle solari

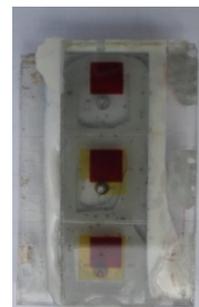
4.1 Descrizione delle celle solari DSSC analizzate

Le celle DSSC in esame sono state ideate e processate dal gruppo di ricerca OLAB presso il Dipartimento di Ingegneria Elettronica della “Università Tor Vergata” di Roma. Le celle processate sono ovviamente dei dispositivi sperimentali, e di conseguenza possono presentare tutti i limiti di accuratezza, precisione e di fabbricazione rispetto a un dispositivo di produzione industriale.

I dispositivi che sono stati forniti al gruppo di ricerca MOST, del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione di Padova, sono stati suddivisi in due set distinti di celle solari. I due set di celle solari si distinguono principalmente per i processi di sinterizzazione dei contatti metallici realizzati sopra l'ITO, al fine di poter contattare in modo più agevole gli elettrodi di anodo e catodo di ogni singola cella. Ogni vetrino dei due set include al suo interno tre diverse celle solari, ognuna di dimensione 5mmx5mm, ovvero ognuna avente un'area attiva di 0.25cm². Le celle sono incapsulate mediante l'impiego di un sigillante primario trasparente, e poi tutto il vetrino è stato contornato da un sigillante secondario. In entrambi i set di celle solari analizzati sono presenti dispositivi che presentano un sigillante secondario di colore trasparente o di colore bianco (fig. 4.1-4.2). Gli elettrodi sono stati realizzati tramite la deposizione di ossido di indio ITO su due vetri trasparenti che fungono da supporto. Il semiconduttore depositato sopra l'elettrodo di anodo è il biossido di titanio TiO₂ sul quale è ancorato un sensibilizzante a base di Rutenio, mentre l'elettrolita impiegato contiene la specie redox I₃⁻/I⁻ che rigenera il colorante e chiude il circuito.



a.



b.

Fig. 4.1: a. vetrino con incapsulante secondario trasparente, b. vetrino con incapsulante secondario bianco.

4.2 Strumentazione di misura

Simulatore solare

Il simulatore solare permette di effettuare misure e stress ottici accelerati, con una potenza ottica e uno spettro di radiazione circa uguale a quello solare.

Il simulatore solare prevede un alimentatore Newport (Xenon Arc Lamp Power Supply) modello 69911 (fig. 4.2), dedicato all'alimentazione di lampade allo xeno con potenze variabili tra 200 e 500W. Una volta impostata la tipologia di lampada da alimentare, il 69911 garantisce una precisa potenza di alimentazione, o un controllo in corrente della lampada. L'alimentatore è controllabile mediante pc tramite la porta seriale RS232. Nella fattispecie è stato effettuato il controllo dell'accensione e spegnimento della lampada tramite pc, per effettuare dei passi di stress ottico notturni o per step della durata di più giorni.

L'alloggiamento per la lampada (Arc Lamp Housing), sempre della Newport modello 66901, consente l'accensione della lampada, il suo raffreddamento e la condensazione ottica della radiazione luminosa prodotta. Questo modello consente l'utilizzo di lampada Hg, Xe e Hg(Xe) con potenza tra 50 e 500W. Il supporto per la lampada consente di ottimizzare, tramite delle regolazioni fini, la posizione della lampada rispetto al deflettore posteriore e il condensatore di luce. Allo stesso modo è possibile compensare le variazioni che ci sono tra tipi differenti di lampade. Mediante l'uso di uno shutter è anche possibile regolare il fascio in uscita.



Fig. 4.2: simulatore solare Newport.

La lampada utilizzata, è una lampada allo xeno della Newport modello 6258, che contiene xenon a 5-20bar, ed una lampada da 300W OF (ozone free). Grazie allo spettro di emissione molto simile a quello solare, questo tipo di lampada è utilizzato per le simulazioni solari, ed è considerata priva di ozono se non viene utilizzata per ottenere

lunghezze d'onda al di sotto dei 260nm (la radiazione ultravioletta a 242nm produce dell'ozono tossico). La lampada ha una vita indicativa pari a 900h di utilizzo.

Dall'alloggiamento per la lampada il fascio luminoso può essere convogliato in una fibra ottica mediante uno specifico adattatore, oppure può essere utilizzato uno specifico adattatore per effettuare gli stress ottici accelerati. L'adattatore in uso è il Beam Turning Mirror Holder modello 66245 della Newport (fig.4.3), che al suo interno ha uno specchio dicroico. L'adattatore permette di utilizzare quasi tutta la potenza della lampada, per effettuare stress ottici (con filtro AM 1.5) fino a 22sun, mentre mediante l'uso della fibra (sempre con filtro AM 1.5) non è possibile ottenere uno spot in uscita con potenza molto superiore a 1.5-1.7sun.

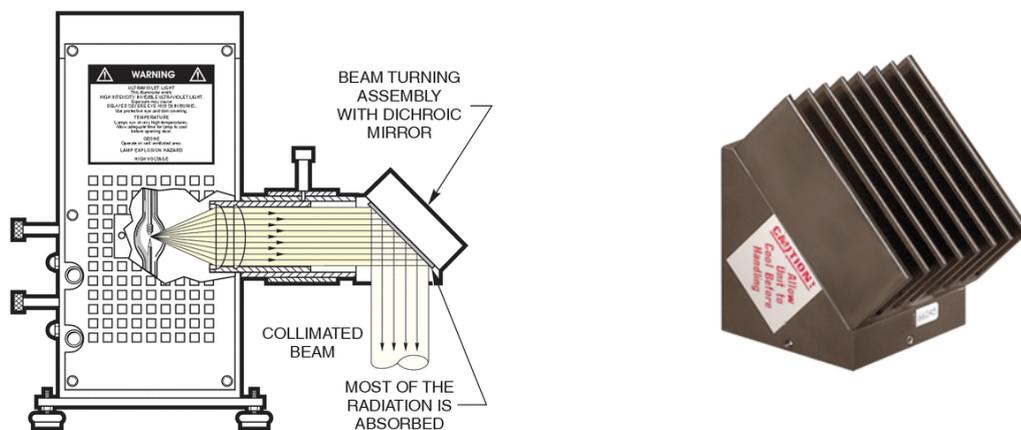


Fig. 4.3: simulatore solare Newport, con adattatore Beam Turning Mirror Holder.

Lo standard comunemente utilizzato per testare le caratteristiche e l'affidabilità è lo spettro ottenuto con Air Mass 1.5, in breve AM 1.5. Come detto nel par. 2.2, al variare dell'angolo di incidenza formato dalla radiazione solare con l'atmosfera terrestre si hanno diverse condizioni di AM; nel caso della AM 1.5 l'angolo di incidenza $\phi=42^\circ$, e corrisponde ad una densità di potenza incidente pari a $1000\text{W}/\text{m}^2$ a una temperatura di 25°C . Poiché il simulatore solare emette uno spettro molto simile a quello emesso dal sole, per riprodurre il più fedelmente possibile le condizioni operative reali (e condizioni standard di test per dispositivi fotovoltaici), il simulatore solare prevede la possibilità di alloggiare un filtro AM 1.5 all'uscita dello shutter (fig. 4.4), prima dell'ingresso in fibra o nell'adattatore per stress ottici accelerati.

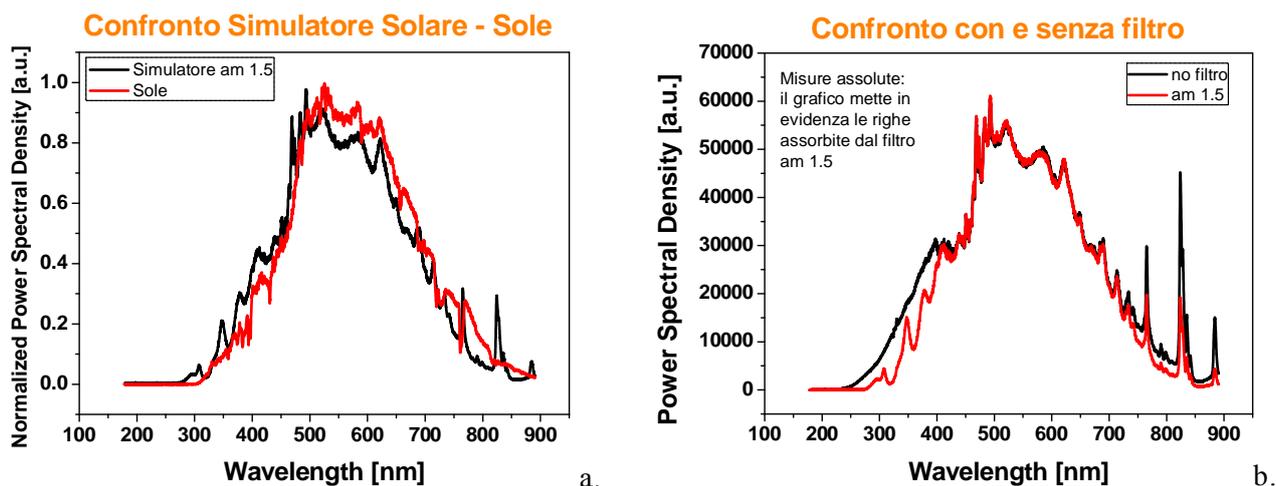


Fig. 4.4: a) confronto tra lo spettro del sole e lo spettro ottenuto in uscita della fibra ottica con il simulatore solare e il filtro AM 1.5 inserito; b) confronto dello spettro ottenuto in uscita della fibra ottica con e senza il filtro AM 1.5.

Optical Meter e termopila

Il laboratorio MOST è dotato di un optical power meter 1918-C della Newport e di annessa termopila. Lo strumento è in grado di misurare l'intensità di sorgenti luminose continue o pulsate. Nello specifico dell'attività di ricerca svolta dal laboratorio viene utilizzato per calibrare il fascio luminoso in uscita dalla fibra ottica (ad 1sun per effettuare le misure di caratterizzazione) e in uscita dall'adattatore per gli stress ottici (potenze variabili tra 4 e 22sun).

Agilent B1500A

Lo strumento destinato ad effettuare tutte le misure di caratterizzazione elettrica è il B100A della Agilent (B1500A Semiconductor Device Analyzer) che implementa il software di misura EasyExpert. Il B1500A è un strumento con dieci slot disponibili per delle SMU (source monitor unit), e permette di eseguire misure corrente-tensione I-V, capacità-tensione C-V, generazione di impulse, I-V veloci, e misure nel dominio del tempo.

Schlumberger

Lo strumento dedicato alle analisi dell'impedenza dei dispositivi è il Solartron 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer. Il 1260A permette di effettuare delle misure in frequenza con un range che va da 10 μ Hz a 32MHz, con una risoluzione pari a 0.015ppm, e una precisione di misura dello 0.1%.

4.3 Misure di caratterizzazione delle celle solari

Le misure di caratterizzazione elettrica effettuate sono le misure di tensione di circuito aperto V_{oc} , di corrente di corto circuito J_{sc} , la misura di I-Vsweep, e la misura di impedenza EIS, e sono sempre state eseguite in questo ordine specifico.

Le misure di V_{oc} , J_{sc} e I-Vsweep sono effettuate con il B1500A della Agilent; lo strumento al termine della misura restituisce i risultati nella forma di un file di testo che contiene nel caso della V_{oc} e J_{sc} i valori di tensione o corrente in funzione del tempo, e nel caso della I-V i valori della tensione applicata e del rispettivo valore di corrente. La misura di I-V è stata eseguita con un sweep della tensione partendo dalla misura di tensione di circuito aperto, precedentemente misurata con un eventuale approssimazione per eccesso, fino a zero; la misura parte da V_{oc} per evitare che con tensioni superiori la cella lavori in “diretta”, non più generando potenza ma assorbendo potenza elettrica.

L'analisi dell'impedenza avviene con la misura di EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), che per l'appunto viene in genere impiegata per valutare processi di carattere elettronico e ionico all'interno delle celle DSSC. In letteratura è possibile trovare un modello che permette di leggere la risposta in frequenza di un dispositivo. Nel caso specifico delle celle fotoelettrochimiche l'interpretazione della caratteristica di EIS si può suddividere in tre parti, alte, medie e basse frequenze. La parte della caratteristica di EIS che corrisponde alla risposta alle alte frequenze è strettamente legata al trasferimento di carica dal controlettrodo all'elettrolita; la parte di curva che corrisponde alla risposta alle frequenze intermedie è connessa al trasferimento di carica all'interfaccia tra TiO_2 ed elettrolita e al trasporto degli elettroni nel film di TiO_2 ; l'ultima porzione di curva legata alle basse frequenze corrisponde invece ai fenomeni di diffusione della carica nell'elettrolita (36).

La misura di EIS viene effettuata con lo Schlumberger della Solartron che è pilotato via GPIB da un programma LabView; come nel caso del B1500A, il programma restituisce i risultati della misura in un file di testo che contiene la parte reale e la parte immaginaria dell'impedenza al variare della frequenza, e il modello di misura di impedenza implementato è quello del bipolo serie $R+jX$. Le misure di impedenza EIS sono misure differenziali a quattro cavi e ciò permette di avere un maggior grado di accuratezza nella misura; vengono inoltre effettuate le misure sia in accoppiamento DC che AC ottenendo una precisione migliore sia a frequenze basse che a frequenze elevate. Da un punto di vista grafico sono state plottate le misure coniugate, ovvero $R-jX$, e le curve relative alle misure con accoppiamento DC e AC sono state raccordate tra loro in modo grafico per

ottenere un'unica curva che potesse garantire una buona precisione in alta e in bassa frequenza (fig. 4.5).

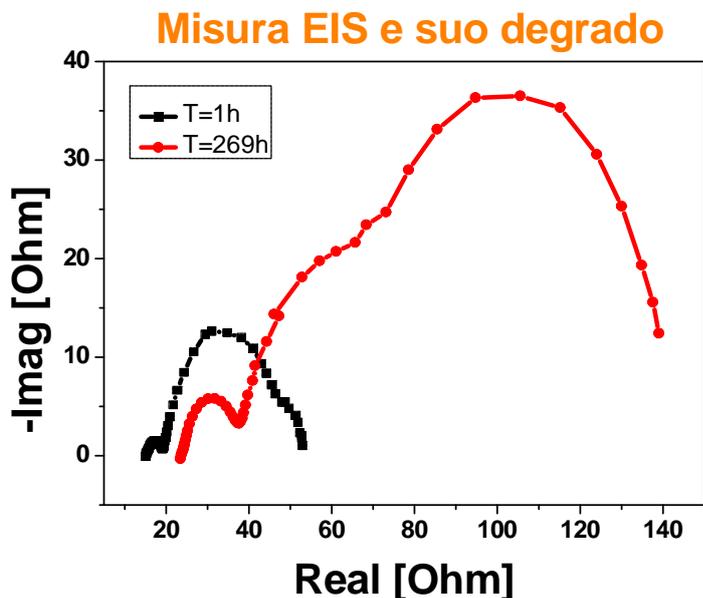


Fig. 4.5 : la figura evidenzia la misura di impedenza effettuata su una cella DSSC (15A1set); la curva nera evidenzia l'andamento dell'impedenza della cella fresh con le tre caratteristiche gobbe, mentre la curva rossa è la curva di impedenza della cella dopo 269h di stress ottico. Si nota l'aumento evidente sia la parte reattiva che la parte resistiva dell'impedenza.

Dalle misure di EIS è stato possibile ricavare le misure di capacità in funzione della frequenza C_f . Mediante l'uso di un programma MatLab è possibile convertire le misure della parte immaginaria dell'EIS nelle misure di capacità, mediante la conversione da bipolo tipo serie $R+jX$ a bipolo tipo parallelo $R_p//C_p$.

La procedura operativa che è stata stabilita e affinata, unitamente al perfezionamento di un setup di misura efficiente, ha permesso di ottenere una buona ripetibilità e affidabilità delle misure di caratterizzazione. Le misure vengono effettuate sempre nello stesso ordine per minimizzare possibili variabilità dei risultati, e l'ordine come detto prevede la misura di V_{oc} , J_{sc} e $I-V$ sweep, seguita dalla misura di EIS. Allo scopo di preservare le misure dall'influenza di fattori terzi, inoltre, tutta la strumentazione viene di norma accesa almeno 30' prima della prima misura. Questo tempo è necessario agli strumenti per calibrarsi perfettamente, e ridurre al minimo l'errore. In particolare il simulatore solare necessita del tempo necessario affinché la lampada possa raggiungere la corretta temperatura operativa, per ottenerne la massima resa; allo stesso modo l'*optical meter* necessita di una mezz'ora per poter tarare la termopila.

4.3.1 Caratterizzazione elettrica

Le misure di caratterizzazione elettrica sono state svolte tutte con le celle solari sottoposte a illuminazione tramite fibra ottica. Il simulatore monta il filtro AM 1.5 per garantire lo standard di misura, e lo spot in uscita dalla fibra viene tarato in modo tale che all'altezza della zona attiva della cella vi sia una potenza ottica pari a 1sun. Prima di effettuare la misura di V_{oc} la cella viene sottoposta a una pre-esposizione ad 1sun della durata di 5'. Inizialmente la procedura prevedeva che la durata di questa esposizione fosse di 10', ma delle misure di V_{oc} e J_{sc} prolungate hanno evidenziato come alla soglia dei 5' le misure fossero già stabili e ripetibili (fig. 4.6).

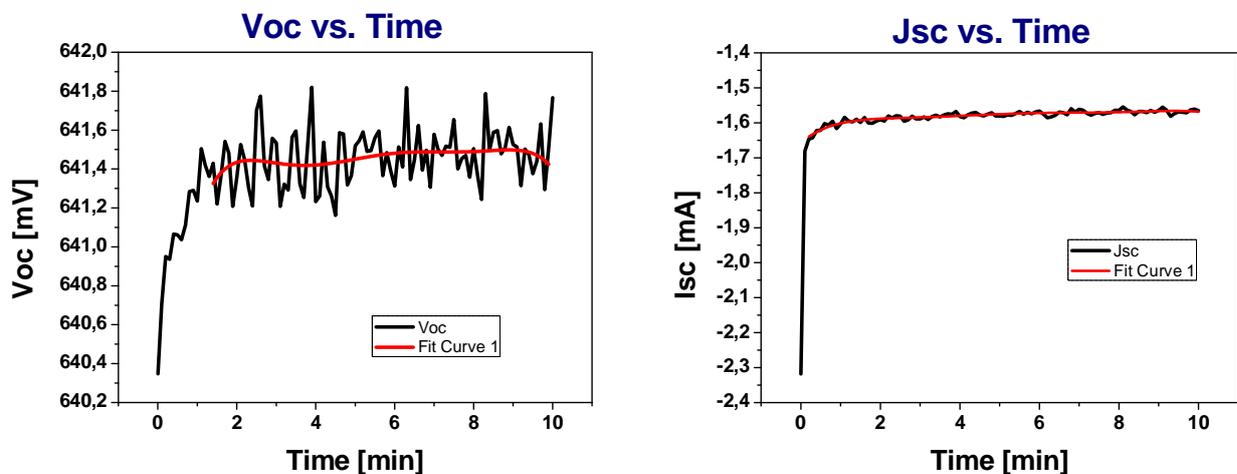
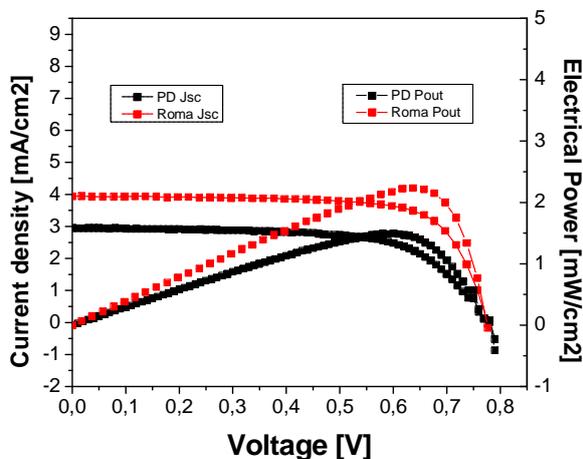


Fig. 4.6 : Misure di V_{oc} e J_{sc} prolungate, durata 10'.

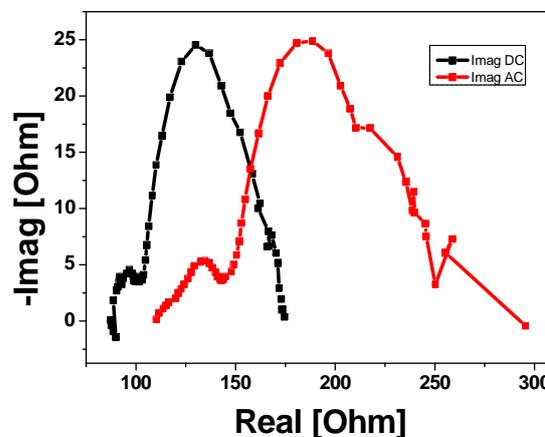
La caratterizzazione elettrica iniziale è stata svolta su 60 celle solari divise in 20 vetrini diversi, undici dei quali appartengono al Iset di celle e nove al IIset. Nello specifico, del Iset quattro vetrini su undici sono racchiusi da un incapsulante secondario bianco, mentre i restanti utilizzano un incapsulante secondario trasparente. Tutte le misure di caratterizzazione iniziale sono state effettuate con un setup di misura che si è rivelato non particolarmente stabile ed affidabile, il che ha comportato delle misure con valori di densità di corrente ed efficienza al di sotto delle aspettative; questo è reso ancor più evidente dalle misure di EIS, vero indice di qualità delle misure per ciò che concerne possibili problemi di contatto, e dal confronto delle caratteristiche I-V con quelle effettuate all'Università Tor Vergata di Roma.

Quelle che seguono sono alcune delle misure di caratterizzazione delle celle con incapsulante secondario *bianco* del Iset di celle.

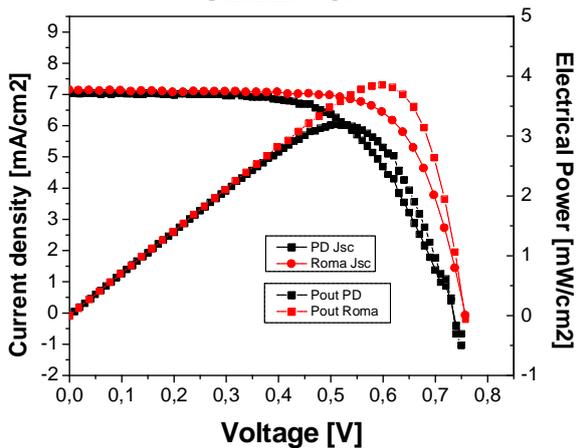
CELLA 6A



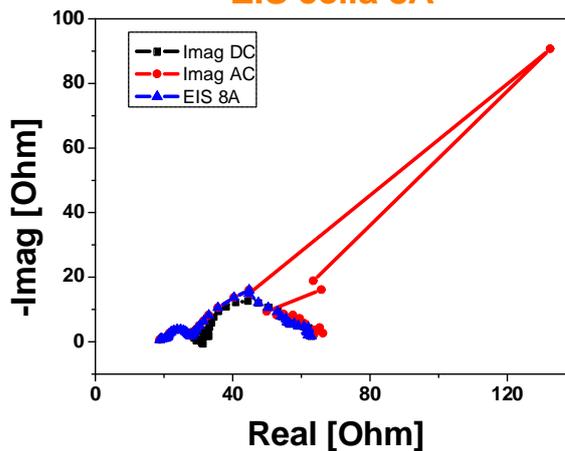
EIS cella 6A



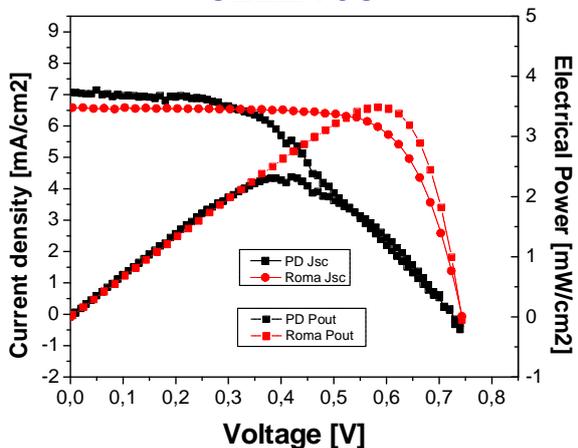
CELLA 8A



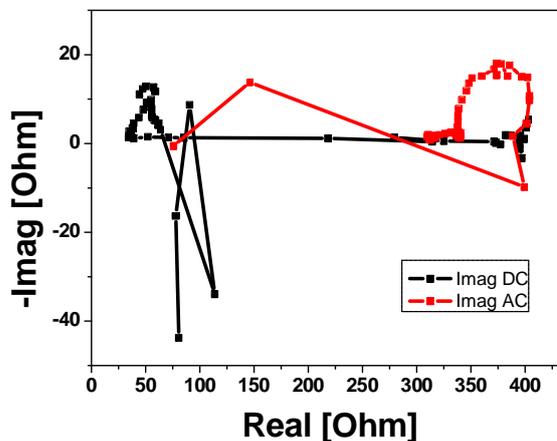
EIS cella 8A

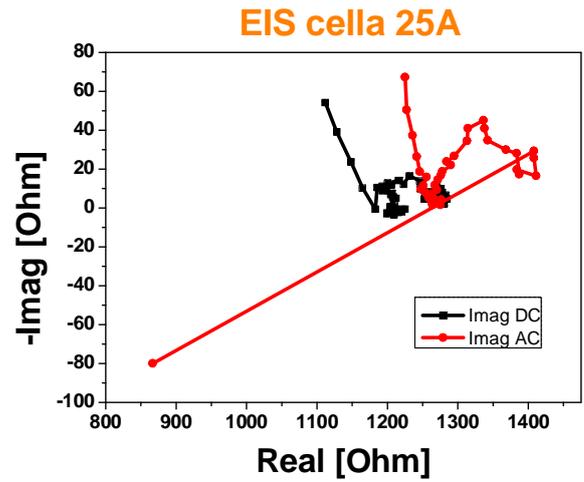
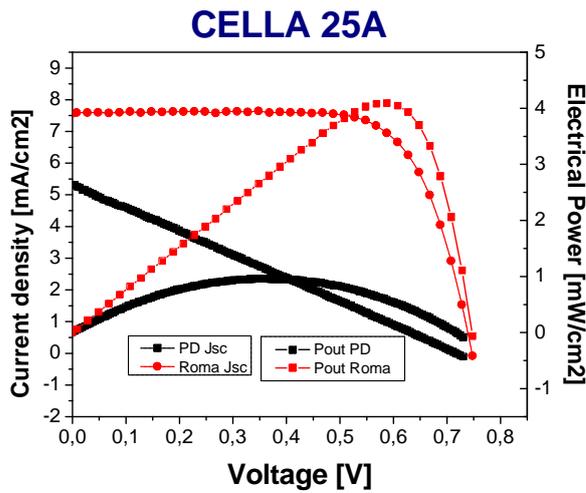


CELLA 8C

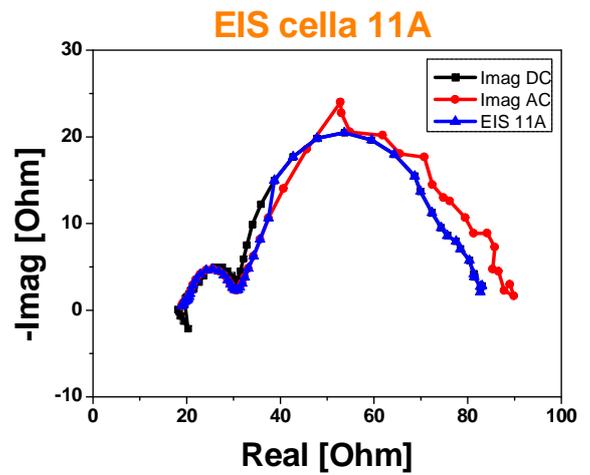
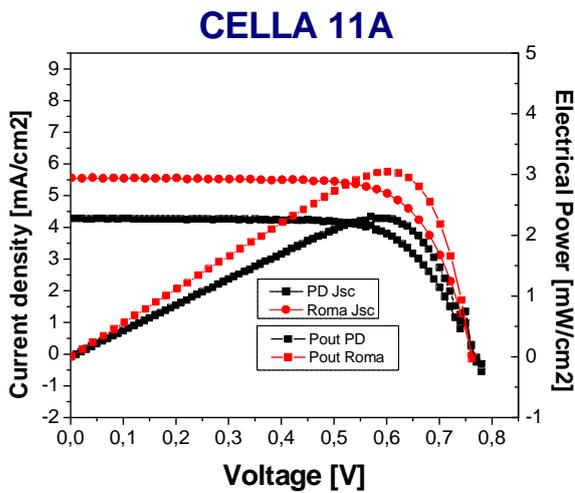


EIS cella 8C

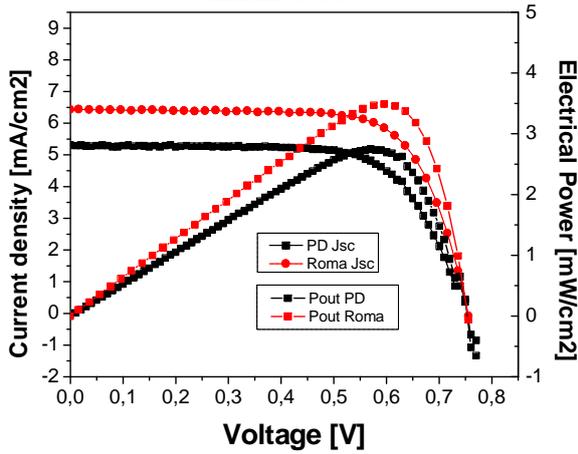




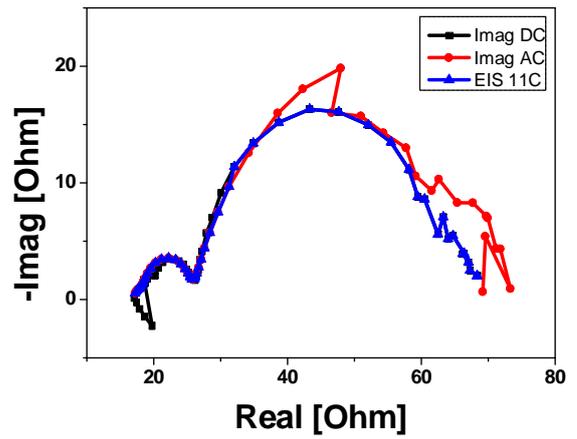
Quelle che seguono sono alcune delle misure di caratterizzazione delle celle con incapsulante secondario *trasparente* del Iset di celle.



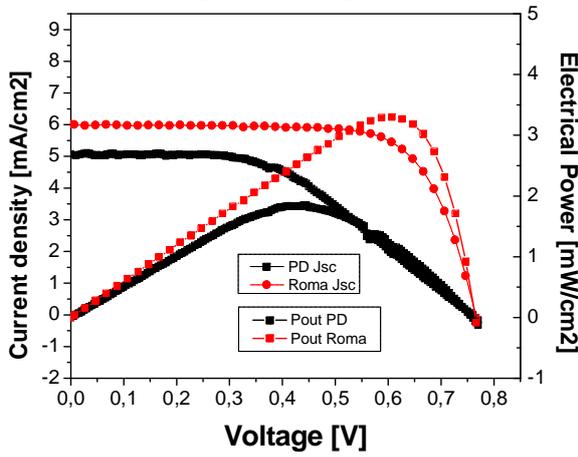
CELLA 11C



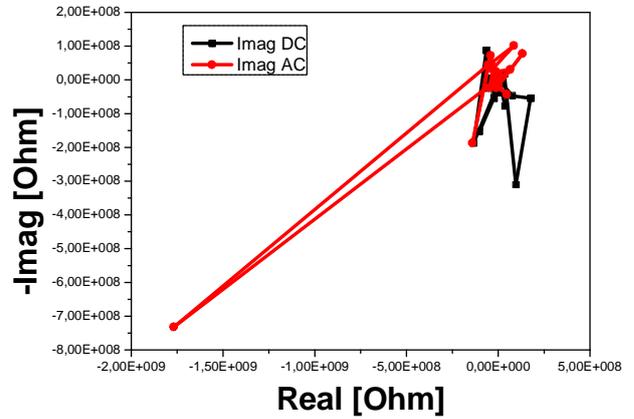
EIS cella 11C



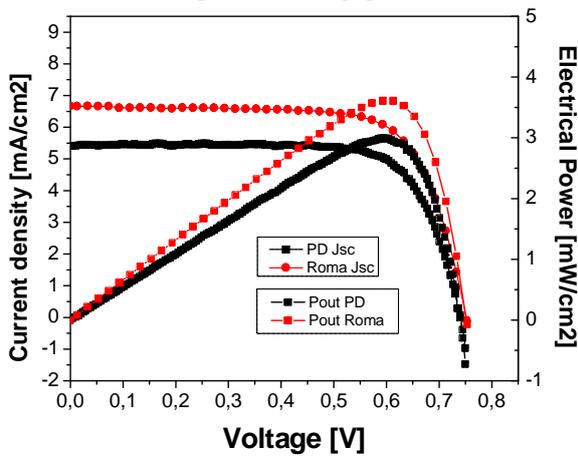
CELLA 15A



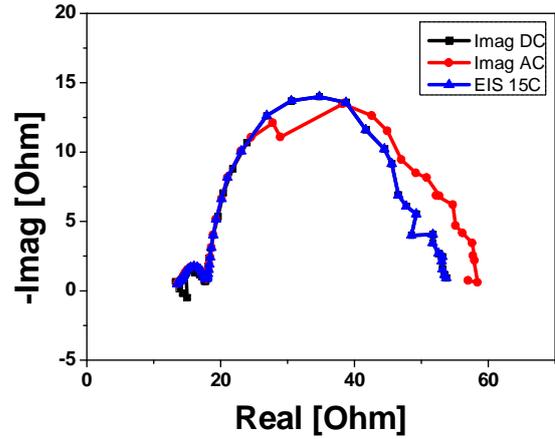
EIS cella 15A

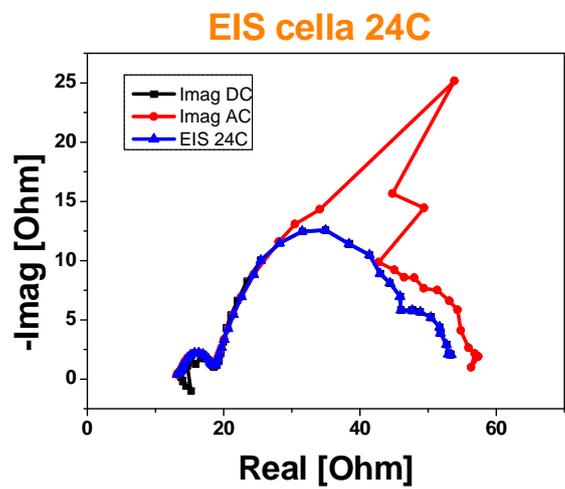
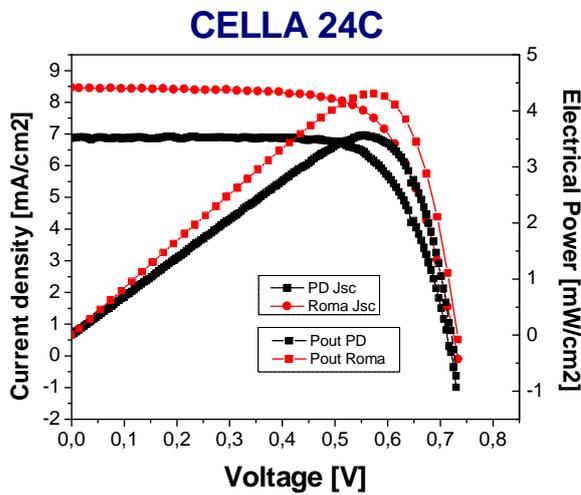
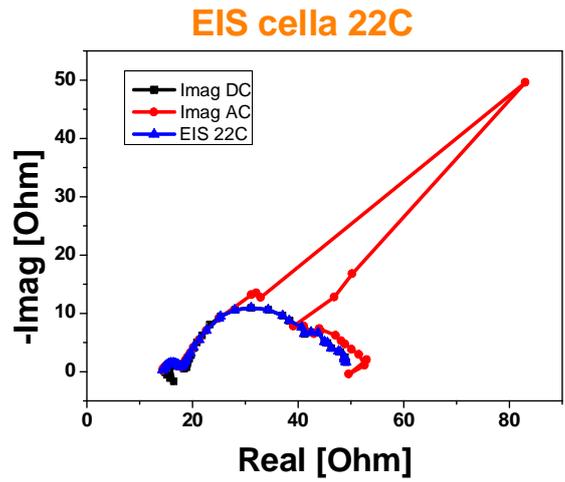
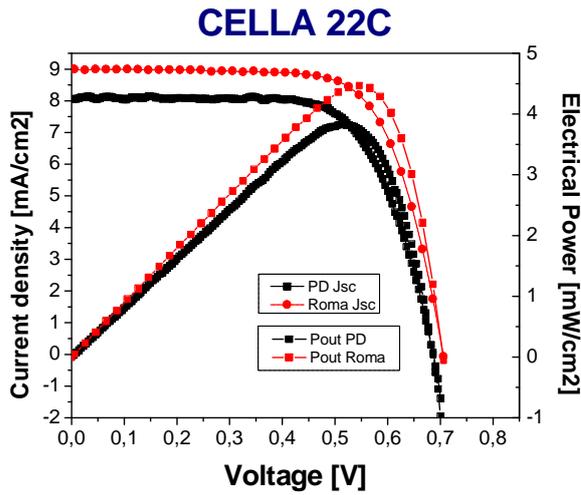


CELLA 15C

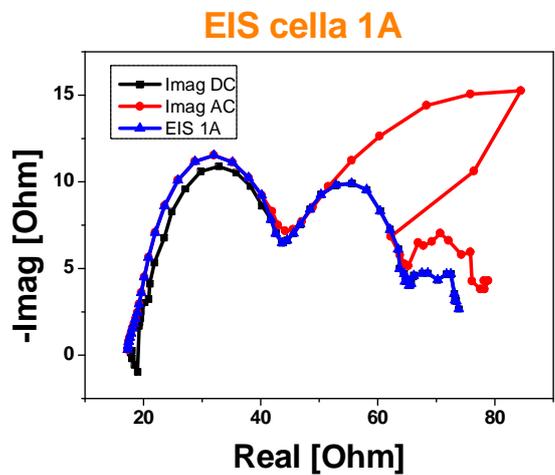
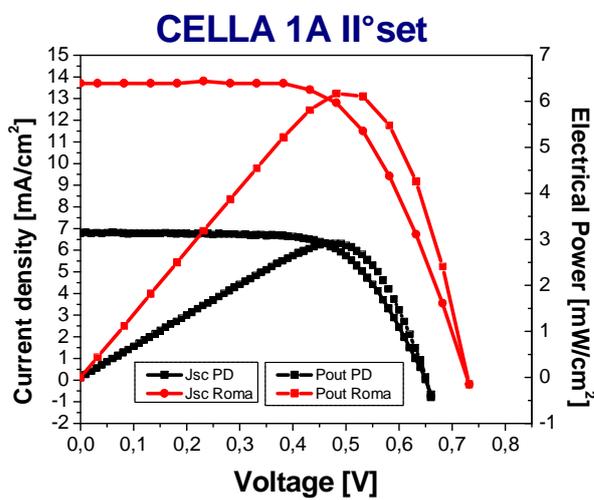


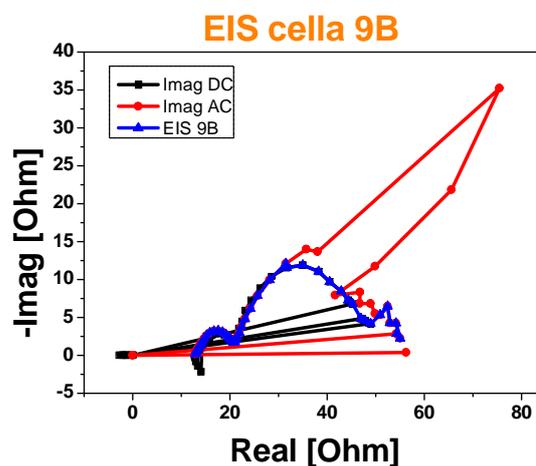
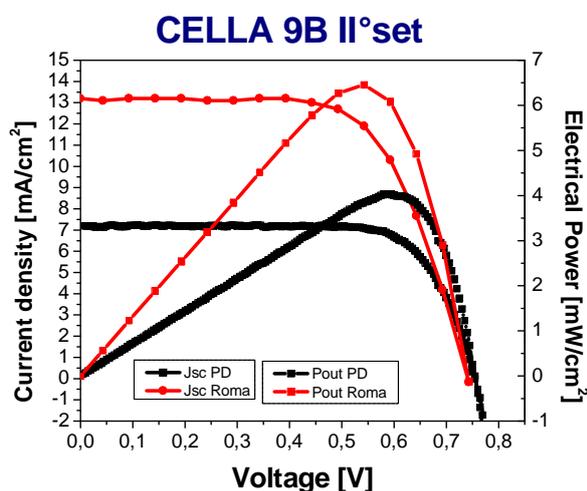
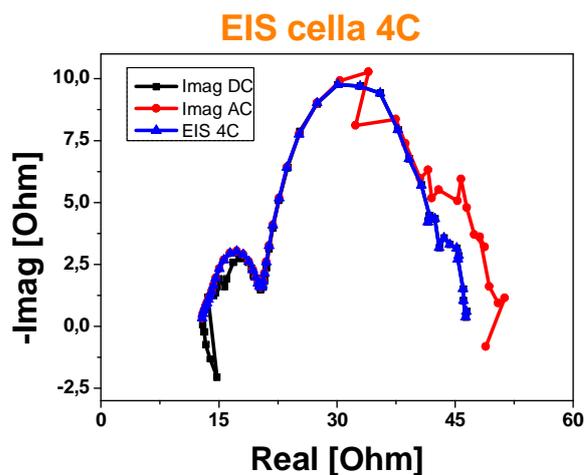
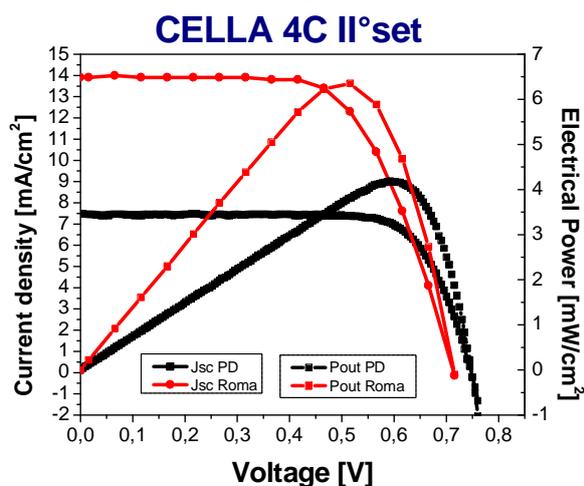
EIS cella 15C





Quelle che seguono sono alcune delle misure di caratterizzazione del II° set di celle.





Dalle misure preliminari J-V e di P_{out}/V si può notare come mediamente le caratteristiche ottenute a Padova siano almeno del 20% inferiori rispetto alle corrispettive misure effettuate a Roma, e questo indipendentemente dal set di celle scelto e dal sigillante secondario utilizzato. Le caratteristiche di EIS riportate evidenziano altresì l'instabilità del setup di misura utilizzato; il fatto che in molti casi una o entrambe le misure DC e AC presentino delle irregolarità (ad esempio celle 11A e 24C del Iset, 1A e 9B del IIset) o dei contributi resistivi aggiuntivi (ad esempio celle 6A e 8C e 25A del Iset), sommato alle considerazioni fatte pocanzi sulle caratteristiche J-V, porta a supporre che il setup di misura introduca della instabilità nelle misure a causa di un contattato non ideale con gli elettrodi delle celle.

4.3.2 Setup di misura: problematiche e soluzioni

Il primo setup di misura (che nei grafici di confronto nel par 4.3.3 sarà indicato come Isetup) è stato ideato come un supporto per il vetrino contenente le celle solari che permettesse di raggiungere tre scopi principali:

- far sì che la zona attiva della cella si trovi all'altezza del sensore della termopila utilizzata per settare lo spot in uscita dal simulatore solare (misure di caratterizzazione elettrica sono effettuate a 1sun, vedi par. 4.3-4.3.1);
- illuminare una sola cella alla volta mascherando dalla luce le rimanenti; per far ciò il vetrino deve essere saldamente bloccato al supporto per evitare che possa muoversi durante la misura;
- far sì che le celle siano facilmente contattabili mediante dei cavi di connessione, che nel caso del Isetup impiegato sono dei cavi cocodrillo-bnc.

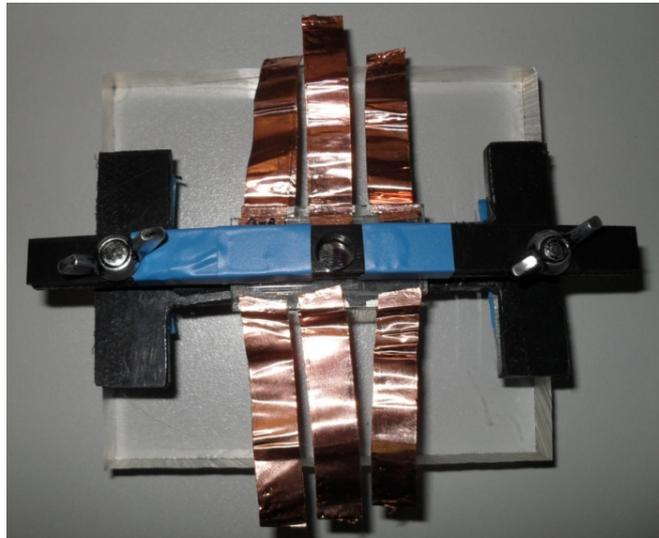


Fig. 4.7 :Isetup di misura.

Il supporto della cella è composto da due pezzi di plastica nera che racchiudono tra loro la cella stessa per pressione, e sono sagomati in modo tale da permettere agli elettrodi dei dispositivi di sporgere. Il pezzo superiore è provvisto di un foro che permette di illuminare una sola cella alla volta, mascherando le rimanenti. Per avere un effetto di mascheramento di maggior efficacia è stata applicata della gommina morbida nella parte inferiore della mascherina, ovvero dove questa viene a contatto con il vetrino delle celle. Per far sì che la zona attiva della cella si trovi all'altezza corretta rispetto al sensore della termopila, il supporto della cella è stato alloggiato su uno spessore di pvc (fig. 4.7).

Da subito, il contatto agli elettrodi non è stato effettuato pinzando direttamente con i cocodrilli sulla metallizzazione di anodo/catodo, per evitare di graffiare o asportare la

metallizzazione stessa. La soluzione inizialmente adottata è stata quella di utilizzare delle striscioline di nastro adesivo conduttivo di rame, che fossero da un lato attaccate all'elettrodo di anodo/catodo, e dall'altro permettessero di fare contatto con i coccodrilli. L'impiego di una sola strisciolina di nastro per ogni contatto (fig. 4.8a) si è reso però immediatamente inefficace; la sola presenza dei cavi coccodrillo-bnc e l'effetto di riscaldamento del vetrino legato all'esposizione alla luce, rendeva il contatto adesivo estremamente labile, e a volte inesistente. Per ciò la soluzione adottata è stata quella di provvedere a contrapporre due striscioline di nastro di rame per ogni contatto al fine di garantire una maggior durata della presa dell'adesivo sulla metallizzazione (fig. 4.8b).

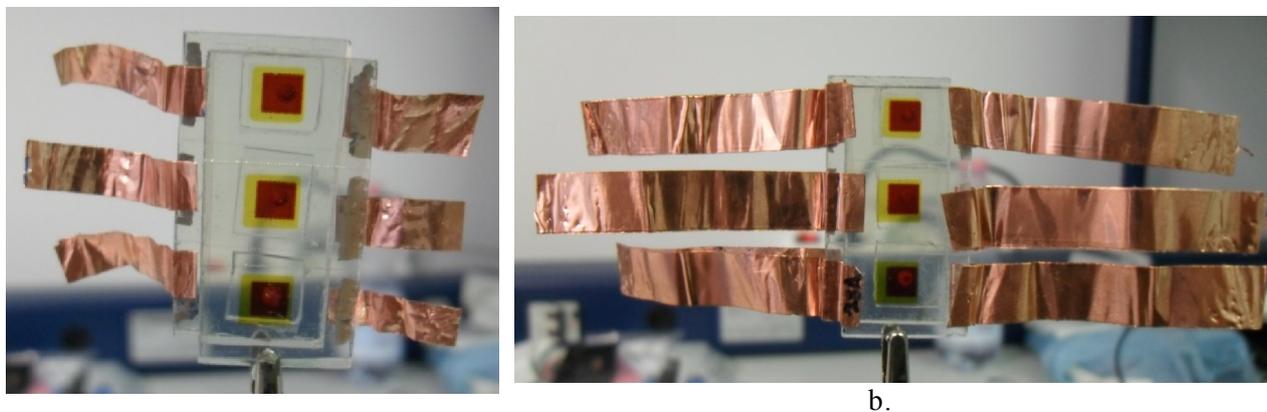


Fig. 4.8 : contatto mediante nastro adesivo conduttivo di rame; a) contatto mediante una sola striscia di rame, b) contatto con due strisce di rame contrapposte per conferire maggiore stabilità.

Questo tipo di realizzazione del contatto ha portato comunque ad avere una alternanza di misure di EIS buone e meno buone, e in generale ad avere delle misure di J-V e P_{out} -V non soddisfacenti per il confronto con le misure effettuate a Roma (par.4.3.1); un esempio è riportato in figura 4.9.

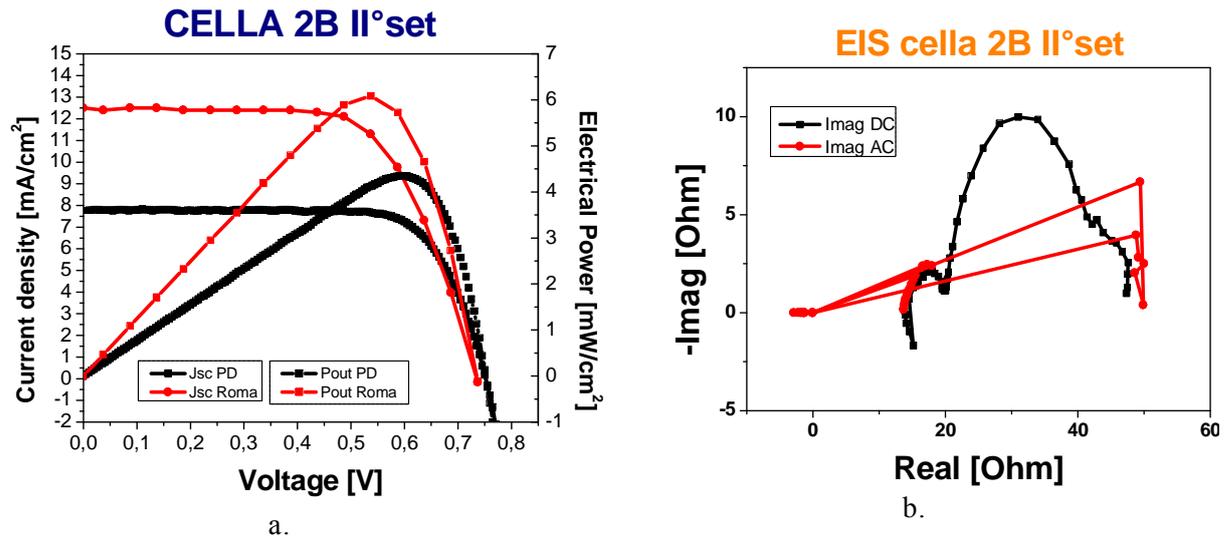


Fig. 4.9 : cella 2B del IIset; a) caratteristiche J-V e P_{out} -V, si nota come le curve ottenute con illsetup siano decisamente inferiori a quelle ottenute a Roma, b) la misura di EIS con accoppiamento AC denuncia alcune problematiche di contatto con l'elettrodo.

Un ulteriore step evolutivo ha portato a pinzare con i coccodrilli direttamente il nastro di rame sul pad dell'elettrodo della singola cella. Ciò ha consentito di ottenere una maggiore pressione di contatto tra il nastro e la metallizzazione (fig.4.10).

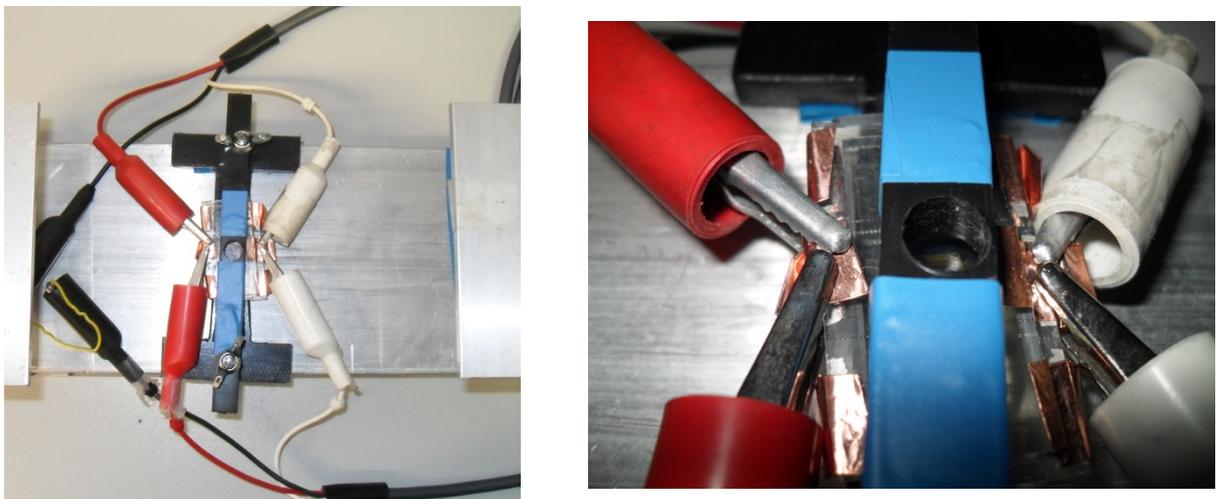


Fig. 4.10 : setup di misure con pressione diretta del coccodrillo sul pad dell'elettrodo della cella.

Questi accorgimenti, che avevano come scopo l'ottenimento di una qualità migliore del contatto sull'elettrodo, si sono rivelati però inefficaci. Il collante in gocce del nastro di rame con l'aumentare della temperatura nel corso delle prove di misura e di stress, ha avuto la tendenza a sciogliersi e a degradare in modo rilevante la qualità del contatto (fig. 4.11).

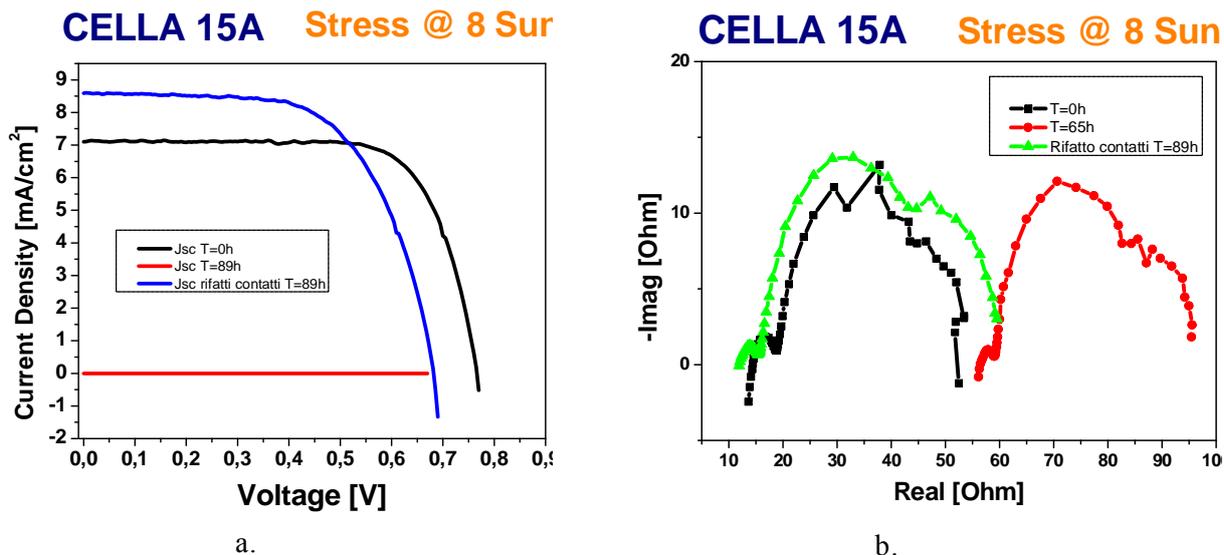
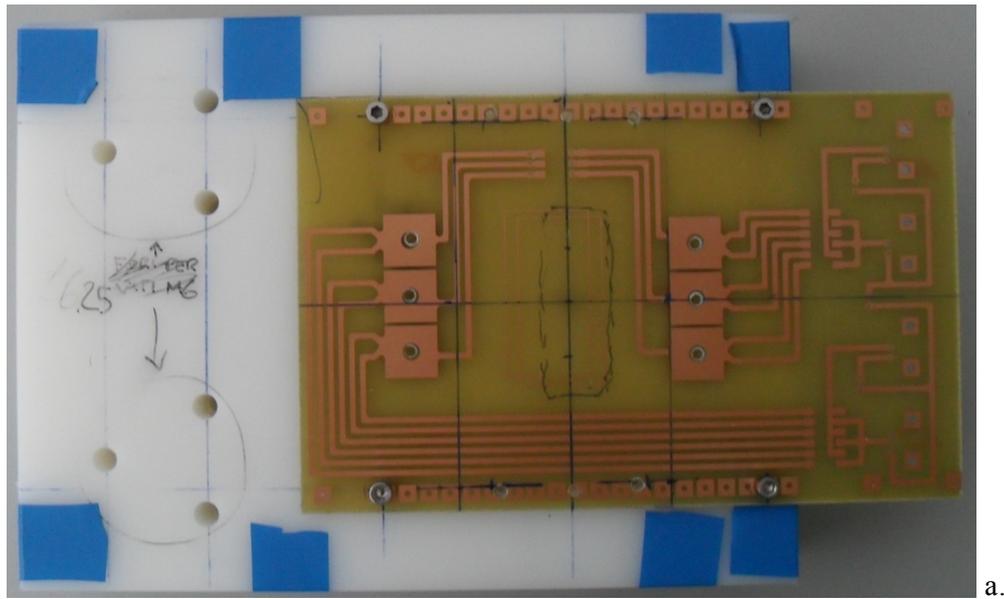


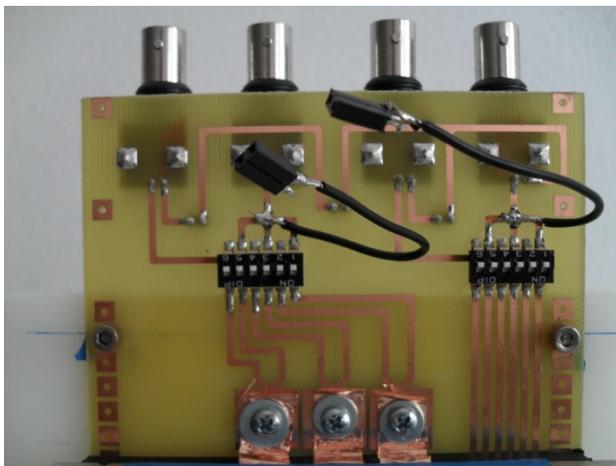
Fig. 4.11 : degrado dei contatti a causa dell'adesivo del nastro di rame nel corso di uno stress ottico accelerato alla potenza di 8sun sulla cella 15A del Iset di celle; a) degrado delle caratteristiche J-V con il crescere delle ore di stress da attribuirsi al riscaldamento della cella, b) degrado della caratteristica EIS già a T=65h di stress, si nota un netto miglioramento della caratteristica dopo il rifacimento dei contatti.

Allo scopo di minimizzare tutte queste problematiche legate alla bontà dei contatti, e allo scopo di ridurre la maggior parte degli errori sistematici di misura, tra cui la calibrazione con la termopila, e l'allineamento della cella sotto il fascio luminoso, è stato ideato e realizzato un tipo di setup di misura completamente differente. Il nuovo setup di misura (che nel par. 4.3.3 sarà individuato come Isetup pcb) si compone di più parti, di seguito elencate:

- *pcb*: il circuito stampato prevede una connessione "a quattro cavi" che si dirama già dalle piazzole predisposte per contattare i pad delle celle; i segnali desiderati vengono connessi a quattro connettori bnc mediante l'uso di due switch smd, uno per i contatti di anodo e uno per i contatti di catodo, con sei selettori ciascuno. E' stata prevista la possibilità di inserimento di un carico da connettere ad una cella, per effettuare uno stress ottico con carico connesso (fig.4.12);



a.



b.



c.

Fig. 4.12 : a) dettaglio del pcb con i sei pad per la connessione dei contatti di anodo e catodo, da cui si diramano due piste per contatto per avere una misura a quattro cavi più efficace; b) particolare frontale dei due switch smd che connettono ai connettori bnc i segnali di anodo e catodo; c) particolare posteriore dei connettori bnc.

- *supporto per il vetrino*: il vetrino contenente le tre celle solari fotoelettrochimiche è ancorato al pcb mediante tre supporti creati ad hoc. Il supporto inferiore (fig. 4.13a), in plastica nera, è realizzato come pezzo unico per ogni vetrino, poiché è quello che permette di ottenere il corretto allineamento con la posizione della termopila. I due supporti superiori sono realizzati in alluminio (fig. 4.13b), ricoperto di nastro isolante per alte temperature.

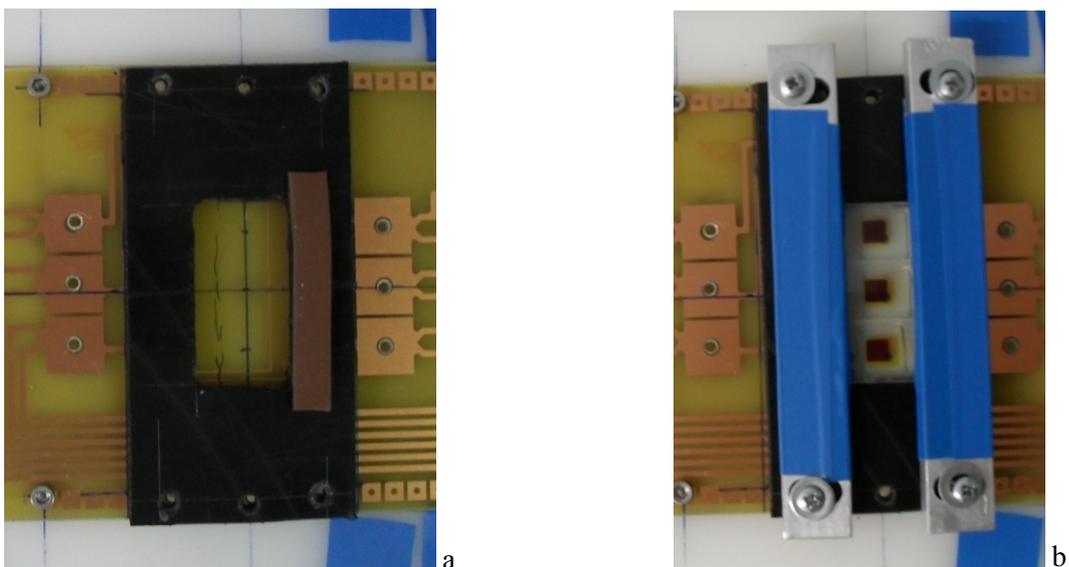


Fig. 4.13 : a) supporto inferiore per il vetrino, consente il corretto allineamento della zona attiva delle celle con il centro dello spot; b) i due supporti superiori in alluminio che racchiudono il vetrino.

- *contatti per pressione*: i contatti sulle metallizzazioni di anodo/ catodo delle celle avviene per pressione sul nastro di rame. A differenza dai primi setup, il nastro non viene attaccato sul pad della cella dal lato con la colla, bensì dal lato che presenta il rame pulito.

Al supporto inferiore del vetrino è stata aggiunta della gommina allo scopo di aumentare la pressione sulla zona di contatto tra il nastro e il catodo delle celle; allo stesso modo il supporto superiore che va a premere sull'anodo, è stato adeguatamente sagomato ed è stata aggiunta della gommina sempre per aumentare la pressione sul contatto. La scelta di realizzare i supporti superiori in alluminio anziché in plastica, come quello inferiore, è stata fatta appunto per garantire una maggiore efficienza del contatto (fig. 4.14a-b-c).

Il nastro di rame è dunque fissato per pura pressione sul vetrino contattando anodo e catodo; il nastro è poi fissato con una vite con rondella all'apposito pad predisposto sul pcb. Si è ottenuta così la minimizzazione degli errori di misura dovuti al degrado dei contatti.

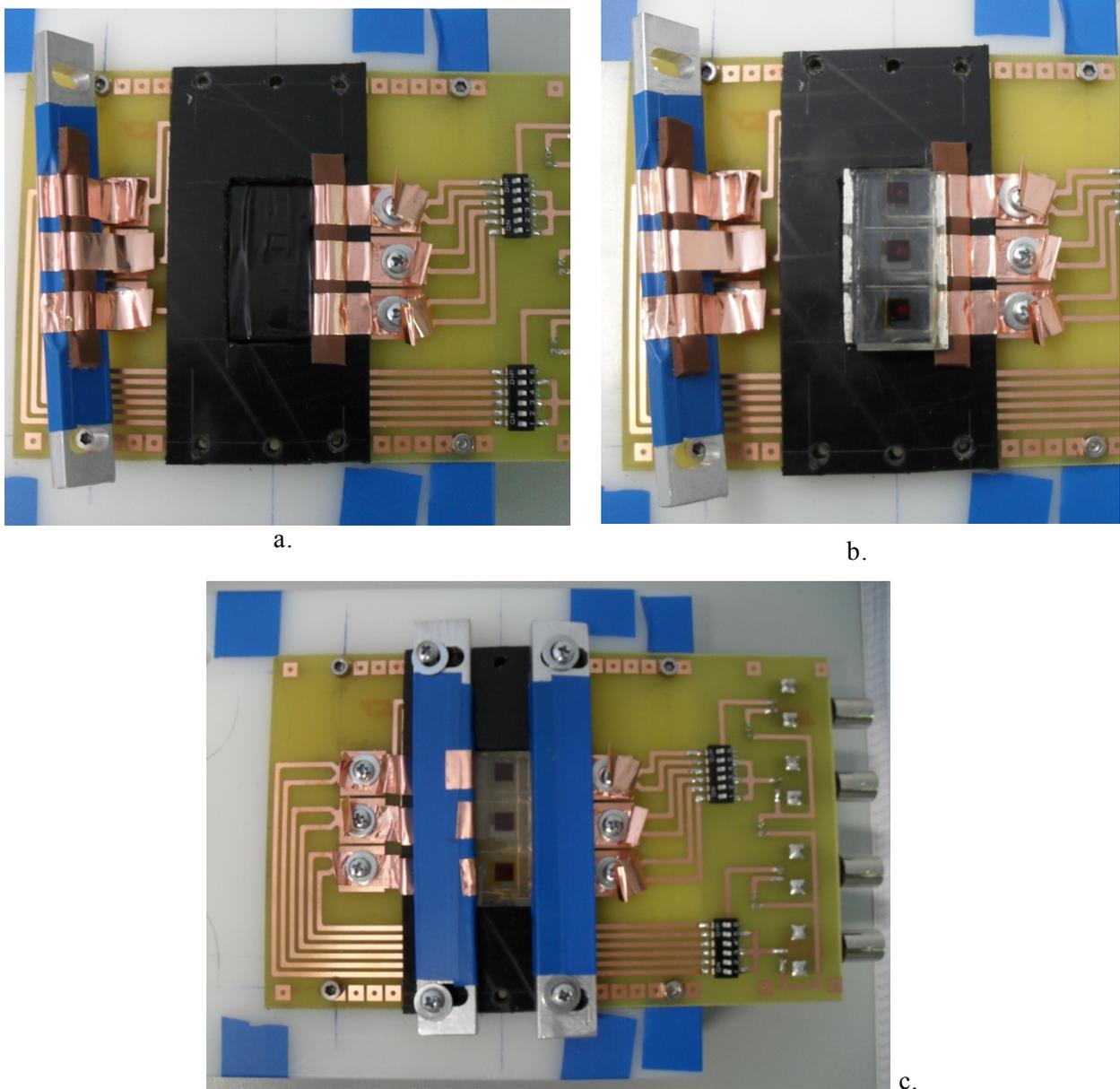


Fig. 4.14: a) supporto inferiore per l'alloggiamento del vetrino con i contatti di catodo e anodo già predisposti; b) vetrino sistemato nel supporto e allineato; c) chiusura dei contatti per pressione su anodo e catodo delle celle, e fissaggio con vite con robbella del nastro di rame sui pad del pcb.

- *mascherina per l'illuminazione delle celle*: per evitare che le celle adiacenti a quella illuminata siano indirettamente irraggiate, è stata realizzata una mascherina protettiva in plastica con tre fori in corrispondenza delle zone attive delle tre celle (fig. 2.15a). In alcuni casi, soprattutto nel caso di stress ad elevato numero di sun, la mascherina di plastica non è risultata adatta, e perciò le celle sono state mascherate con un pezzo di nastro di rame adeguatamente sagomato (fig. 2.15b).

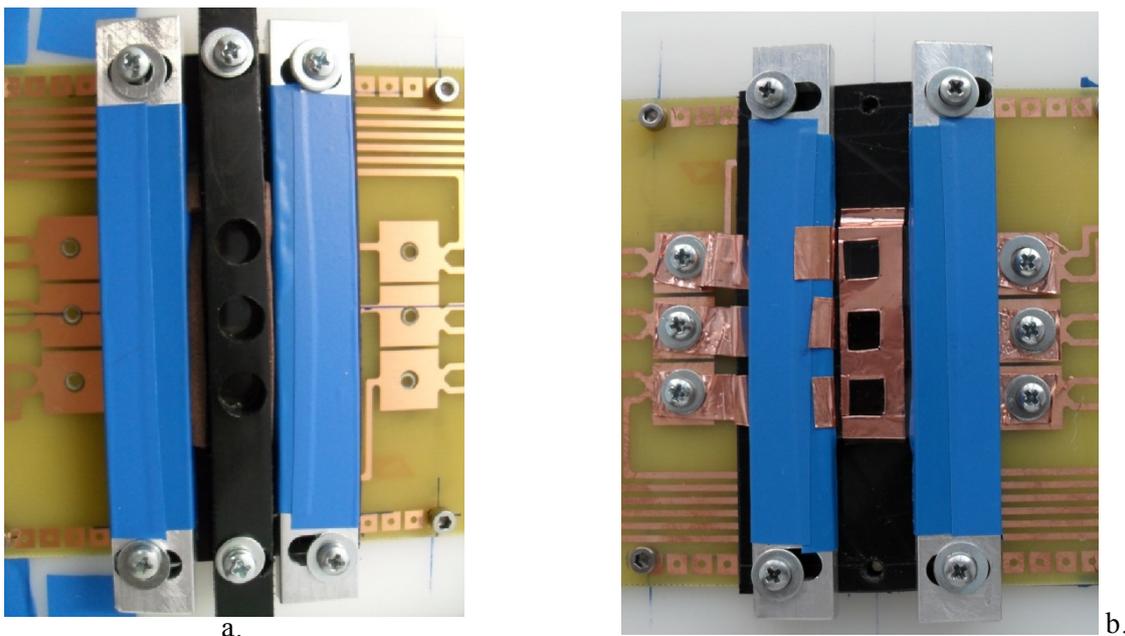
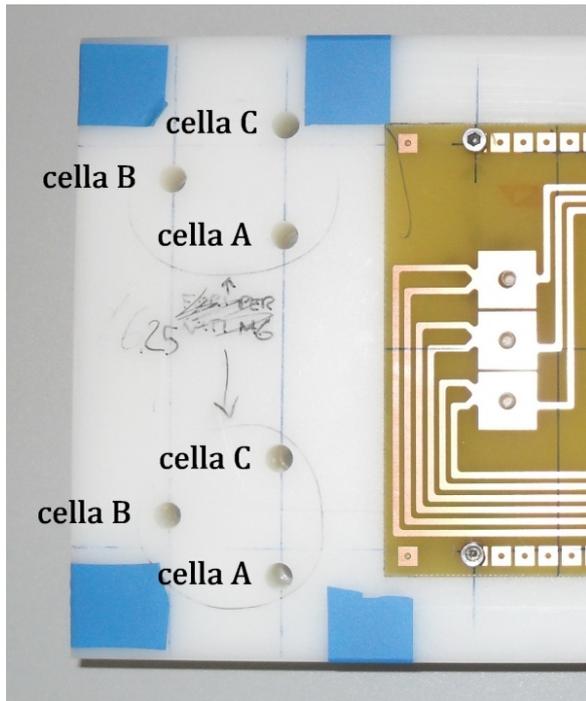


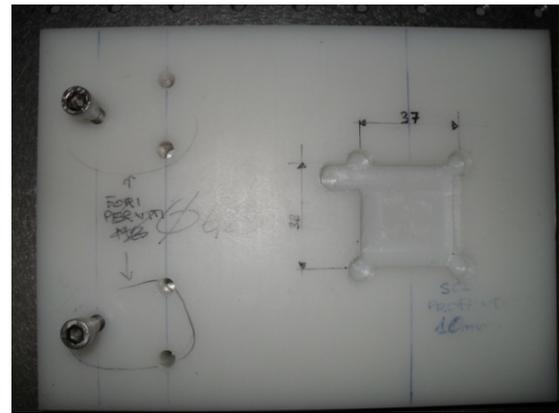
Fig. 2.15 : a) mascherina in plastica nero; b) mascherina con nastro di rame.

- *supporto di nylon* bianco per il pcb e per la termopila; il supporto per il pcb fa sì che la zona attiva della cella si trovi all'esatta altezza del sensore della termopila. Entrambi i supporti sono provvisti di sei fori di fissaggio per bloccarli sul tavolo ottico, in modo da avere due fori di fissaggio per ogni cella da illuminare (fig. 4.16).

Questa soluzione è stata ideata con lo scopo di non toccare il braccetto che sorregge la fibra ottica ad ogni cambio di cella; cosicché rimanendo fisso il sistema ottico, una volta centrato e calibrato il fascio ottico in uscita con la termopila, è possibile cambiare la cella sotto illuminazione (sia per la misura a 1sun che per lo stress ottico accelerato a più sun) semplicemente spostando il supporto sul tavolo ottico; il setup così ideato permette di minimizzare gli errori sistematici legati all'allineamento di ogni cella sotto il fascio, garantendo che la zona attiva di ogni cella sia esposta sempre al valore corretto di potenza ottica.



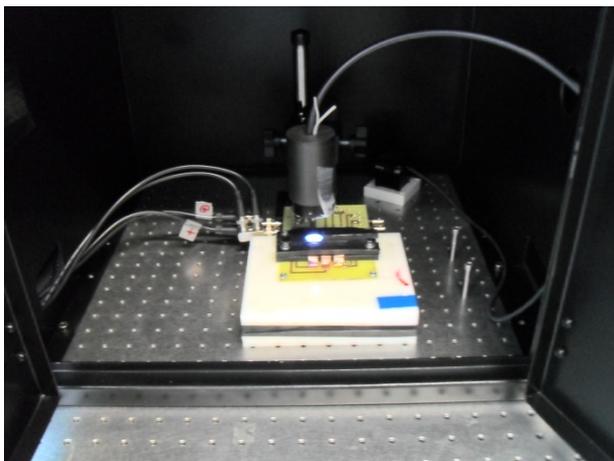
a.



b.

Fig. 4.16 : a) sono evidenziati i sei fori che consentono il fissaggio del supporto per il pcb sul tavolo ottico; b) supporto per la termopila, consente l'allineamento ottimale della zona attiva delle celle con lo spot luminoso.

Sono stati infine disegnati i box (fig. 4.17), da fissare al piano ottico, il primo contenente il simulatore solare e il secondo il supporto per la fibra ottica per effettuare le misure di caratterizzazione elettrica ad 1sun.



a.



b.

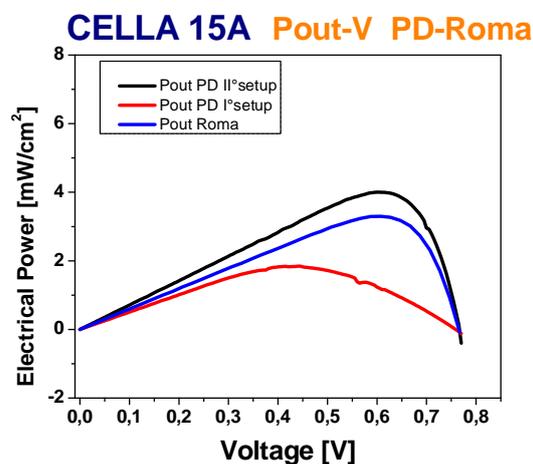
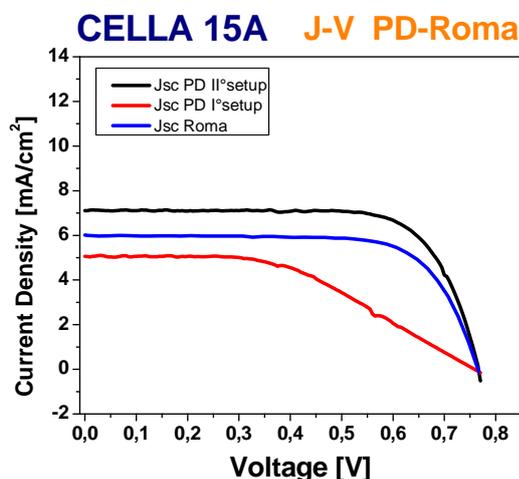
Fig. 4.17: a) box contenente il supporto per la fibra ottica, si può notare una cella sottospesizione; b) box dedicato al simulatore solare con il sistema di raffreddamento forzato ad aria.

4.3.3 Confronto delle misure tra Padova e Roma

Le misure di confronto sono riferite ai vetrini che sono stati successivamente destinati allo stress ottico accelerato e termico, e fanno riferimento ovviamente a misure di caratterizzazione elettrica antecedenti allo stress stesso. I vetrini a cui si fa riferimento sono i vetrini con cui è stato utilizzato anche il nuovo setup di misura. A seguire sono riportate le misure di confronto tra le misure effettuate a Roma e quelle effettuate a Padova con i due setup descritti nel par. 4.3.2, denominati Isetup e IIsetup.

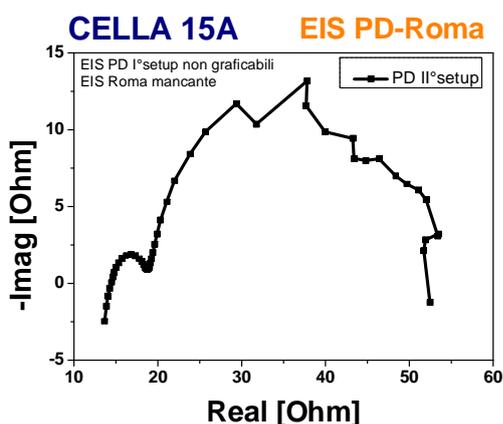
J-V, Pout-V, EIS del vetrino 15 del Iset.

Cella 15A.



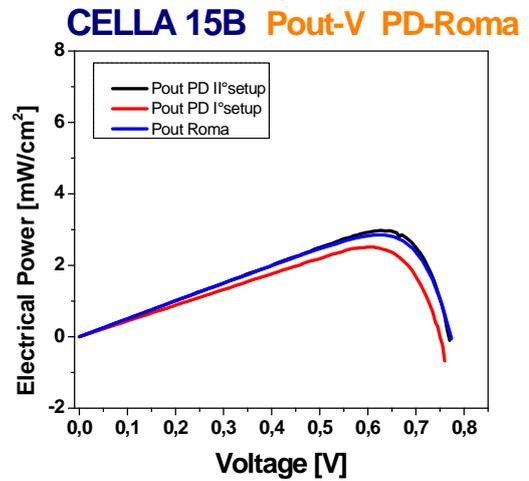
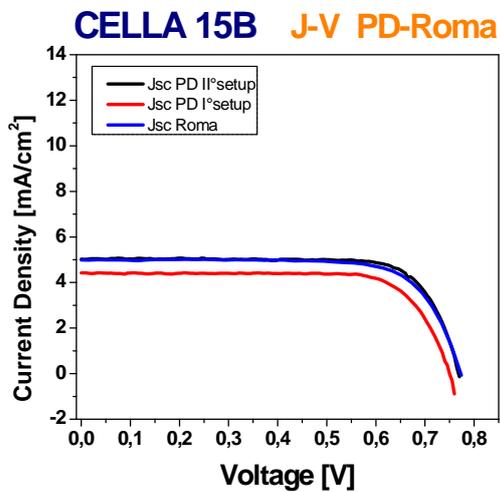
Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche J-V della cella 15A ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare il IIsetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con gli altri setup.

Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche Pout-V della cella 15A ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare il IIsetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con gli altri setup.



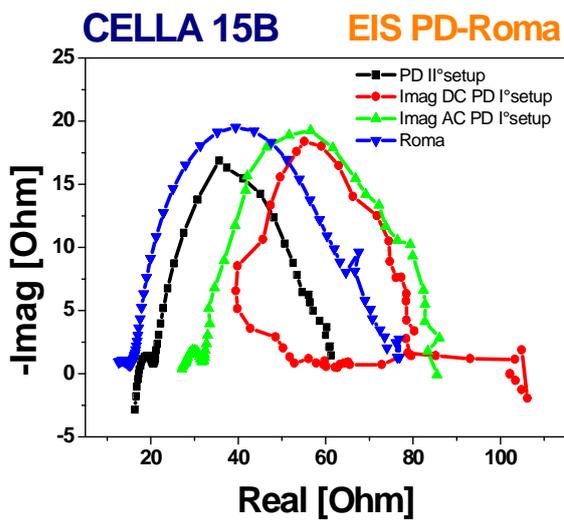
Il grafico a sinistra riporta la caratteristica EIS della cella 15A ottenuta a Padova con il IIsetup. La misura EIS ottenuta con il Isetup non è graficabile, e non viene perciò riportata; la misura EIS di Roma è mancante.

Cella 15B.



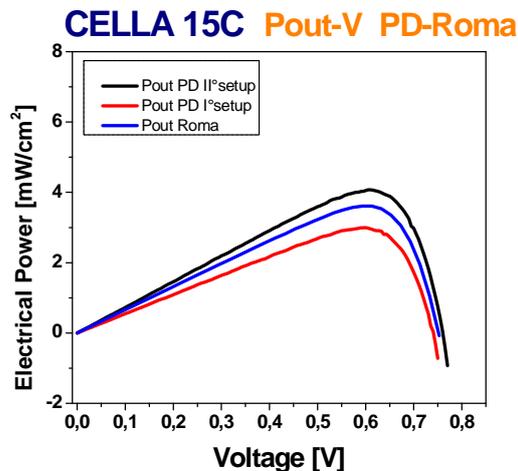
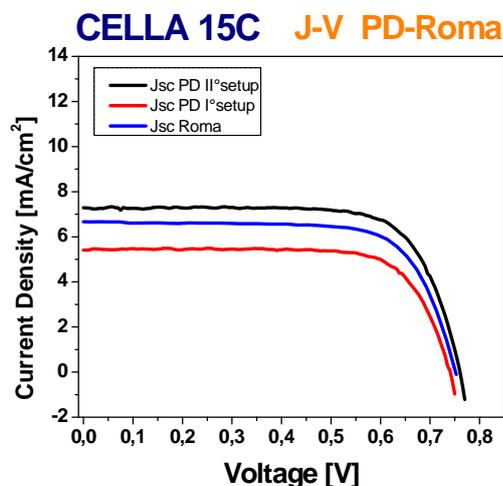
Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche J-V della cella 15B ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare il IIsetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con il Isetup di misura, e paragonabili con quelle di Roma.

Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche Pout-V della cella 15B ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare il IIsetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con il Isetup di misura, e paragonabili con quelle di Roma.



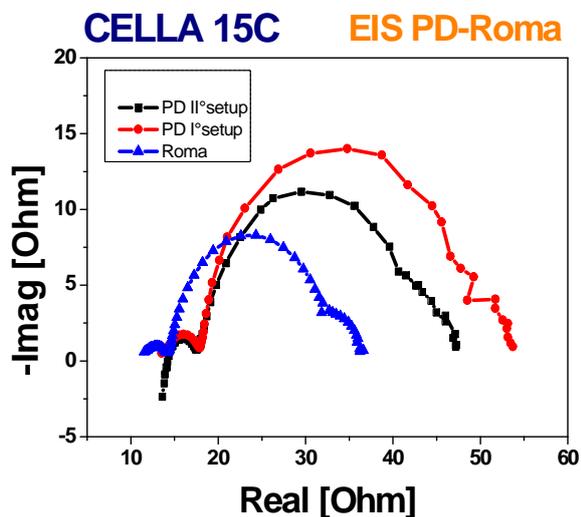
Il grafico a sinistra riporta le caratteristiche EIS della cella 15B ottenuta a Padova con i due setup di misura e quella di Roma. Dalle misura EIS DC e AC ottenute con il Isetup non è possibile ricavare un' unica caratteristica di EIS, e non viene perciò riportata; la misura EIS di Padova ottenuta con il IIsetup risulta migliore rispetto al Isetup di Padova e a quello di Roma.

Cella 15C.



Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche J-V della cella 15C ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare il IIsetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con gli altri setup.

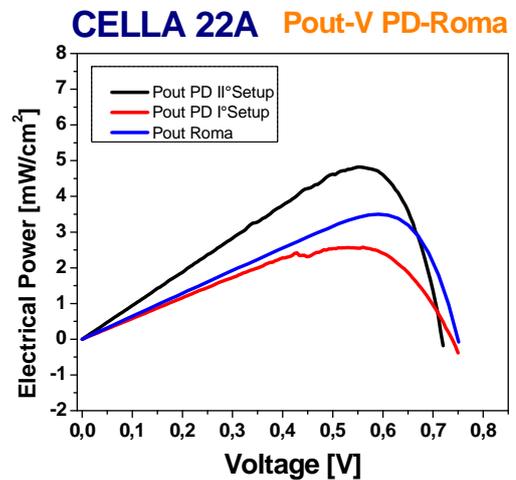
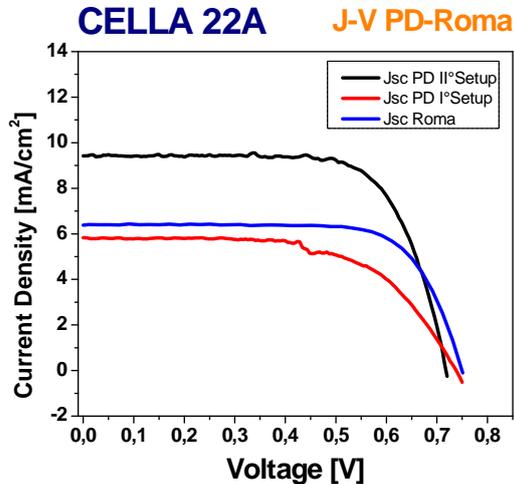
Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche Pout-V della cella 15C ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare il IIsetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con gli altri setup.



Il grafico a sinistra riporta le caratteristiche EIS della cella 15C ottenuta a Padova con i due setup di misura e quella di Roma. E' possibile notare come l'EIS ottenuta con il IIsetup sia migliore rispetto a quella ottenuta con il Isetup, anche se in questo caso l'EIS misurata a Roma è comunque migliore.

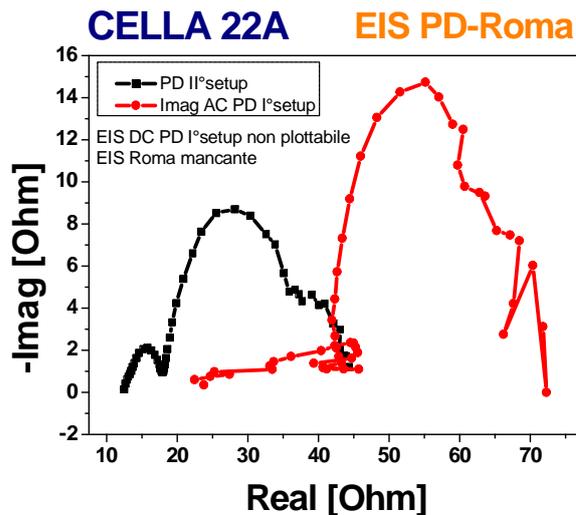
J-V, Pout-V, EIS del vetrino 22 del Iset.

Cella 22A.



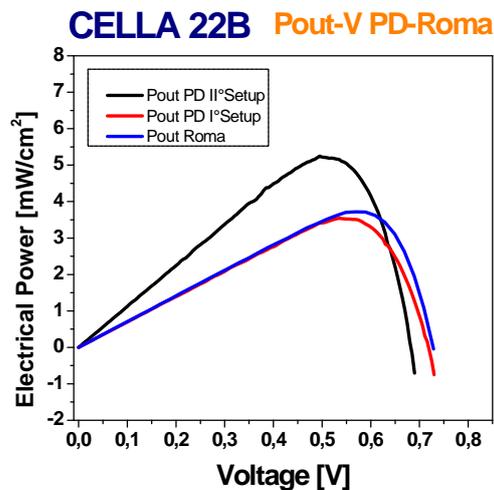
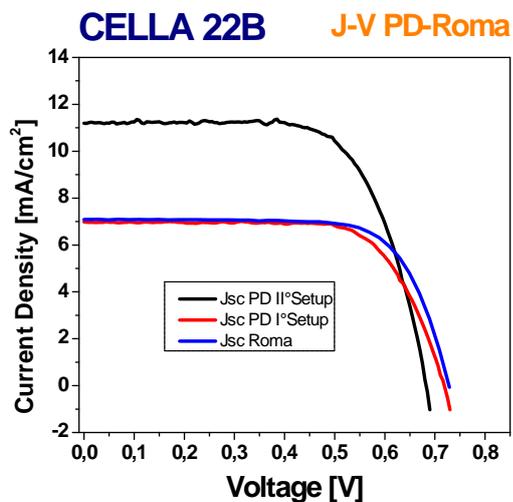
Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche J-V della cella 22A ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare il Isetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con gli altri setup.

Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche Pout-V della cella 22A ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare il Isetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con gli altri setup.



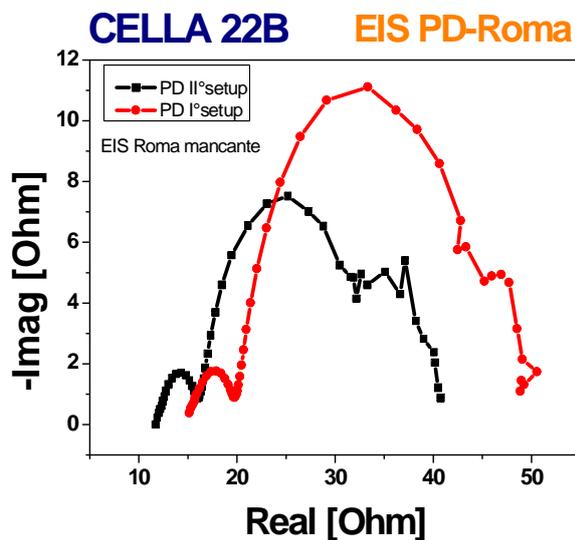
Il grafico a sinistra riporta la caratteristica EIS della cella 22A ottenuta a Padova con il Isetup, e la misura EIS con accoppiamento AC ottenuta con il Isetup. La misura EIS DC ottenuta con il Isetup non è graficabile, e non viene perciò riportata; la misura EIS di Roma risulta mancante. Il miglioramento ottenuto con l'adozione del Isetup risulta evidente.

Cella 22B.



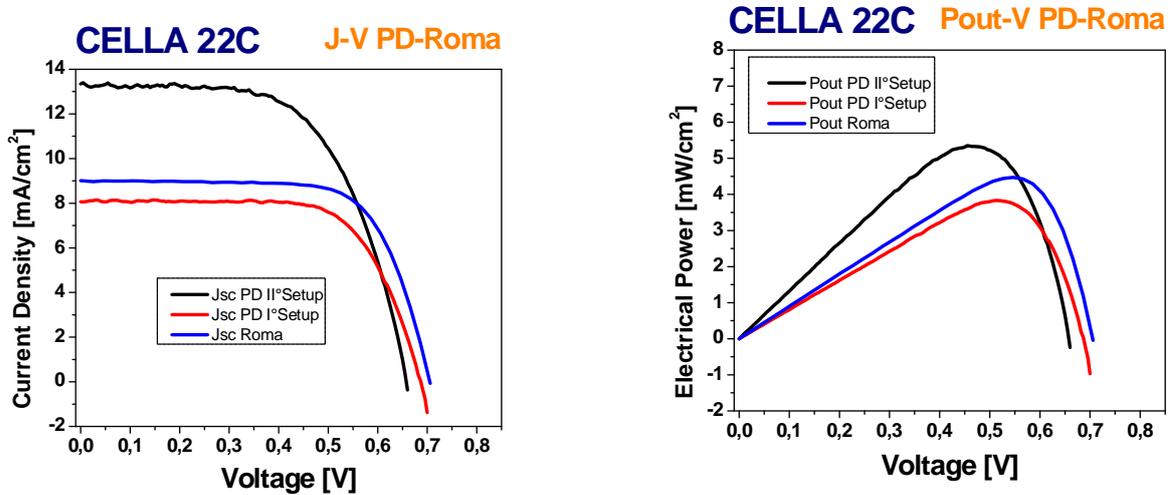
Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche J-V della cella 22B ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare il IIsetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con gli altri setup.

Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche Pout-V della cella 22B ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare il IIsetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con gli altri setup.



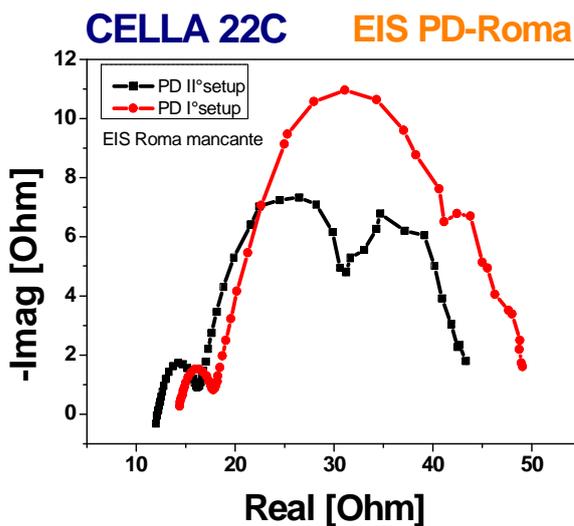
Il grafico a sinistra riporta la caratteristica EIS della cella 22B ottenuta a Padova con il IIsetup e con il Isetup. La misura EIS di Roma risulta mancante. Il miglioramento ottenuto con l'adozione del IIsetup risulta evidente.

Cella 22C.



Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche J-V della cella 22C ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare il IIsetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con gli altri setup.

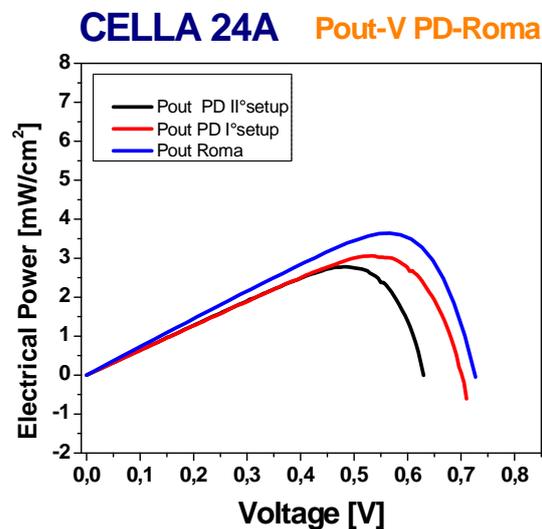
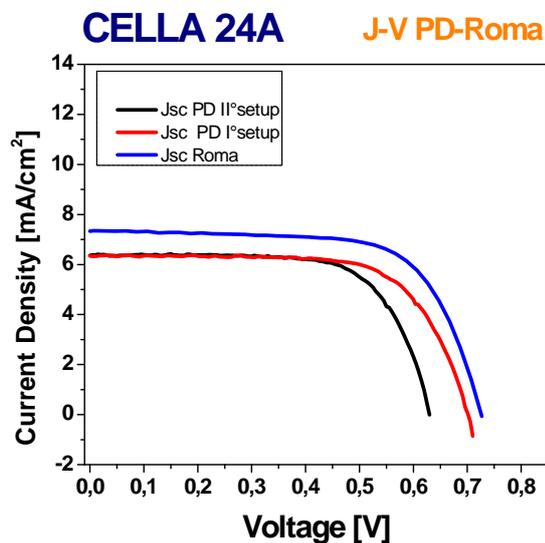
Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche Pout-V della cella 22C ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare il IIsetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con gli altri setup.



Il grafico a sinistra riporta la caratteristica EIS della cella 22C ottenuta a Padova con il IIsetup e con il Isetup. La misura EIS di Roma risulta mancante. Il miglioramento ottenuto con l'adozione del IIsetup risulta evidente.

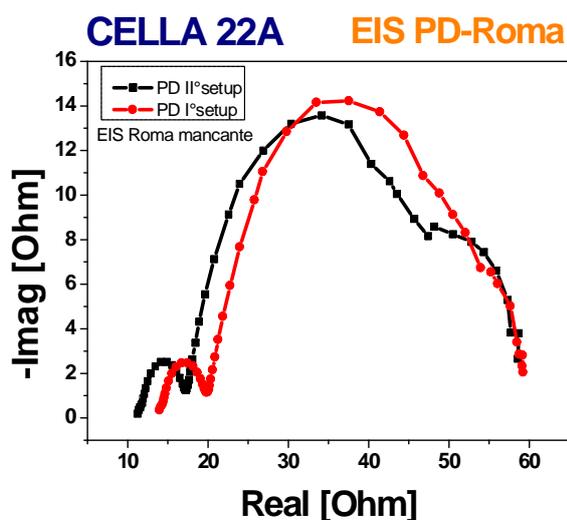
J-V, Pout-V, EIS del vetrino 24 del Iset.

Cella 24A.



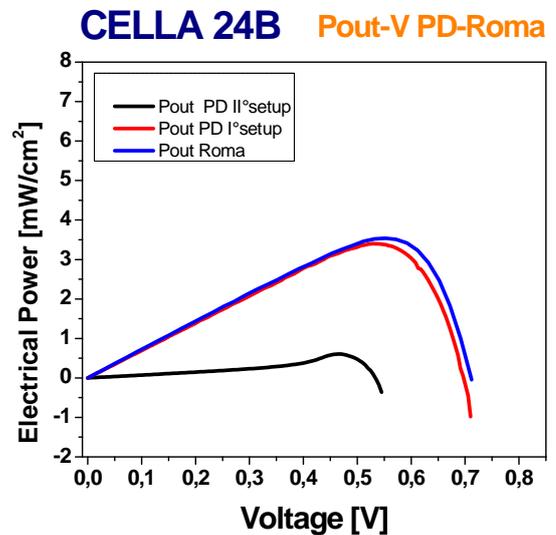
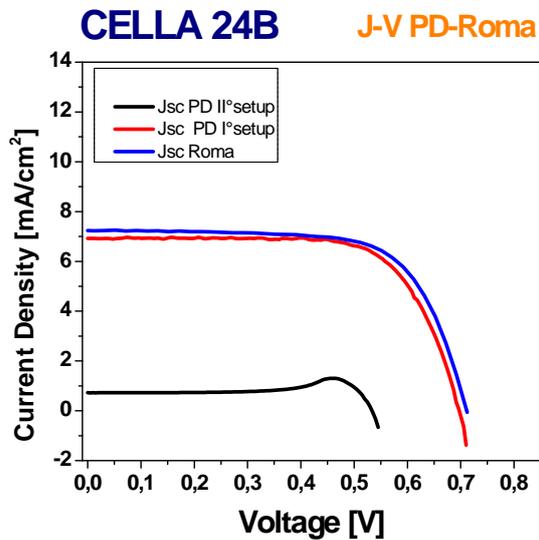
Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche J-V della cella 24A ottenute a Padova con i due setup e a Roma. La caratteristica ottenuta con il IIsetup risulta inferiore alle aspettative non a causa del setup stesso ma in virtù di un calo di efficienza della cella.

Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche Pout-V della cella 24A ottenute a Padova con i due setup e a Roma. La caratteristica ottenuta con il IIsetup risulta inferiore alle aspettative non a causa del setup stesso ma a un calo di efficienza della cella.



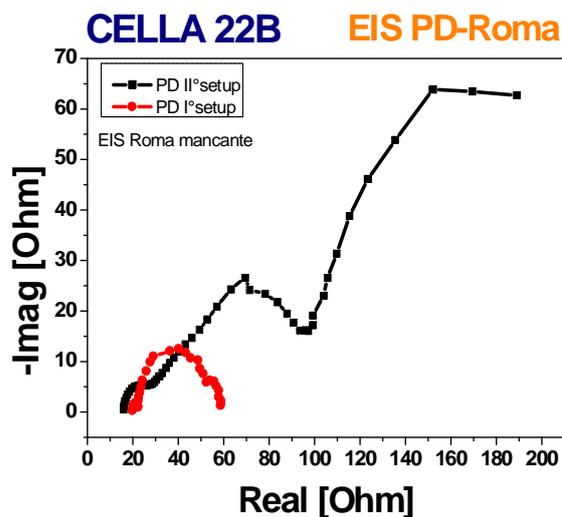
Il grafico a sinistra riporta la caratteristica EIS della cella 24A ottenuta a Padova con il IIsetup e con il Isetup. La misura EIS di Roma risulta mancante. E' evidente un miglioramento con l'adozione del II setup, e ciò supporta la supposizione che le caratteristiche J-V e Pout-V ottenute con il IIsetup siano da imputare ad un calo dell'efficienza della cella e non al setup utilizzato.

Cella 24B.



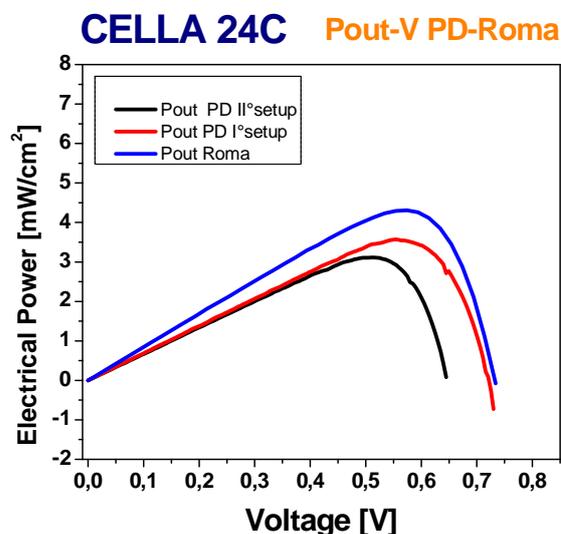
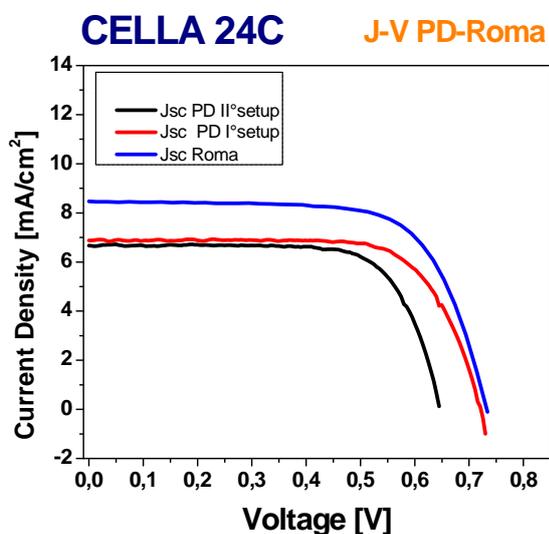
Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche J-V della cella 24B ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Dalla caratteristica ottenuta con il Isetup si può dedurre che la cella sia degradata in modo consistente.

Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche Pout-V della cella 24B ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Dalla caratteristica ottenuta con il Isetup si può dedurre che la cella sia degradata in modo consistente.



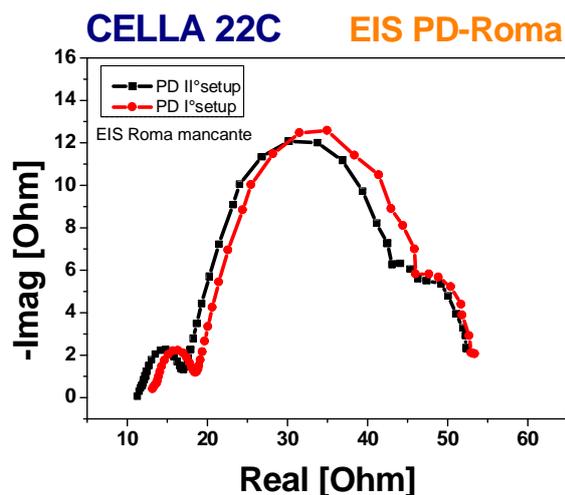
Il grafico a sinistra riporta la caratteristica EIS della cella 24B ottenuta a Padova con il Isetup e con il Isetup. La misura EIS di Roma risulta mancante. La misura EIS ottenuta con il Isetup evidenzia ancor più il degrado della cella misurata.

Cella 24C.



Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche J-V della cella 24C ottenute a Padova con i due setup e a Roma. La caratteristica ottenuta con il II°setup risulta inferiore alle aspettative non a causa del setup stesso ma a un calo di efficienza della cella.

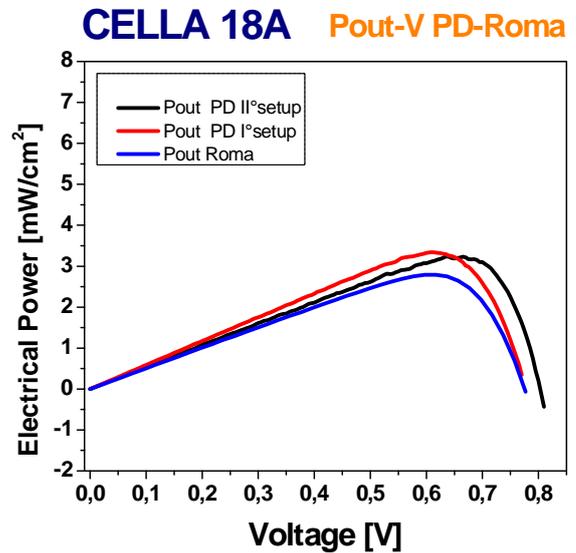
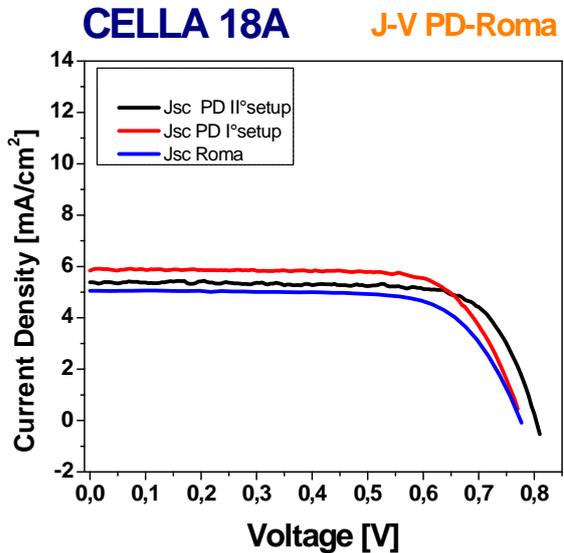
Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche Pout-V della cella 24C ottenute a Padova con i due setup e a Roma. La caratteristica ottenuta con il II°setup risulta inferiore alle aspettative non a causa del setup stesso ma a un calo di efficienza della cella.



Il grafico a sinistra riporta la caratteristica EIS della cella 24C ottenuta a Padova con il II°setup e con il I°setup. La misura EIS di Roma risulta mancante. E' evidente un miglioramento con l'adozione del II°setup, e ciò supporta la supposizione che le caratteristiche J-V e Pout-V ottenute con il II°setup siano da imputare a un calo dell'efficienza della cella e non al setup utilizzato.

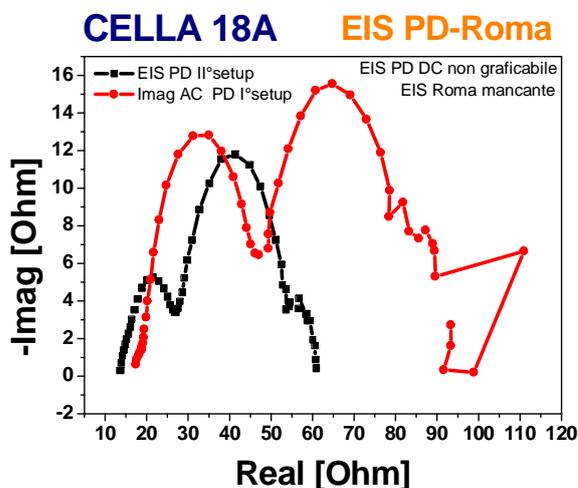
J-V, Pout-V, EIS del vetrino 18 del Iset.

Cella 18A.



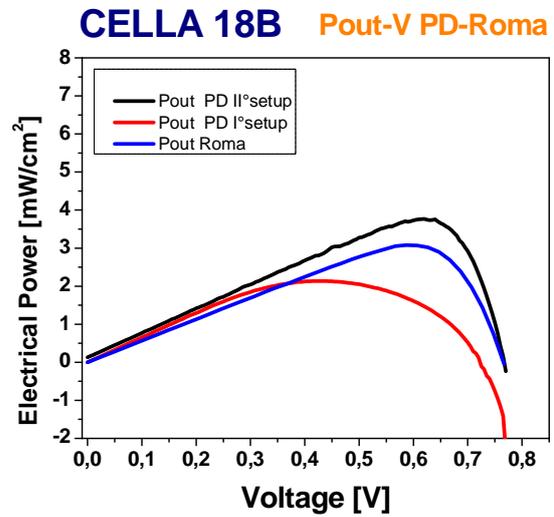
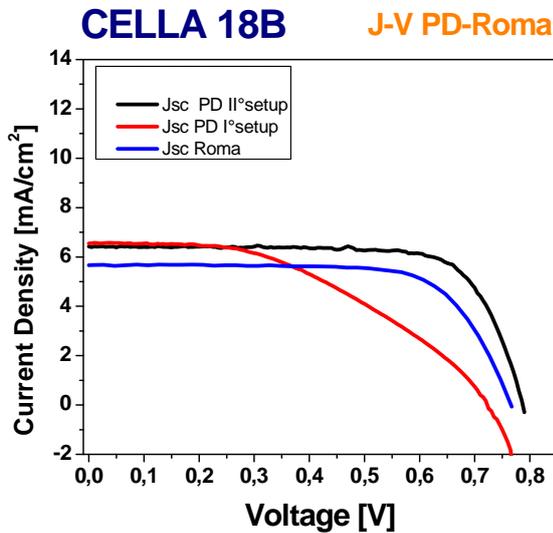
Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche J-V della cella 18A ottenute a Padova con i due setup e a Roma. La caratteristica ottenuta con il Isetup risulta inferiore a quella ottenuta con il Isetup, ma superiore a quella ottenuta a Roma. Come nel caso della cella 24A-C si ipotizza che ciò sia accaduto non a causa del setup di misura, ma a causa di un calo di efficienza della cella.

Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche Pout-V della cella 18A ottenute a Padova con i due setup e a Roma. La caratteristica ottenuta con il Isetup risulta inferiore a quella ottenuta con il Isetup, ma superiore a quella ottenuta a Roma. Come nel caso della cella 24A-C si ipotizza che ciò sia accaduto non a causa del setup di misura, ma in virtù di calo di efficienza della cella.



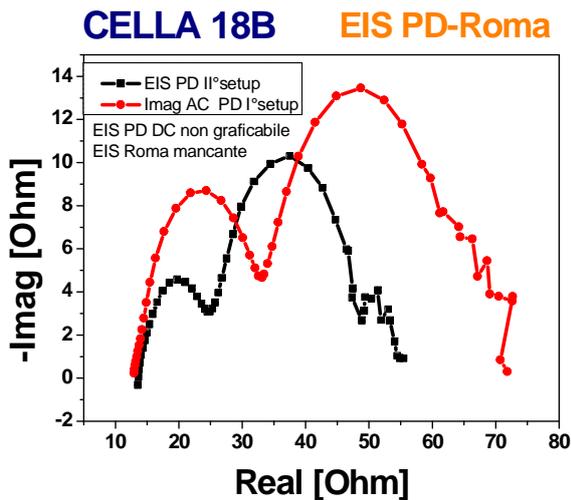
Il grafico a sinistra riporta la caratteristica EIS della cella 18A ottenuta a Padova con il Isetup e con il Isetup con accoppiamento AC. La misura EIS di Roma risulta mancante, quella di Padova con Isetup DC non è graficabile. E' evidente un miglioramento con l'adozione del Isetup, e ciò supporta la supposizione che le caratteristiche J-V e Pout-V ottenute con il Isetup siano da imputare a un calo dell'efficienza della cella e non al setup utilizzato.

Cella 18B.



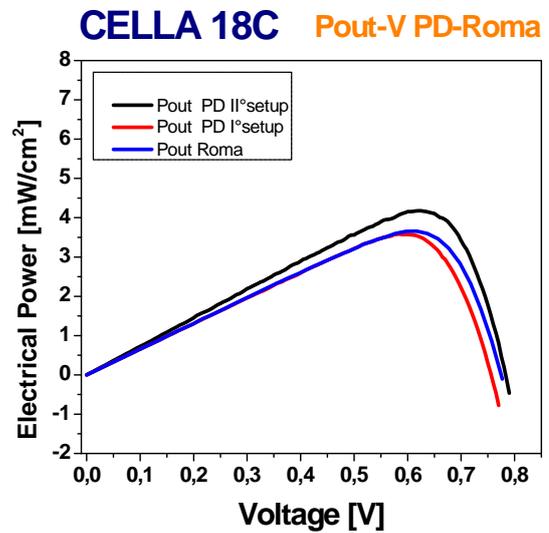
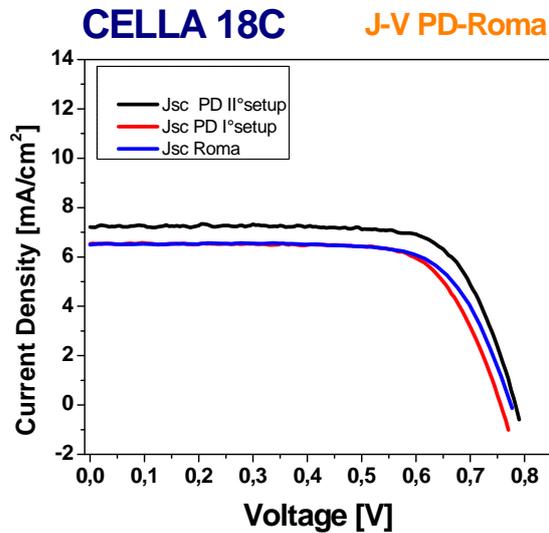
Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche J-V della cella 18B ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare il IIsetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con gli altri setup.

Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche Pout-V della cella 18B ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare il IIsetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con gli altri setup.



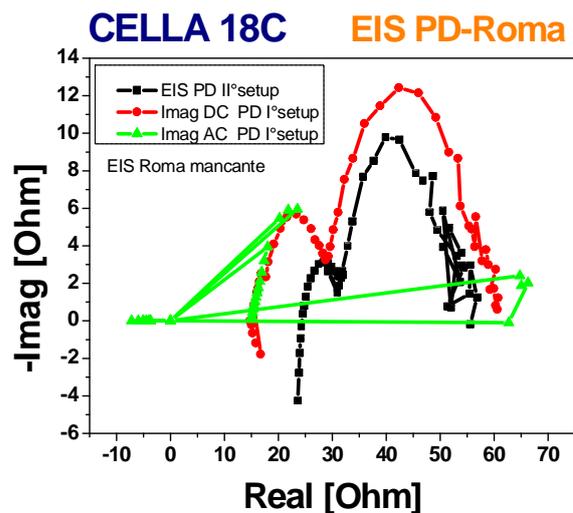
Il grafico a sinistra riporta la caratteristica EIS della cella 18B ottenuta a Padova con il IIsetup e con il Isetup. La misura EIS di Roma risulta mancante. Il miglioramento ottenuto con l'adozione del IIsetup risulta evidente.

Cella 18C.



Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche J-V della cella 18C ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare Il IIsetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con gli altri setup.

Il grafico mostra il confronto delle caratteristiche Pout-V della cella 18C ottenute a Padova con i due setup e a Roma. Come si può notare Il IIsetup adottato permette di ottenere delle caratteristiche superiori a quelle ottenute con gli altri setup.



Il grafico a sinistra riporta la caratteristica EIS della cella 18C ottenuta a Padova con Il IIsetup e con il Isetup con accoppiamento DC e AC, che non è stato possibile unire graficamente. La misura EIS di Roma risulta mancante. Il miglioramento ottenuto con l'adozione del IIsetup risulta evidente.

Capitolo 5: Stress ottico, elettrico e termico delle celle DSSC

5.1 Metodo dello stress accelerato

Le celle DSSC analizzate sono state realizzate dal gruppo OLAB, presso il Dipartimento di Ingegneria Elettronica della “Università Tor Vergata” di Roma, e sono attribuite di una vita media superiore alle 20'000 ore di esercizio se sottoposte alla illuminazione di 1sun con AM 1.5. Come è intuibile non è consigliabile verificare tale specifica di affidabilità dei dispositivi sottoponendoli a sessioni di stress ottico alla potenza ottica di 1 sole.

Al fine di accelerare il processo di degrado delle celle DSSC e poterne monitorare le caratteristiche elettriche, J-V, P_{out} -V e EIS, e i parametri, quali efficienza, V_{oc} , J_{sc} e Fill Factor, lo stress viene eseguito a potenze superiori a quelle nominali di esercizio. Idealmente, qual'ora le caratteristiche tecniche dei dispositivi lo consentissero, è possibile ricavare dagli stress ottici a potenze superiori a 1sun una proiezione della durata di vita delle celle in normali condizioni operative.



5.2 Selezione dei vetrini, e potenze ottiche di stress

I vetrini da sottoporre allo stress ottico sono stati selezionati ricercando quelli che contenessero almeno due celle con prestazioni, e quindi caratteristiche J-V, confrontabili se non paritetiche. Così facendo è possibile sottoporre allo stress ottico una delle due, mantenendo l'altra cella come dispositivo di reference. L'esempio è il caso del vetrino 15 riportato in fig. 5.1, in cui le celle 15A e 15C hanno caratteristiche molto simili; la prima viene sottoposta a stress ottico mentre la seconda funge da cella reference.

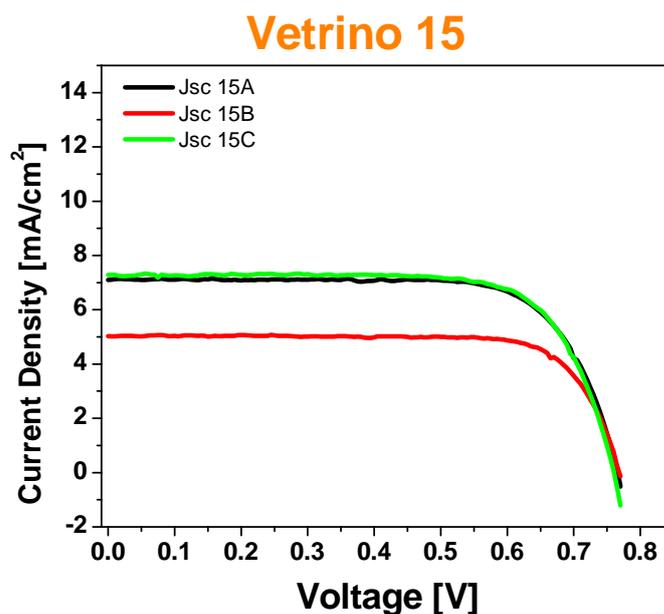


Fig. 5.1 : Confronto fra le caratteristiche J-V delle celle del vetrino 15. La caratteristica delle celle 15A e 15C sono molto simili tra loro.

Uno degli obiettivi del presente lavoro consta nell'individuazione di una modalità di stress ottico accelerato, che garantisca il degrado dei dispositivi in tempi non superiori alle 250-300 ore.

Il vetrino 12 è stato scelto per effettuare un stress di prova per individuare le soluzioni migliori e eventuali problematiche connesse allo stress. Lo stress è stato eseguito utilizzando una variante del I° setup di misura (questa variante prevedeva che il contatto avvenisse tramite i coccodrilli che pinzavano direttamente il vetrino su cui era stato applicato un pezzo di nastro di rame per non graffiare la metallizzazione), che nel corso di semplici misure di caratterizzazione elettrica aveva garantito una buona affidabilità e ripetibilità delle misure.

Lo stress ottico è iniziato sottoponendo, mediante fibra ottica, la cella 12B all'illuminazione con uno spot avente potenza pari a 1sun. La cella inizialmente non è

stata connessa ad alcun carico, e dopo 29 ore⁵ complessive di illuminazione senza alcuna variazione della caratteristiche è stata connessa ad un resistore da 12Ω. Ciò ha fatto sì che la cella fosse in condizioni operative reali, e il valore del carico era tale per cui la cella lavorasse vicino alla condizione di corto circuito, più che in prossimità del punto di massima potenza. Tutti i passi successivi di stress sono stati eseguiti con il carico connesso alla cella. A seguito dell'innesto del carico si è notato un leggero degrado delle caratteristiche, ma senza un calo apprezzabile.

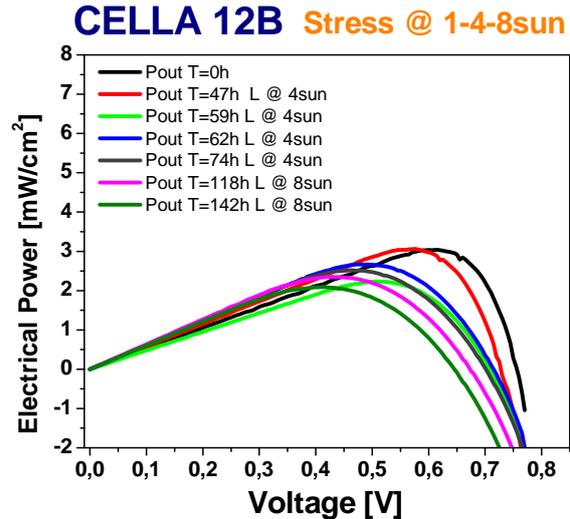
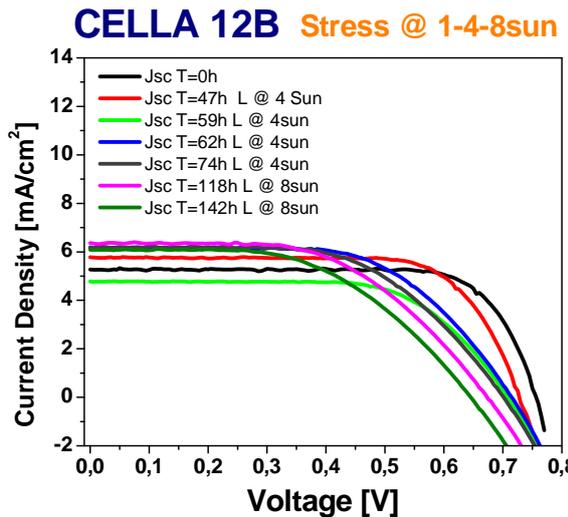
Dopo 47 ore complessive di stress si è deciso di verificare il comportamento del dispositivo passando allo stress a 4sun (non mediante l'uso della fibra ottica). L'aumento della potenza ottica di stress ha evidenziato da subito un degrado delle caratteristiche J-V, P_{out} -V e della V_{oc} , mentre dopo un paio di passi di stress a tale potenza si è verificato un degrado anche dell'efficienza e della J_{sc} .

Lo stress alla potenza di 4sun è stato effettuato per una durata complessiva di 65 ore, e ha comportato un degrado della caratteristica della V_{oc} pari al 11%. Raggiunte le 112 ore complessive di stress a 1sun e 4sun, si è passati allo stress alla potenza di 8sun. Le caratteristiche I-V mostrano come all'aumentare della potenza di stress e quindi del degrado della cella 12B, la V_{oc} tenda a diminuire sempre più, mentre le caratteristiche di EIS tendono ad allargarsi sempre più con un aumento sia della parte resistiva che di quella reattiva dell'impedenza.

Questo studio sullo stress ottico accelerato a diverse potenze ottiche ha evidenziato i limiti del I°setup di misura, legati soprattutto al comportamento a temperature più alte rispetto a quelle che si avevano con l'esposizione a 1sun, e agli errori sistematici di misura.

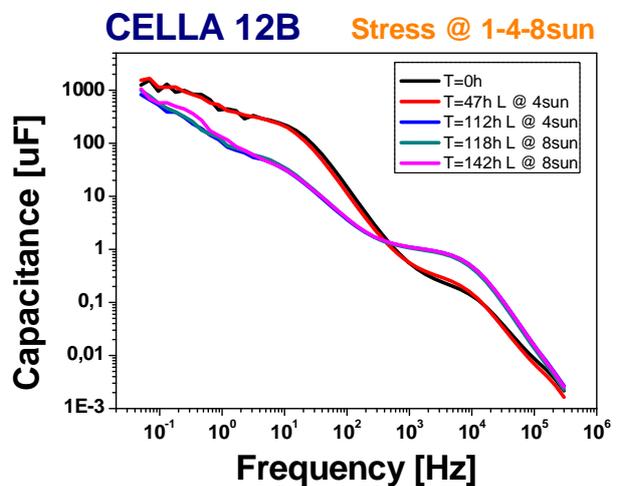
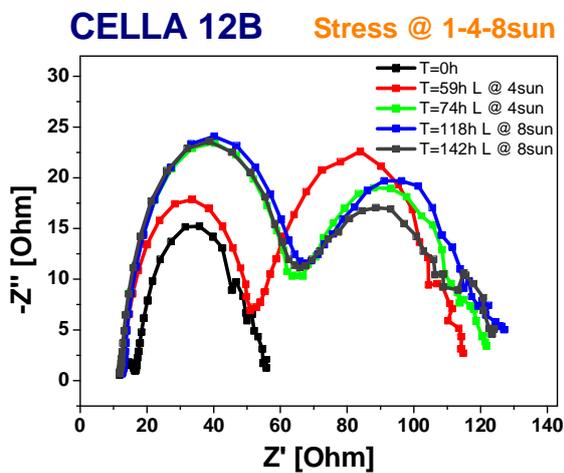
Sono riportate di seguito le caratteristiche J-V, P_{out} -V, EIS e Cf della cella 12B sottoposta allo stress a diverse potenze ottiche, e i grafici dell'andamento del degrado dei parametri della cella quali efficienza, V_{oc} , J_{sc} e FF. Per motivi di chiarezza nei grafici che seguono non sono state riportate tutte le curve, ma solo alcune curve selezionate che sono indicative del comportamento dei dispositivi. I grafici dei parametri mostrano la loro variazione percentuale rispetto al valore antecedente all'inizio dello stress, in funzione del tempo di stress e dei sun totali erogati alla cella (quindi dell'energia). I grafici delle caratteristiche J-V, P_{out} -V, EIS e Cf delle celle 12A e 12C sono riportate in appendice.

⁵ La cella 12C si è danneggiata dopo sole 29h di stress effettuato sulla cella 12B.



Il grafico mostra l'andamento delle J-V durante i vari passi di stress ottico alle diverse potenze ottiche. Come è possibile notare con il passaggio da 1sun a 4sun la Voc è calata velocemente quasi del 6%, mentre la Jsc presenta un incremento quasi del 9%. All'aumentare della potenza ottica di stress la Voc tende a calare sempre di più.

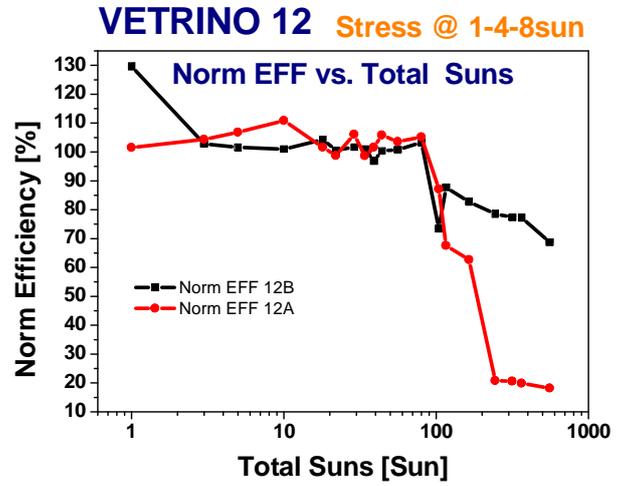
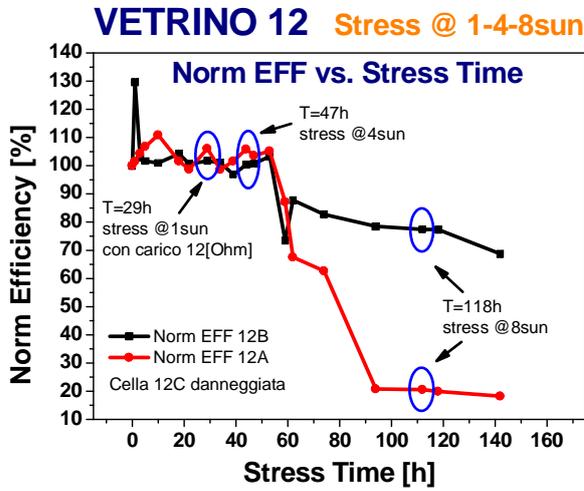
Il grafico mostra l'andamento delle Pout-V durante i vari passi di stress ottico alle diverse potenze ottiche. Come è possibile notare all'aumentare della potenza ottica di stress la Voc tende a calare sempre di più e la curva di potenza si abbassa, e quindi cala l'efficienza.



Il grafico mostra l'andamento delle EIS durante i vari passi di stress ottico alle diverse potenze ottiche. Come è possibile notare all'aumentare della potenza ottica di stress e quindi del degrado della cella la curva di EIS cambia forma e aumentano sia la parte resistiva che quella reattiva.

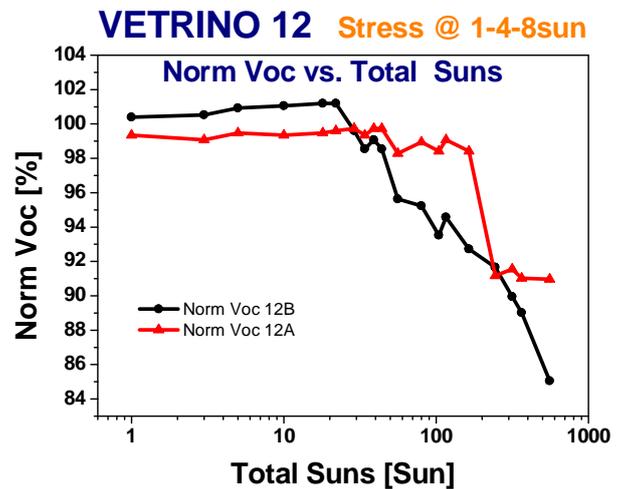
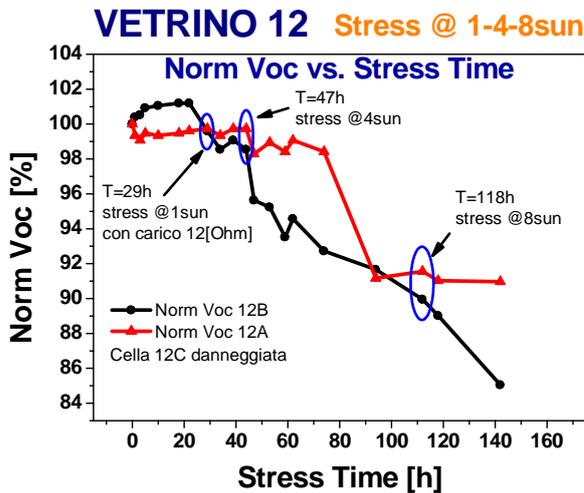
Il grafico mostra l'andamento delle Cf durante i vari passi di stress ottico alle diverse potenze ottiche.

Sono sotto riportati i grafici dell'andamento dei parametri di efficienza, V_{oc} , J_{sc} e FF della cella.



Il grafico mostra l'andamento delle curve di efficienza delle due celle 12A e 12B durante i vari passi di stress ottico alle diverse potenze ottiche in funzione del tempo di stress. Come è possibile notare dopo il passaggio a 4sun, in pochi passi, è calata del 10%.

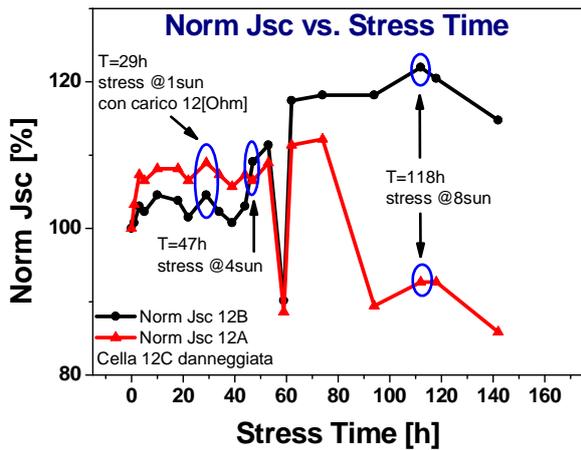
Il grafico mostra l'andamento delle curve di efficienza delle due celle 12A e 12B durante i vari passi di stress ottico alle diverse potenze ottiche in funzione dei sun totali assorbiti dalla cella.



Il grafico mostra l'andamento delle curve di V_{oc} durante lo stress ottico alle diverse potenze ottiche in funzione del tempo di stress. Come è possibile notare dopo il passaggio a 4sun, in pochi passi, è calata del 11%.

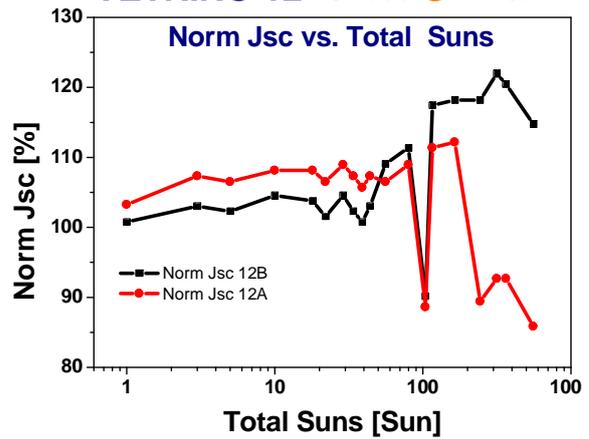
Il grafico mostra l'andamento delle curve di V_{oc} durante lo stress ottico alle diverse potenze ottiche in funzione dei sun totali assorbiti dalla cella.

VETRINO 12 Stress @ 1-4-8sun



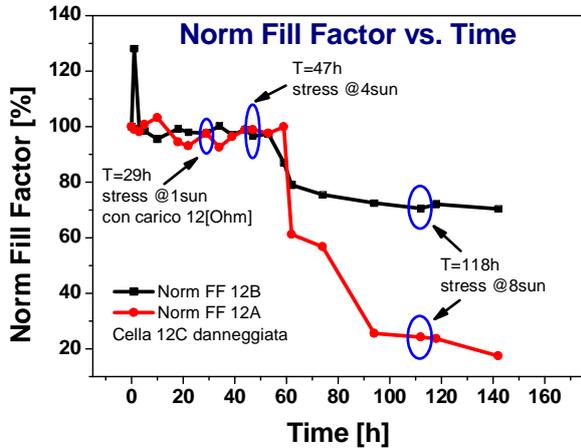
Il grafico mostra l'andamento delle curve di Jsc durante lo stress ottico alle diverse potenze ottiche in funzione del tempo di stress. Come è possibile notare la Jsc presenta un trend crescente, ma dopo il passaggio a 8sun anch'essa inizia a degradare.

VETRINO 12 Stress @ 1-4-8sun



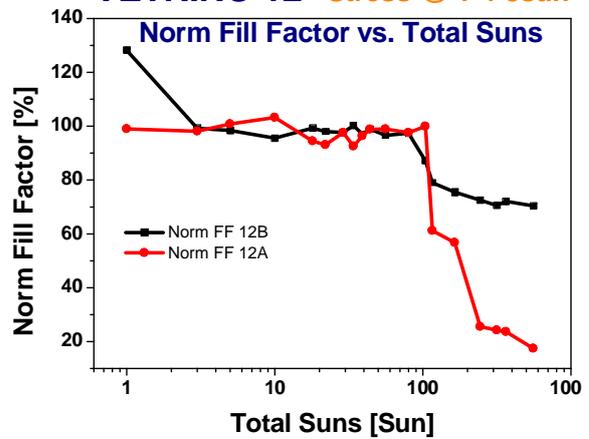
Il grafico mostra l'andamento delle curve di Jsc durante lo stress ottico alle diverse potenze ottiche in funzione dei sun totali assorbiti dalla cella.

VETRINO 12 Stress @ 1-4-8sun



Il grafico mostra l'andamento delle curve di Fill Factor durante lo stress ottico alle diverse potenze ottiche in funzione del tempo di stress. Come è possibile notare Il FF presenta un trend decrescente che si accentua dopo il passaggio a 4sun.

VETRINO 12 Stress @ 1-4-8sun



Il grafico mostra l'andamento delle curve di FF durante lo stress ottico alle diverse potenze ottiche in funzione dei sun totali assorbiti dalla cella.

5.3 Stress ottico ed elettrico

Gli stress ottici accelerati prevedono, come nel caso della semplice caratterizzazione elettrica, l'adozione di una procedura operativa che permetta di ridurre al minimo la variabilità delle misure a causa di fenomeni non legati al dispositivo in esame. Come descritto nel par. 4.3 la strumentazione deve essere accesa almeno 30' prima dell'inizio dello stress o della misura, in particolare bisogna far sì che la lampada possa raggiungere la corretta temperatura di esercizio per ottenerne la massima resa e poter così calibrare lo spot in uscita al valore desiderato senza temerne una variazione. Come descritto nel paragrafo 4.2 per effettuare gli stress ottici viene montato sul simulatore il Beam Turning Mirror Holder modello 66245 della Newport, che permette di ottenere uno spot in uscita che supera i 20sun con il filtro AM 1.5 inserito. Lo spot viene calibrato mediante l'uso della termopila alloggiata nel supporto che è stato realizzato appositamente (IIsetup, par. 4.3.2). La termopila, dopo essere stata azzerata in condizioni di buio, viene posizionata esattamente sotto il centro dello spot e lasciata riscaldare almeno 5'; successivamente la potenza dello spot luminoso in uscita viene regolata mediante la rotazione di uno shutter in uscita dal simulatore.

L'adozione del IIsetup di misura ha reso necessario che i contatti delle celle fossero perfettamente puliti e privi di possibili residui di colla dovuti al nastro di rame precedentemente applicato. Perciò tutti i vetrini, sottoposti a stress o a caratterizzazione elettrica, prima di essere montati sul supporto e contattati per pressione, sono stati accuratamente lavati con dell'alcool isopropilico e lasciati asciugare.

La procedura di stress ottico adottata prevede che una cella delle tre sia sottoposta alla illuminazione diretta del simulatore, mentre le celle adiacenti siano mascherate e non ricevano l'illuminazione diretta. Le celle non direttamente illuminate subiscono comunque una leggera illuminazione indiretta e un lieve stress termico. Se si esegue una caratterizzazione elettrica delle celle illuminate indirettamente mentre si illumina sempre la stessa, l'illuminazione indiretta risulta tale da far vedere la propria influenza sulla V_{oc} delle celle in questione. Come si può notare dai grafici allegati in appendice solo sul parametro V_{oc} si nota una influenza dell'illuminazione indiretta, mentre nelle celle non direttamente illuminate la I_{sc} si attesta a valori molto inferiori (anche tre ordini di grandezza) rispetto alla I_{sc} della cella illuminata.

La cella sottoposta a stress ottico viene inoltre connessa ad un carico in uscita, per far sì che essa si trovi effettivamente ad erogare potenza. Il carico utilizzato è un resistore da

120 Ω , che fa sì che la cella lavori vicino alla condizione di corto circuito più che nel punto di massima potenza erogata.

I passi di stress ottico sono dapprima brevi, e poi via via più lunghi. In genere si parte con un paio di step da un'ora ciascuno, poi da due ore e a seguire si tenta per quanto possibile di raddoppiare la durata del passo precedente. Il controllo del simulatore via pc ha reso possibile nel tempo l'eliminazione dei tempi morti, permettendo di sfruttare fin dai primi passi di stress le notti. Ciò ha permesso di ridurre al minimo il tempo di riposo della cella oggetto di stress tra un passo e l'altro, e quindi minimizzando il fenomeno del *time recovery*. Si è infatti notato che se una cella viene stressata a potenze inferiori ai 10sun per passi brevi, e viene poi lasciata riposare, ebbene la cella in è in grado di "recuperare" mediante una sorta di autorigenerazione (grafici *time recovery* in appendice).

La procedura prevede che successivamente ad ogni passo di stress venga eseguita una caratterizzazione elettrica completa di tutte e tre le celle al fine di monitorare la variazione delle caratteristiche delle celle e dei loro parametri. La cella sottoposta a stress viene però caratterizzata per ultima al fine di farla raffreddare e riposare per almeno 10' dopo la fine del passo di stress. Lo stress viene dichiarato concluso nel momento in cui le caratteristiche dei parametri efficienza, V_{oc} e J_{sc} si stabilizzano attorno ad un valore.

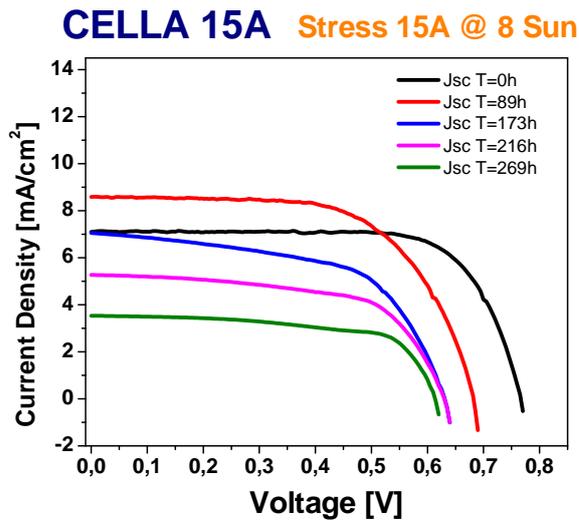
I vetrini scelti per lo stress sono i vetrini 15 e 22; nella tabella sotto riportata sono evidenziate le varie potenze ottiche a cui sono state sottoposte le celle scelte.

	ID	Potenza Ottica	Carico (Ω)
I°set	15A	8 Sun	12
I°set	15C	10 Sun	12
I°set	22B	12 Sun	12
I°set	22C	15 Sun	12

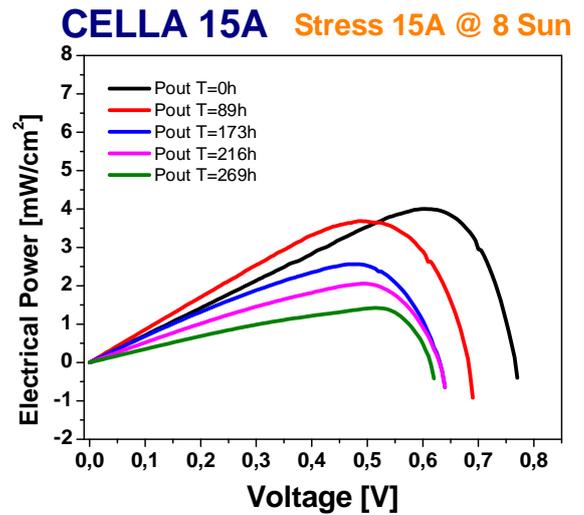
5.3.1 Caratteristiche elettriche e figure di merito

A seguire sono riportati i grafici delle caratteristiche J-V, P_{out} -V, EIS e Cf e dei loro parametri di efficienza, V_{oc} , J_{sc} e FF. Come detto le celle sottoposte a stress sono quattro, gli stress sono stati eseguiti nel seguente ordine: cella 15A a 8sun, cella 15C a 10sun, cella 22C a 10sun e cella 22B a 12sun. Per una questione di maggior chiarezza dei grafici viene presentata una selezione delle curve maggiormente importanti.

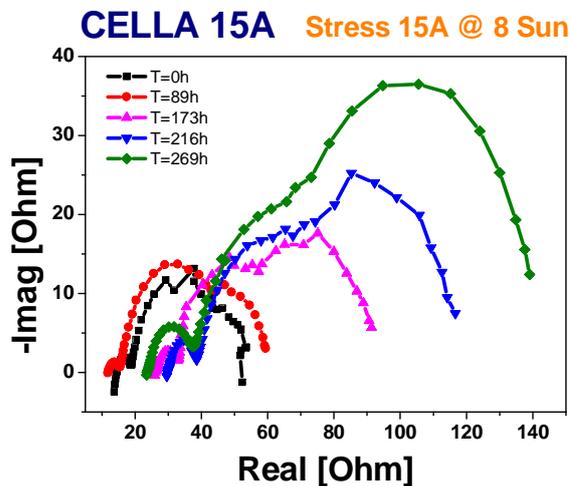
5.3.1a Stress della cella 15A a 8sun



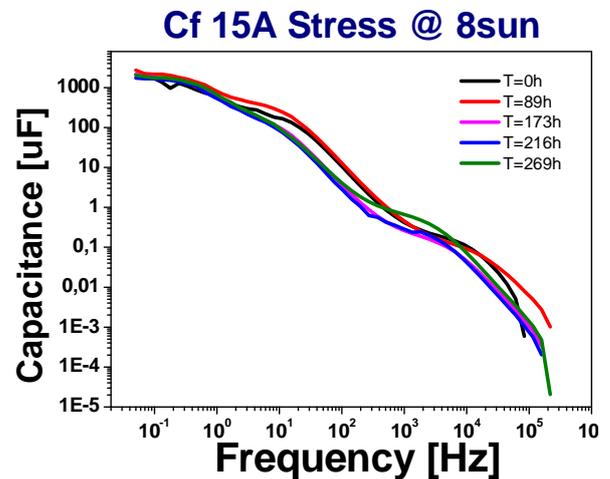
Il grafico mostra l'andamento delle curve di J-V della cella 15A durante lo stress ottico a 8sun. Si può notare che dopo un momentaneo calo della Voc e aumento della Jsc, come accaduto nel corso dello stress di prova a varie potenze sulla cella 12B, la Voc e la Jsc tendono a calare entrambe progressivamente.



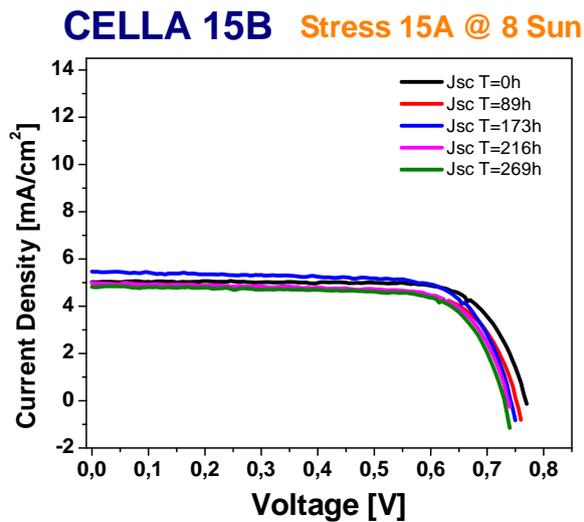
Il grafico mostra l'andamento delle curve di Pout-V della cella 15A durante lo stress ottico a 8sun.



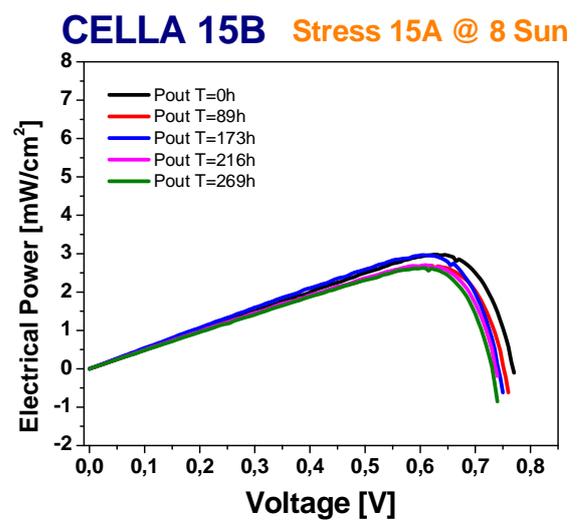
Il grafico mostra l'andamento delle EIS della cella 15A durante lo stress ottico a 8sun. Come è possibile notare all'aumentare delle ore di stress, e quindi del degrado della cella, la curva di EIS cambia forma e aumentano sia la parte resistiva che quella reattiva.



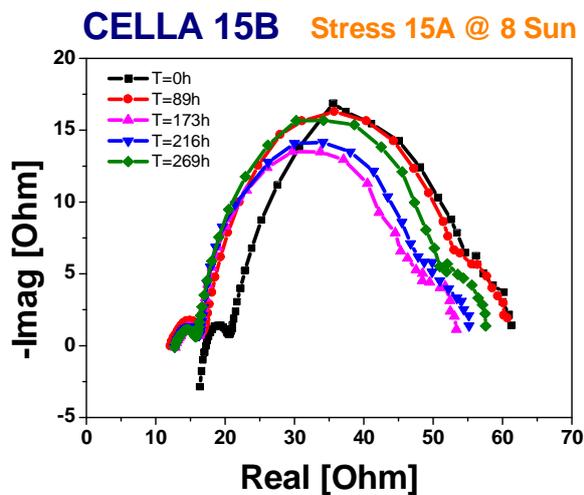
Il grafico mostra l'andamento delle Cf durante lo stress ottico a 8sun.



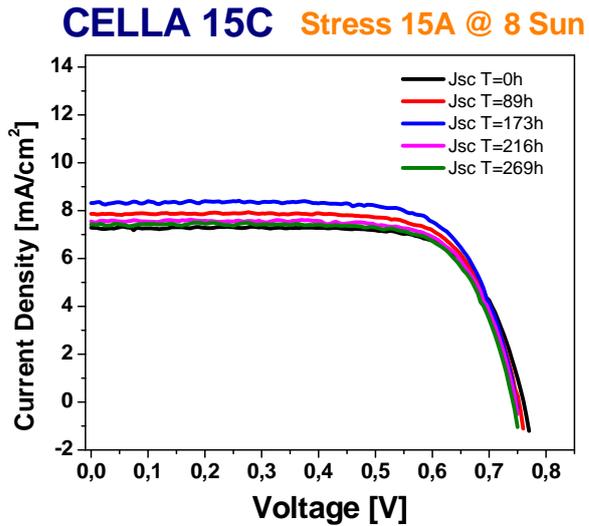
Il grafico mostra l'andamento delle curve di J-V della cella 15B durante lo stress ottico a 8sun della cella 15A. Si può notare come le caratteristiche non si discostino in modo apprezzabile una dall'altra.



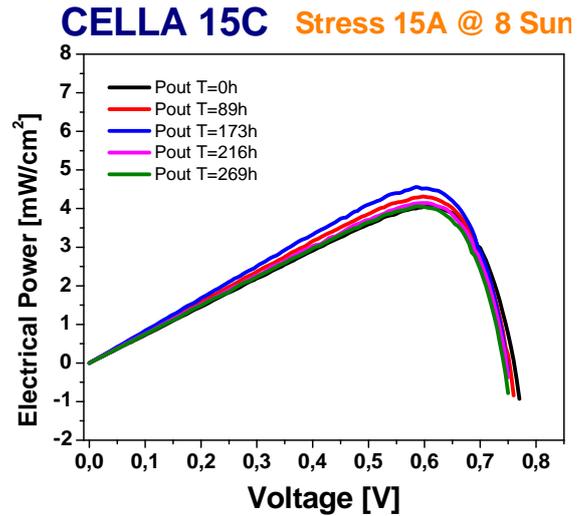
Il grafico mostra l'andamento delle curve di Pout-V della cella 15B durante lo stress ottico a 8sun della cella 15A.



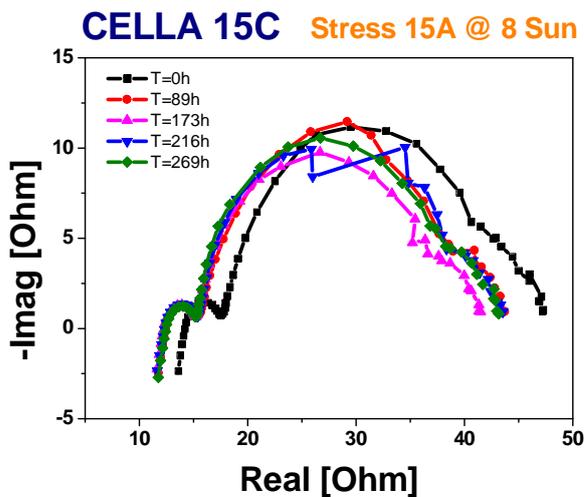
Il grafico mostra l'andamento delle EIS della cella 15B, durante lo stress ottico a 8sun della cella 15A. Come è possibile notare all'aumentare delle ore di stress le curva di EIS non presentano delle modifiche apprezzabili.



Il grafico mostra l'andamento delle curve di J-V della cella 15C durante lo stress ottico a 8sun della cella 15A. Si può notare come le caratteristiche non si discostino in modo apprezzabile una dall'altra.

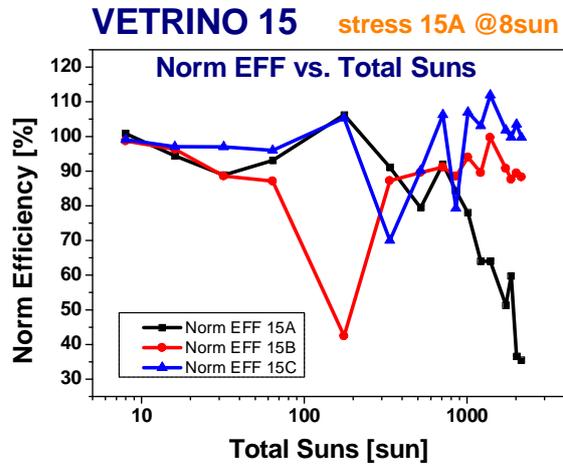
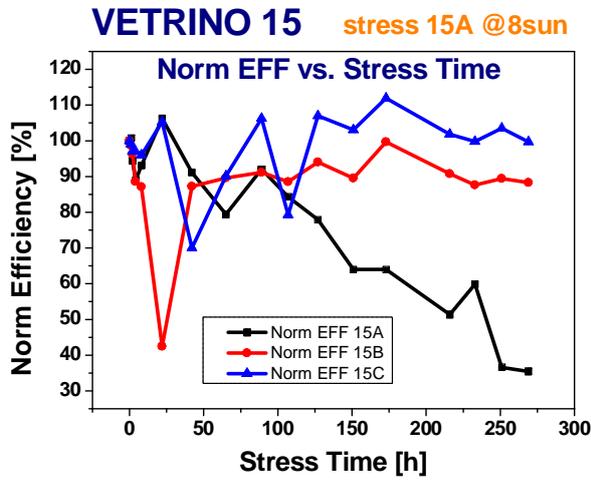


Il grafico mostra l'andamento delle curve di Pout-V della cella 15C durante lo stress ottico a 8sun della cella 15A.

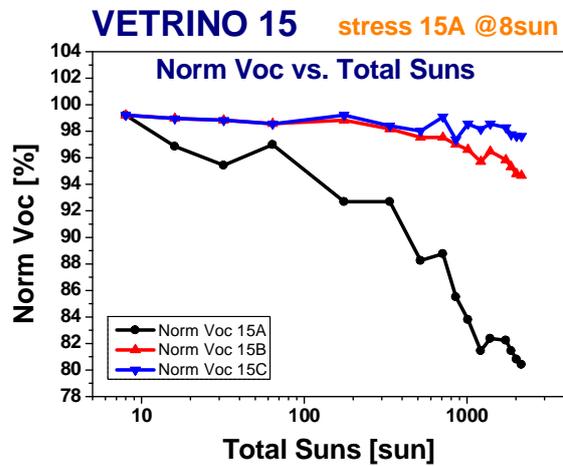
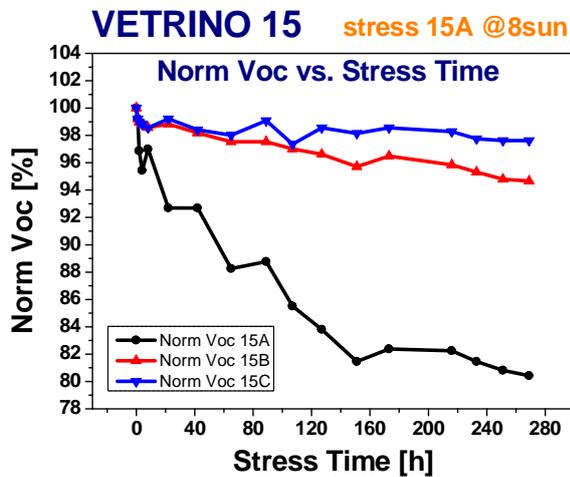


Il grafico mostra l'andamento delle EIS della cella 15C, durante lo stress ottico a 8sun della cella 15A. Come è possibile notare all'aumentare delle ore di stress le curve di EIS non presentano delle modifiche apprezzabili.

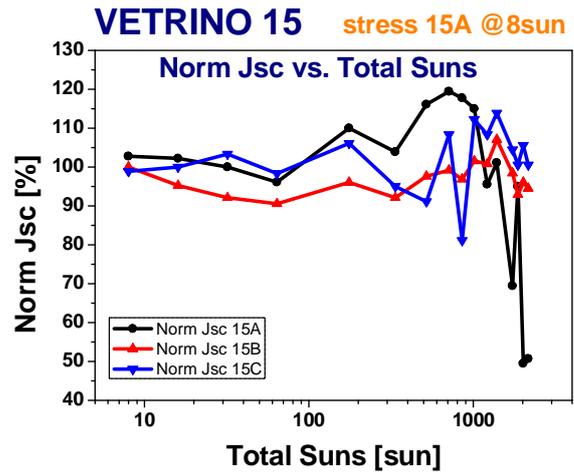
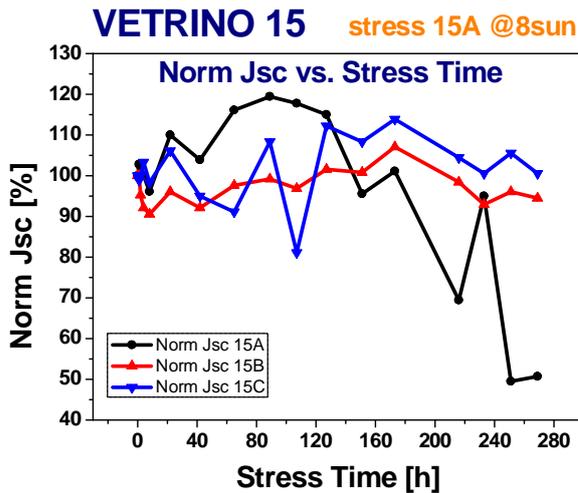
Sono sotto riportati i grafici dell'andamento dei parametri di efficienza, V_{oc} , J_{sc} e FF delle celle 15A-15B-15C relativamente allo stress a 8sun della cella 15A.



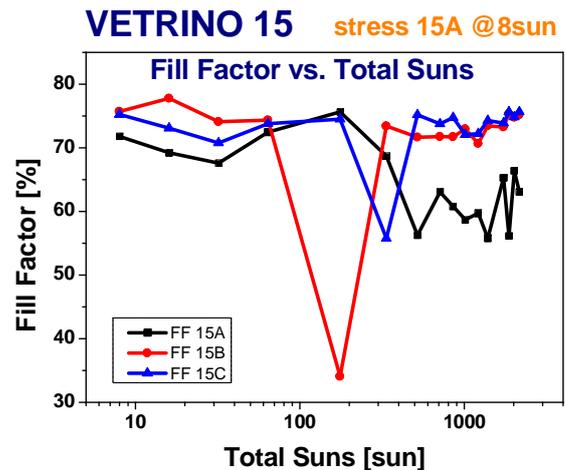
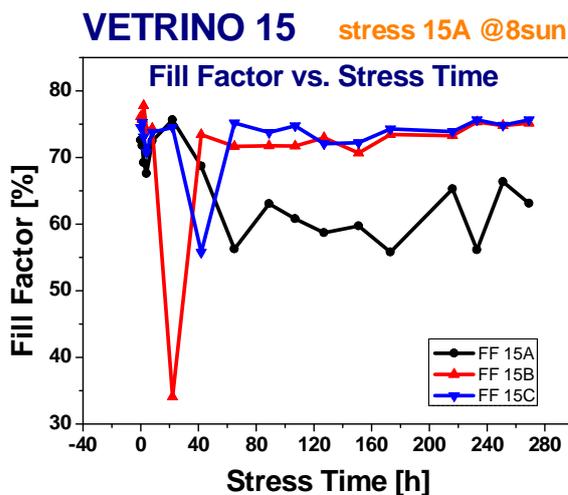
I grafici mostrano l'andamento delle curve di efficienza normalizzata delle tre celle del vetrino 15, durante i vari passi di stress ottico a 8sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare l'efficienza della cella 15A sottoposta a stress a 8sun presenta un calo del 20% in circa 120h, e maggiore del 60% in 269h.



I grafici mostrano l'andamento delle curve di Voc normalizzata delle tre celle del vetrino 15, durante i vari passi di stress ottico a 8sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare la Voc della cella 15A sottoposta a stress a 8sun presenta un calo del 18-19% in circa 150h.

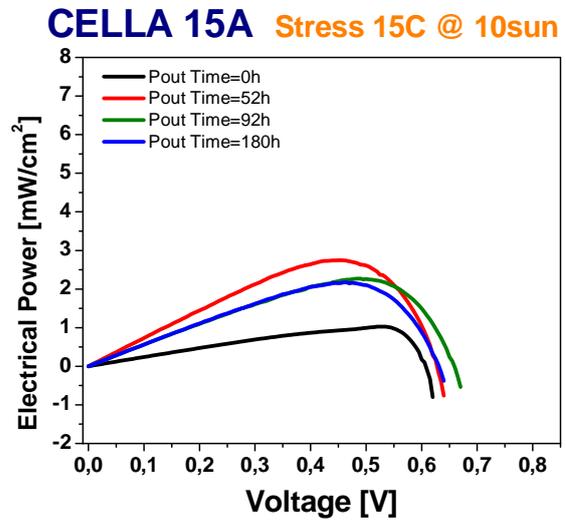
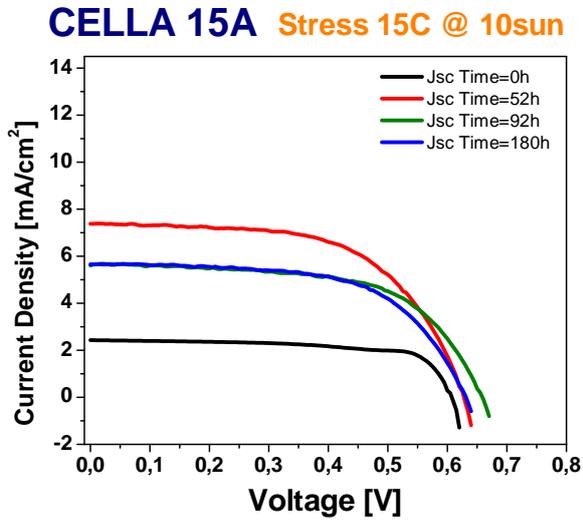


I grafici mostrano l'andamento delle curve di Jsc normalizzata delle tre celle del vetrino 15, durante i vari passi di stress ottico a 8sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare la Jsc della cella 15A sottoposta a stress a 8sun ha inizialmente un aumento del 20%, a cui segue un decadimento del 50%rispetto al valore iniziale.



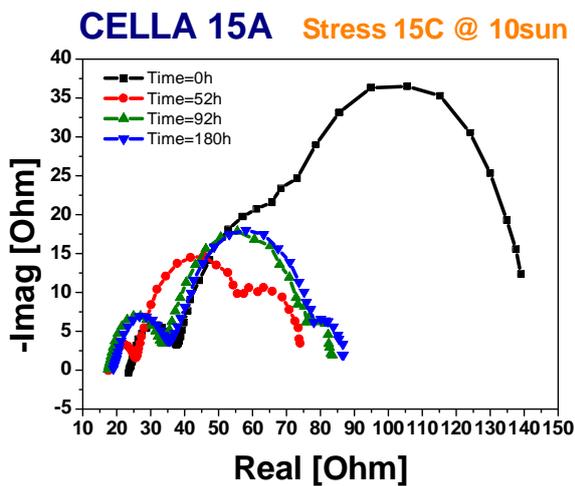
I grafici mostrano l'andamento delle curve del Fill Factor delle tre celle del vetrino 15, durante i vari passi di stress ottico a 8sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare il FF della cella 15A sottoposta a stress a 8sun presenta un calo del 10-15% nelle prime 50h di stress, per poi oscillare attorno al 60%.

5.3.1b Stress della cella 15C a 10sun

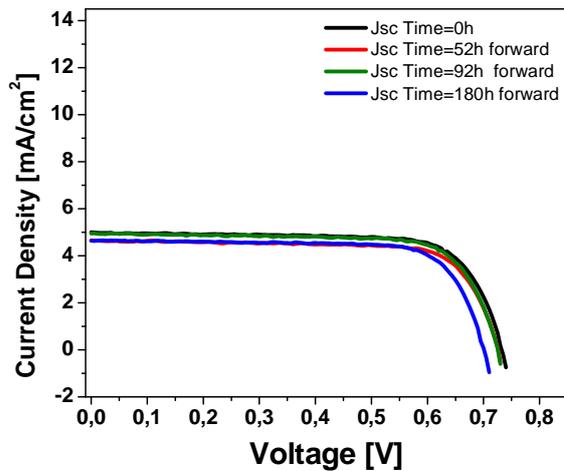


Il grafico mostra l'andamento delle curve di J-V della cella 15A precedentemente stressata a 8sun. La cella a seguito di una prova di I-V Sweep da +1V a -1V presenta un netto miglioramento delle caratteristiche.

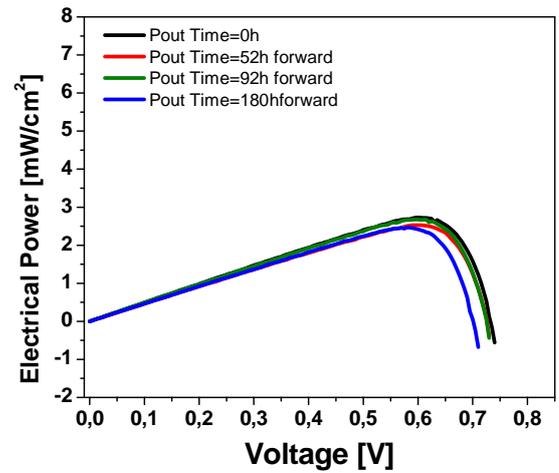
Il grafico mostra l'andamento delle curve di Pout-V della cella 15A precedentemente stressata a 8sun.



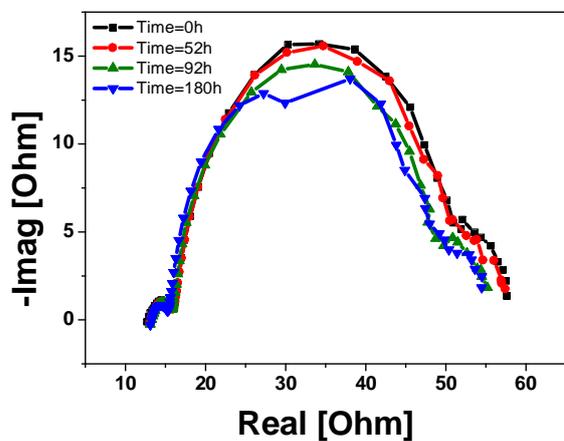
Il grafico mostra l'andamento delle EIS della cella 15A precedentemente stressata a 8sun. Si nota come la prova di I-V Sweep da +1V a -1V abbia migliorato sensibilmente la caratteristica di impedenza.

CELLA 15B Stress 15C @ 10sun

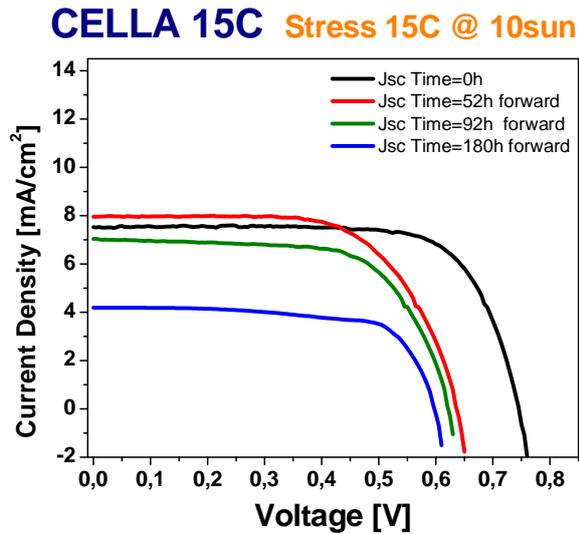
Il grafico mostra l'andamento delle curve di J-V della cella 15B durante lo stress ottico a 10sun della cella 15C. Si può notare come le caratteristiche non si discostino in modo apprezzabile una dall'altra, se non per un calo di Voc al termine dello stress dopo 180h.

CELLA 15B Stress 15C @ 10sun

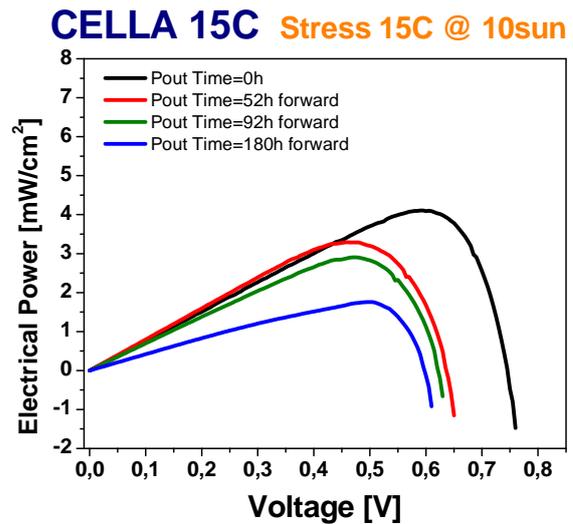
Il grafico mostra l'andamento delle curve di Pout-V della cella 15B durante lo stress ottico a 10sun della cella 15C.

CELLA 15B Stress 15C @ 10sun

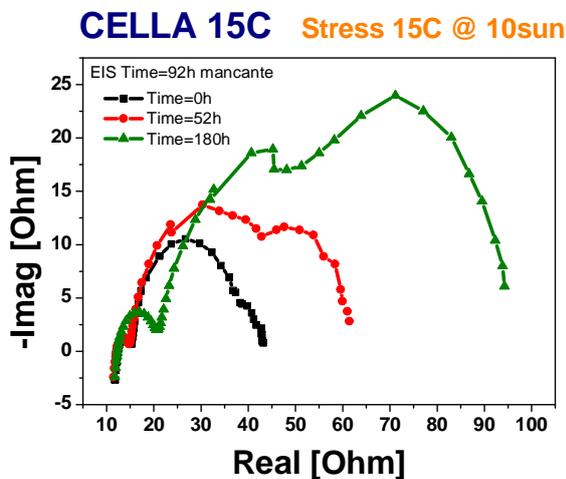
Il grafico mostra l'andamento delle EIS della cella 15B. Si può notare come le curve siano quasi tutte sovrapposte, senza variazioni apprezzabili.



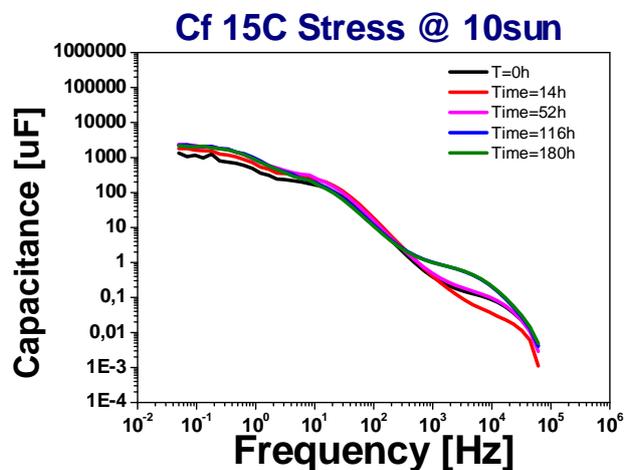
Il grafico mostra le caratteristiche J-V della cella 15C stressata otticamente a 10sun. Come accaduto per lo stress della cella 15A a 8sun, dopo un momentaneo aumento della J_{sc} e calo della V_{oc} , entrambe calano progressivamente con l'aumentare delle ore di stress.



Il grafico mostra le caratteristiche Pout-V della cella 15C stressata otticamente a 10sun. E' possibile notare il calo della potenza erogata all'aumentare delle ore di stress.

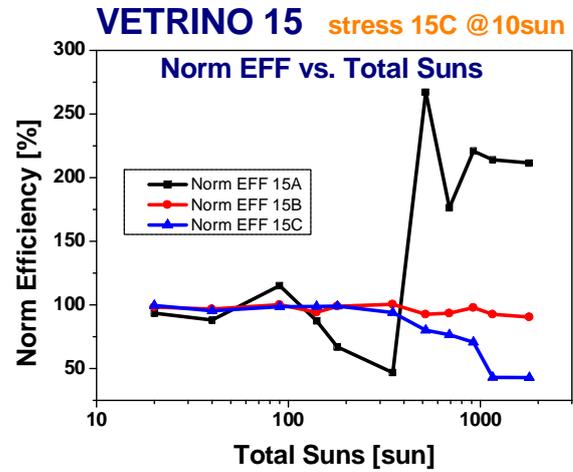
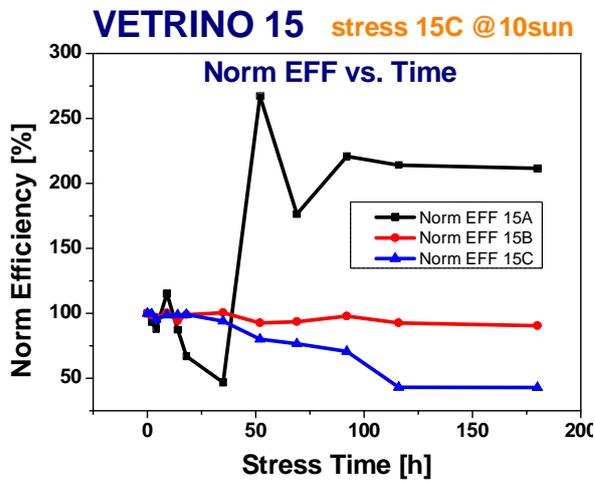


Il grafico mostra l'andamento delle EIS della cella 15C nel corso dello stress ottico a 10sun. Come è possibile notare all'aumentare delle ore di stress, e quindi del degrado della cella, la curva di EIS cambia forma e aumentano sia la parte reale (resistiva) che quella reattiva (capacitiva).

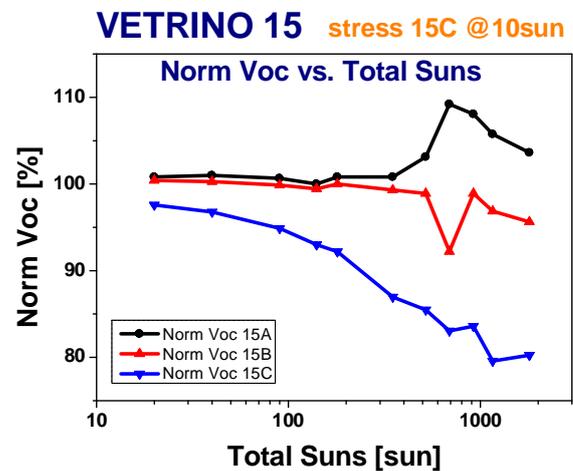
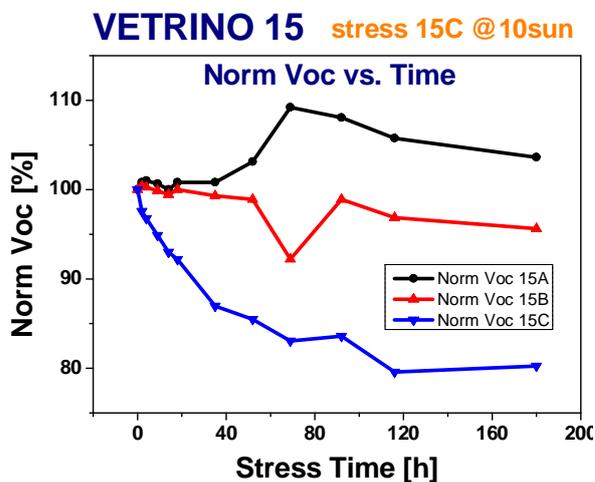


Il grafico mostra l'andamento delle Cf durante lo stress ottico a 10sun. Le caratteristiche mostrano una variabilità delle caratteristiche oltre i kHz.

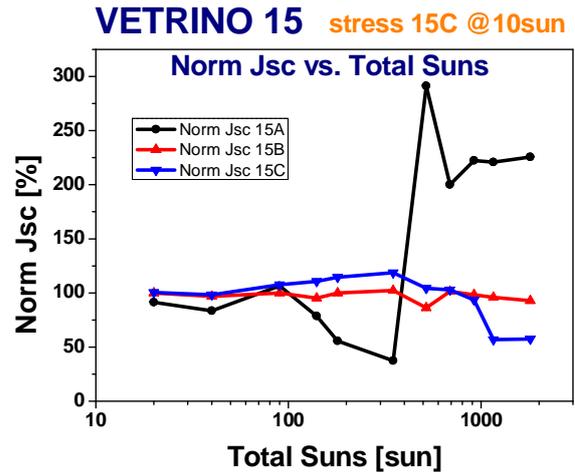
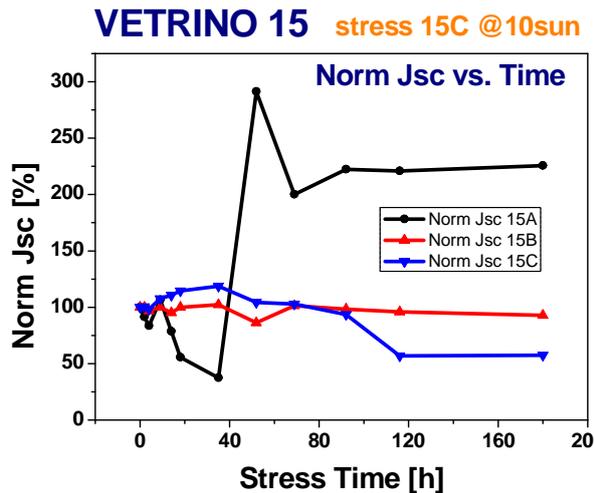
Sono sotto riportati i grafici dell'andamento dei parametri di efficienza, V_{oc} , J_{sc} e FF delle celle 15A-15B-15C relativamente allo stress a 10sun della cella 15C.



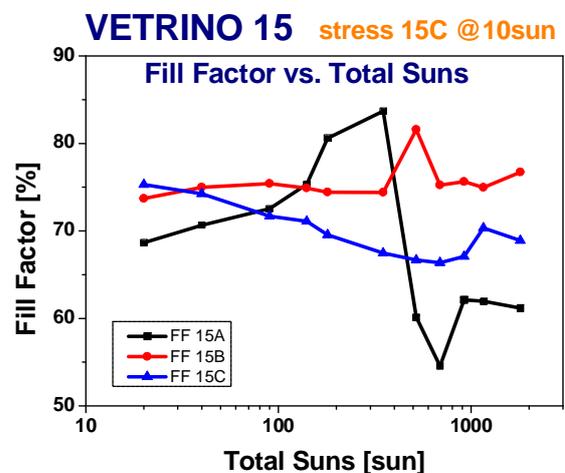
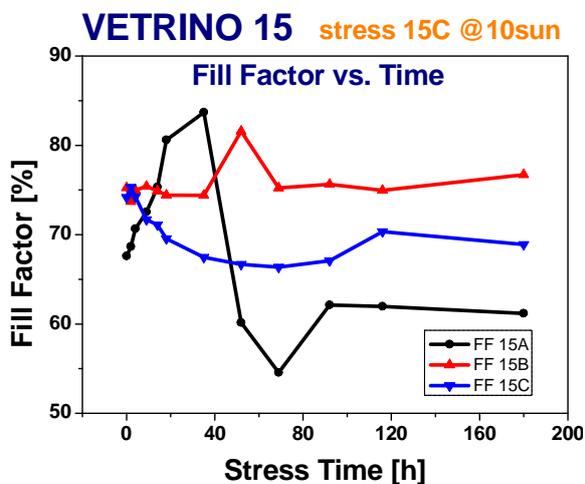
I grafici mostrano l'andamento delle curve di efficienza normalizzata delle tre celle del vetrino 15, durante i vari passi di stress ottico a 10sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare l'efficienza della cella 15C sottoposta a stress ottico a 10sun presenta un calo del 20% nelle prime 50h di stress, per poi scendere al 40-45% dopo circa 120h di stress.



I grafici mostrano l'andamento delle curve di Voc normalizzata delle tre celle del vetrino 15, durante i vari passi di stress ottico a 10sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare la Voc della cella 15C sottoposta a stress ottico a 10sun presenta un trend decrescente che presenta un calo del 20% attorno alle 100h di stress.

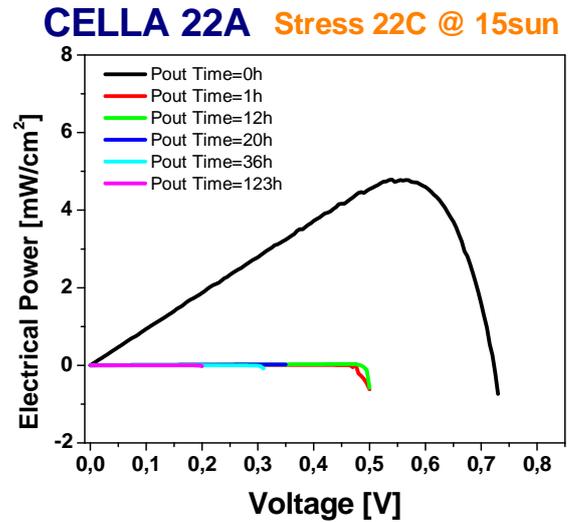
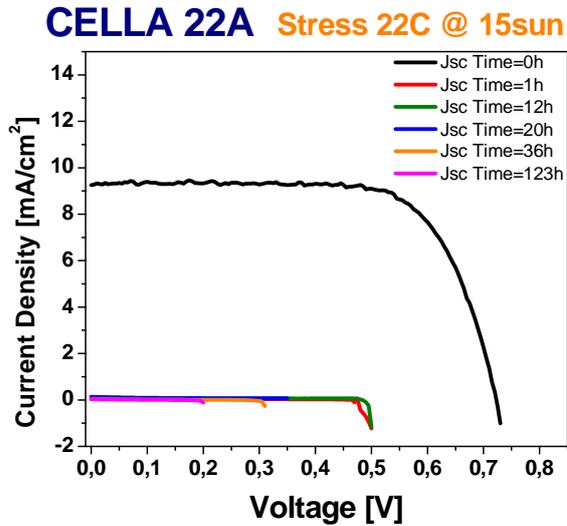


I grafici mostrano l'andamento delle curve di Jsc normalizzata delle tre celle del vetrino 15, durante i vari passi di stress ottico a 10sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare la Jsc della cella 15C sottoposta a stress ottico a 10sun presenta inizialmente una crescita, come rilevato nello stress a 8sun della cella15A, e poi un trend decrescente che porta a un calo del 40% rispetto al valore iniziale dopo circa 120h di stress.

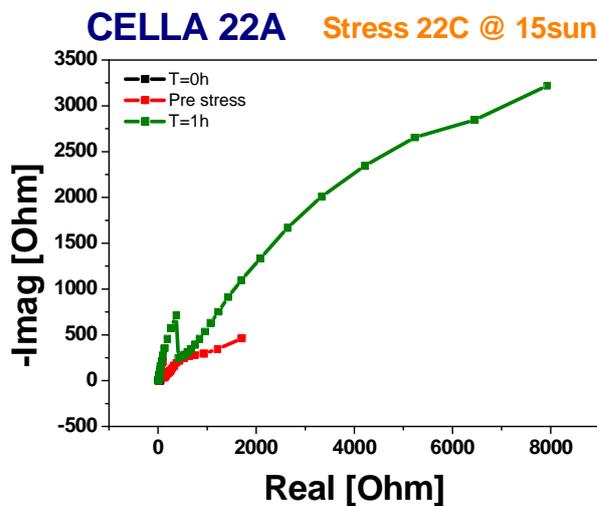


I grafici mostrano l'andamento delle curve del Fill Factor delle tre celle del vetrino 15, durante i vari passi di stress ottico a 10sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare il FF della cella 15C sottoposta a stress ottico a 10sun non presenta un andamento preciso, tende inizialmente a diminuire per poi crescere di qualche punto percentuale, e successivamente decrescere leggermente.

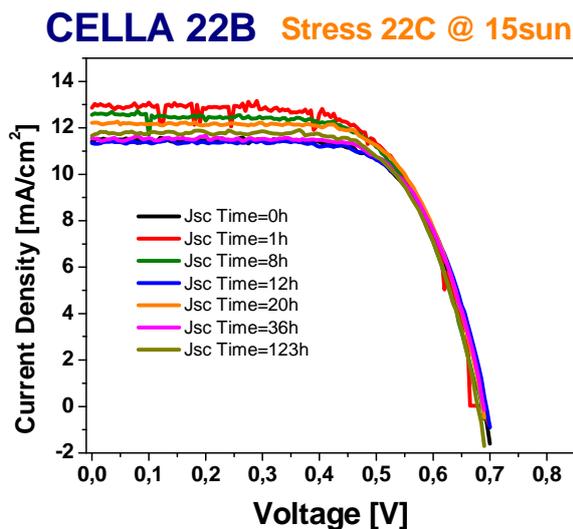
5.3.1c Stress della cella 22C a 15sun



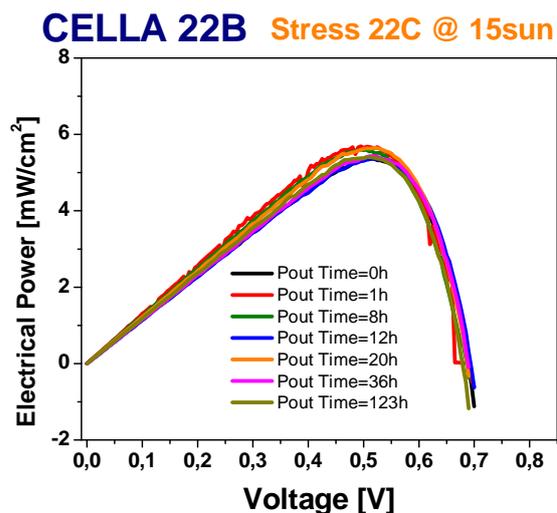
La cella 22A si è danneggiata nel corso del primo passo d stress, e le caratteristiche ricavate non sono indicative di alcun tipo di comportamento.



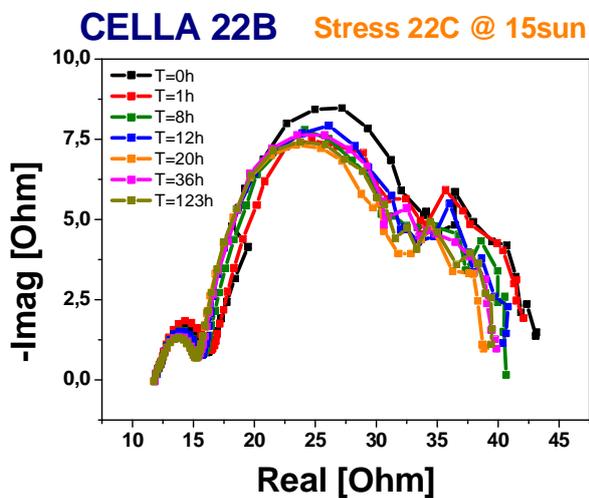
Il grafico di EIS della cella 22A evidenzia in modo inequivocabile il danneggiamento della cella stessa, presentando valori elevati sia nella parte resistiva che in quella immaginaria.



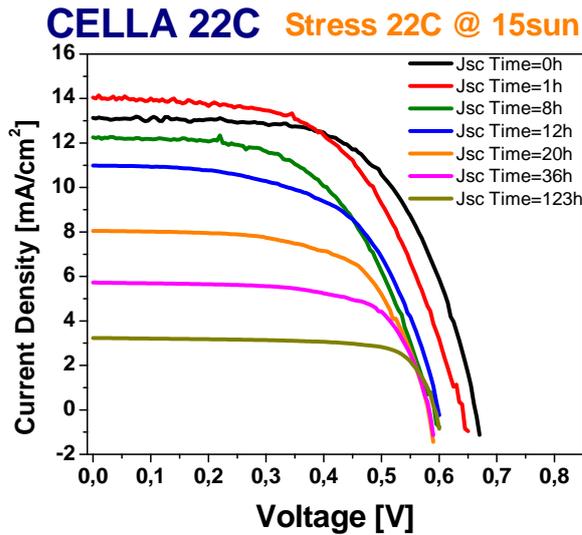
Il grafico mostra l'andamento delle curve di J-V della cella 22B durante lo stress ottico a 15sun della cella 22C. Si può notare come le caratteristiche non si discostino in modo apprezzabile una dall'altra; si evidenzia un leggero aumento della Jsc nelle misure successive ai primi passi, che presentano per altro un po' di rumore.



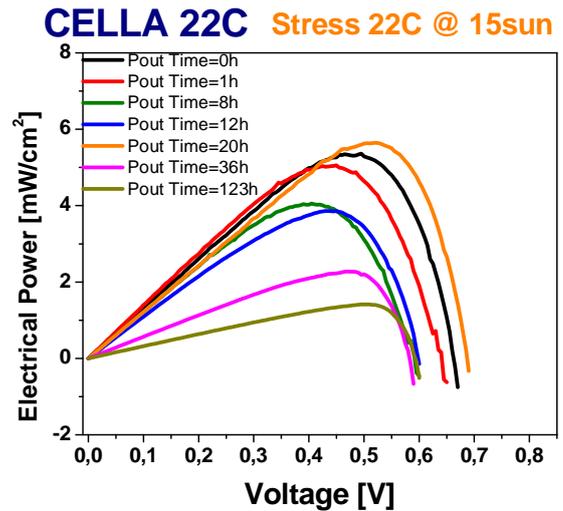
Il grafico mostra l'andamento delle curve di Pout-V della cella 22B durante lo stress ottico a 15sun della cella 22C.



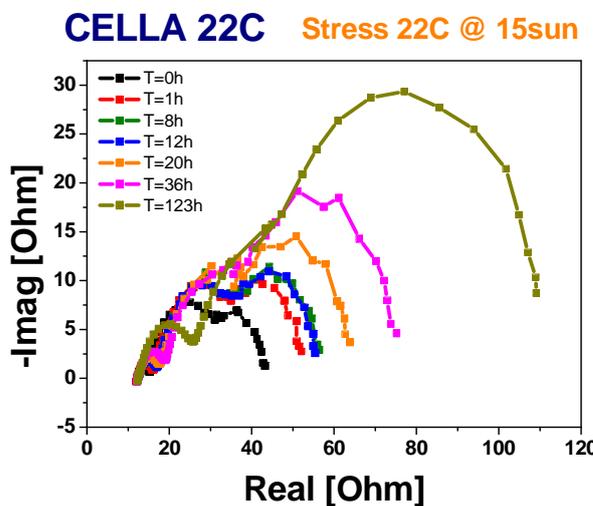
Il grafico di EIS della cella 22B non evidenzia alcuna variazione apprezzabile nel corso dello stress ottico accelerato della cella 22C.



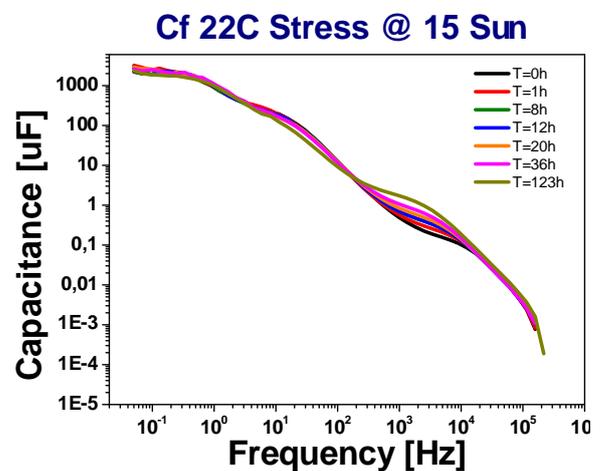
Il grafico mostra le caratteristiche J-V della cella 22C stressata otticamente a 15sun. Come accaduto negli stress precedenti, si nota l'aumento della Jsc e calo della Voc dopo il primo passo, a cui segue il calo di evidente della Jsc e un attestamento della Voc attorno ai 600mV con un calo del 20% rispetto al valore iniziale.



Il grafico mostra le caratteristiche Pout-V della cella 22C stressata otticamente a 15sun. E' possibile notare il calo progressivo della potenza erogata all'aumentare delle ore di stress.

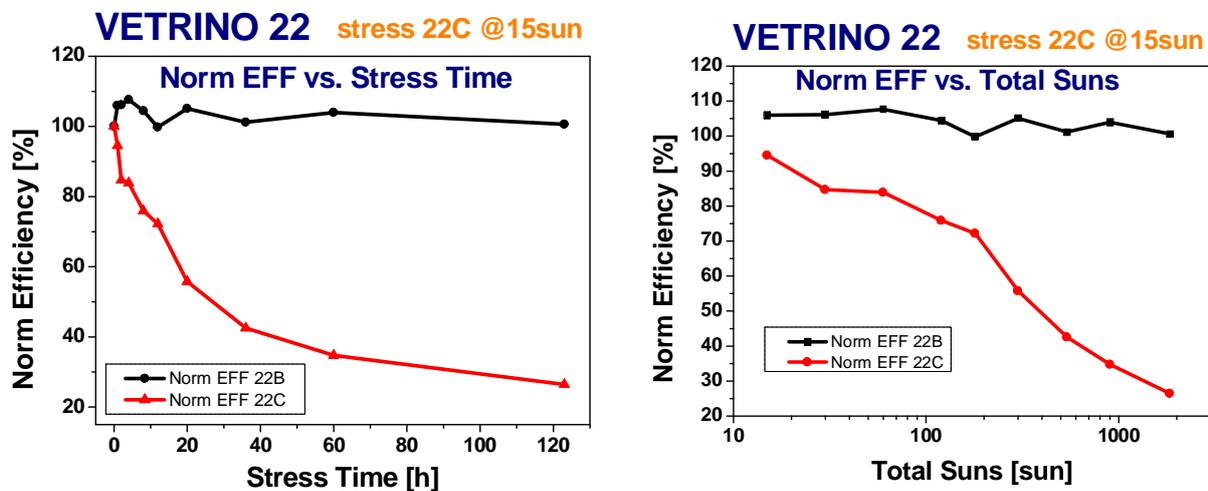


Il grafico mostra l'andamento delle EIS della cella 22C nel corso dello stress ottico a 15sun. Come è possibile notare all'aumentare delle ore di stress, e quindi del degrado della cella, la curva di EIS cambia forma e aumentano sia la parte reale (resistiva) che quella reattiva (capacitiva).

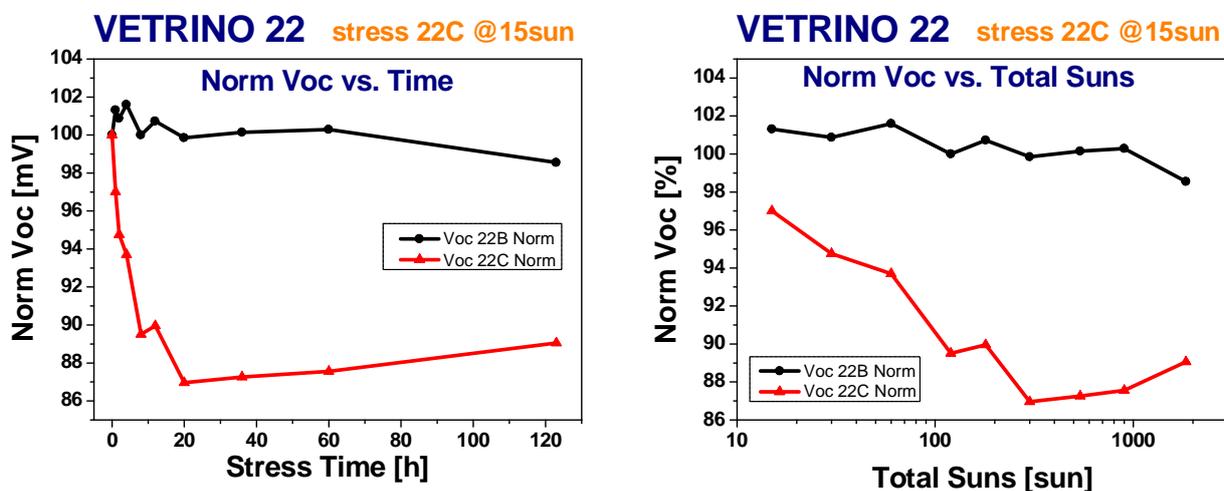


Il grafico mostra l'andamento delle Cf durante lo stress ottico a 15sun della cella 22C. Le caratteristiche mostrano una variabilità delle caratteristiche attorno alla soglia dei kHz.

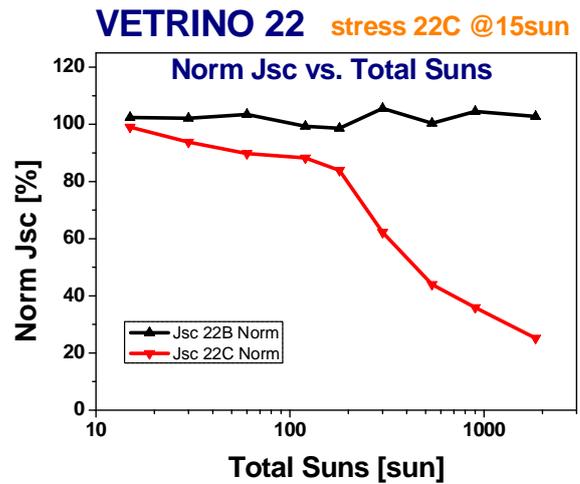
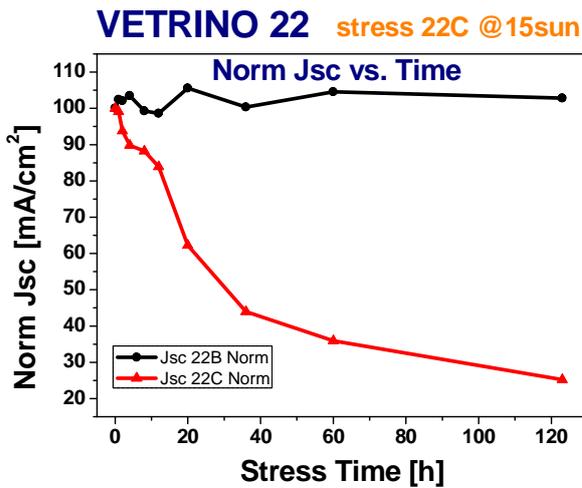
Sono sotto riportati i grafici dell'andamento dei parametri di efficienza, V_{oc} , J_{sc} e FF delle celle 22B-22C relativamente allo stress a 15sun della cella 22C.



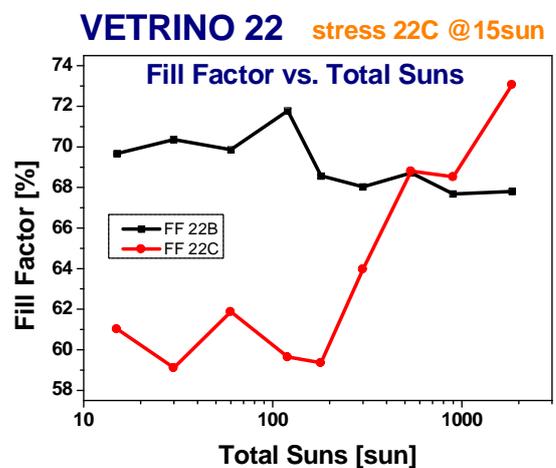
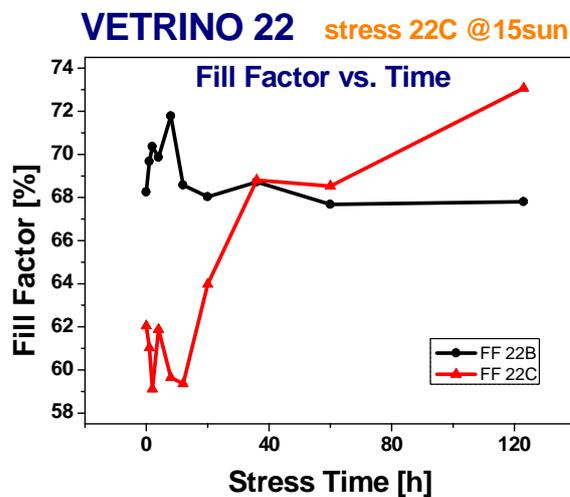
I grafici mostrano l'andamento delle curve di efficienza normalizzata delle due celle del vetrino 22, durante i vari passi di stress ottico a 15sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare l'efficienza della cella 22C sottoposta a stress ottico a 15sun presenta un calo del 20% nelle prime 10h di stress, per poi scendere sotto il 30% dopo circa 120h di stress.



I grafici mostrano l'andamento delle curve di Voc normalizzata delle due celle del vetrino 22, durante i vari passi di stress ottico a 15sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare la Voc della cella 22C sottoposta a stress ottico a 15sun presenta un calo del 12-13% nelle prime 20h di stress, e presenta poi un leggero trend di crescita fino al termine dello stress.

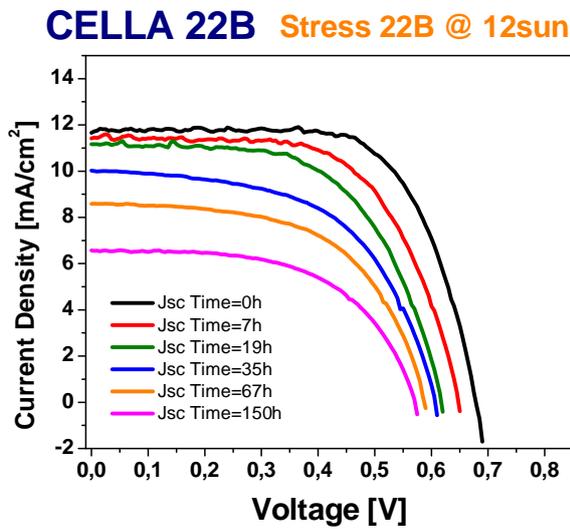


I grafici mostrano l'andamento delle curve di Jsc normalizzata delle due celle del vetrino 22, durante i vari passi di stress ottico a 15sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare la Jsc della cella 22C sottoposta a stress ottico a 15sun presenta un trend di degrado monotono con un calo del 20% nelle prime 20h di stress, per poi scendere sotto il 30% del valore iniziale al termine dello stress ottico.

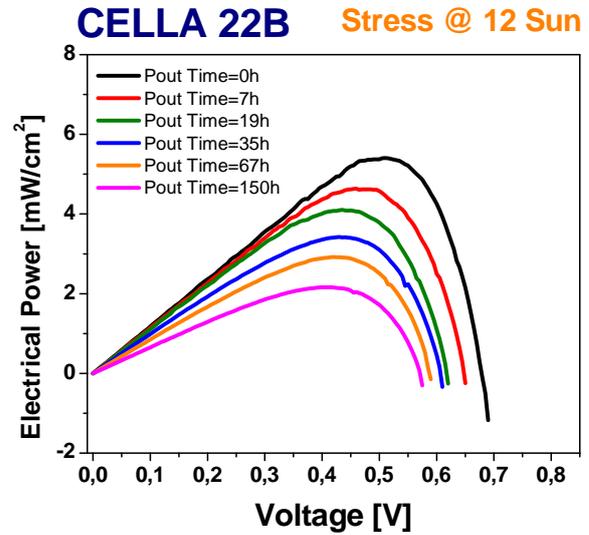


I grafici mostrano l'andamento delle curve del Fill Factor delle due celle del vetrino 22, durante i vari passi di stress ottico a 15sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare il FF della cella 22C sottoposta a stress ottico a 15sun non presenta un comportamento preciso.

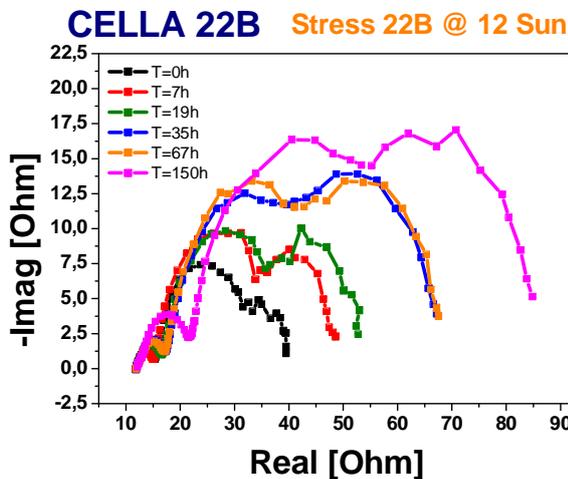
5.3.1d Stress della cella 22B a 12sun



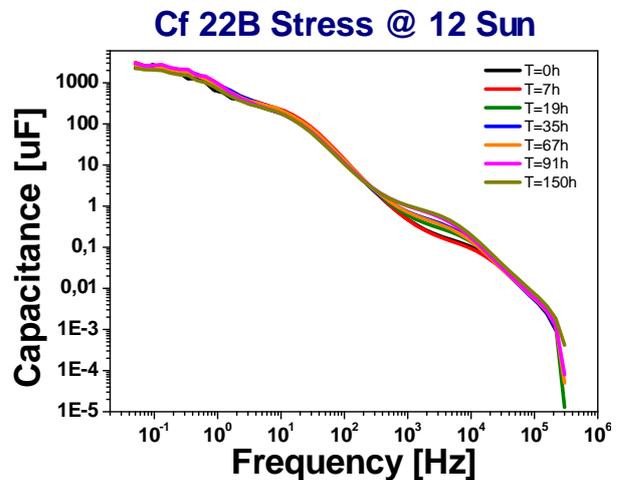
Il grafico mostra le caratteristiche J-V della cella 22B stressata otticamente a 12sun. Si può notare un calo contemporaneo sia della Voc che della Jsc con l'aumentare delle ore di stress



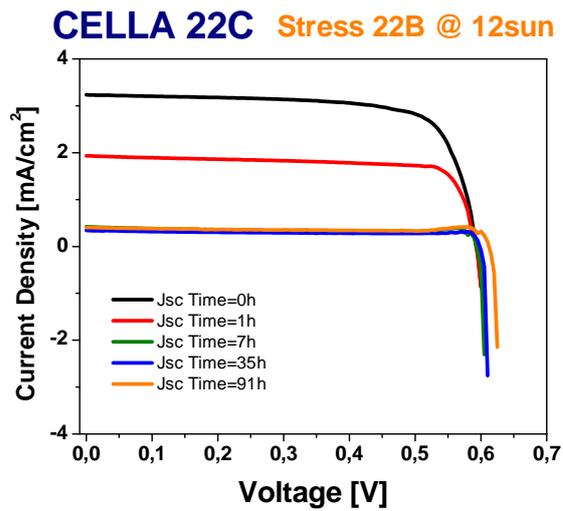
Il grafico mostra le caratteristiche Pout-V della cella 22B stressata otticamente a 12sun. E' possibile notare il calo progressivo della potenza erogata all'aumentare delle ore di stress.



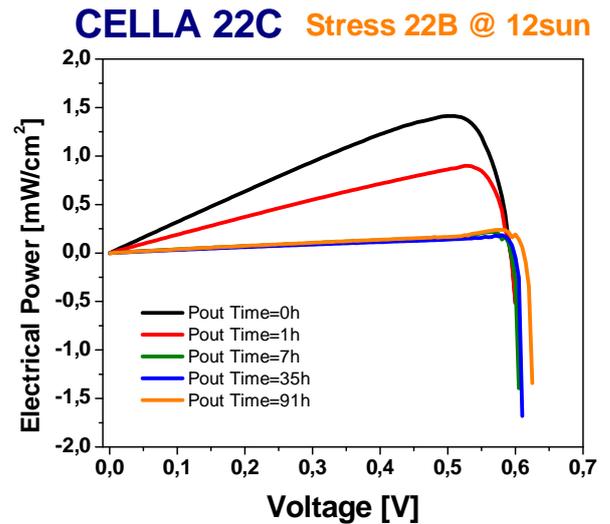
Il grafico mostra l'andamento delle EIS della cella 22B nel corso dello stress ottico a 12sun. Come è possibile notare all'aumentare delle ore di stress, e quindi del degrado della cella, la curva di EIS cambia forma e aumentano sia la parte reale (resistiva) che quella reattiva (capacitiva).



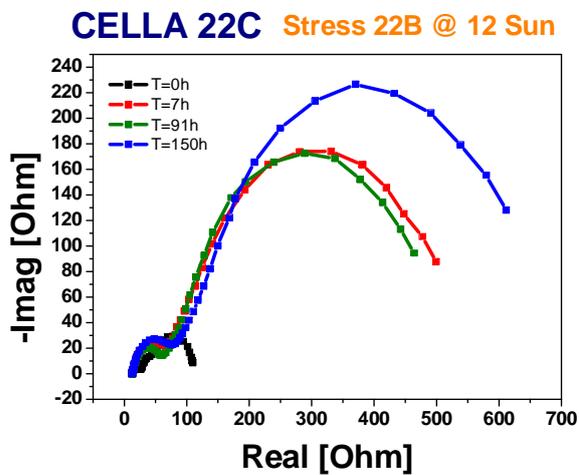
Il grafico mostra l'andamento delle Cf durante lo stress ottico a 12sun della cella 22B. Le caratteristiche mostrano una variabilità delle caratteristiche attorno alla soglia dei kHz.



Il grafico mostra le caratteristiche J-V della cella 22C precedentemente stressata a 15sun, La cella continua a degradare, probabilmente favorita dalla temperatura generata dallo stress ottico della cella 22B.

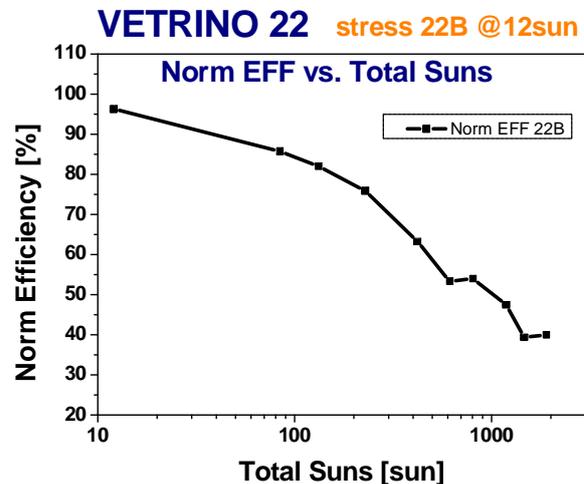
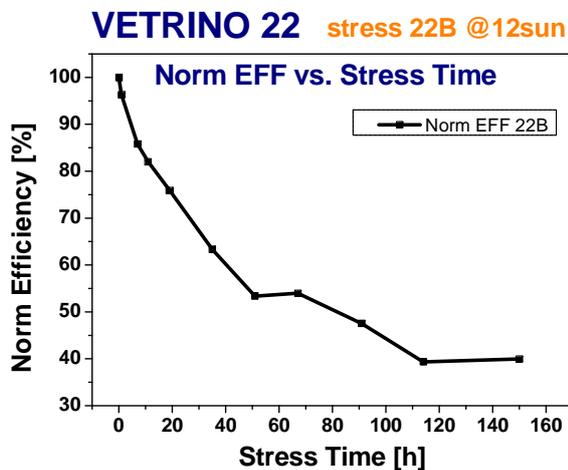


Il grafico mostra le caratteristiche Pout-V della cella 22C precedentemente stressata a 15sun, La cella continua a degradare, probabilmente favorita dalla temperatura generata dallo stress ottico della cella 22B.

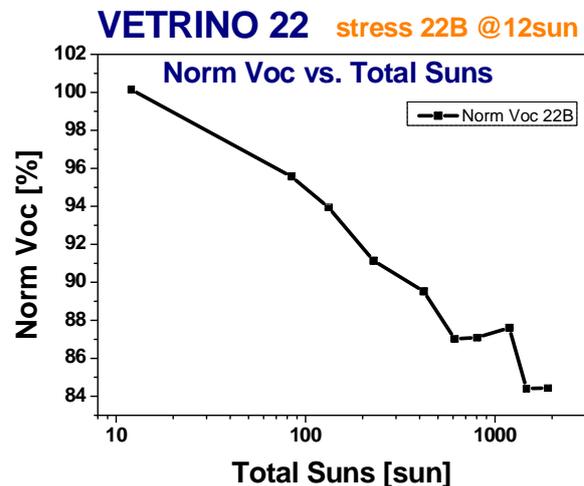
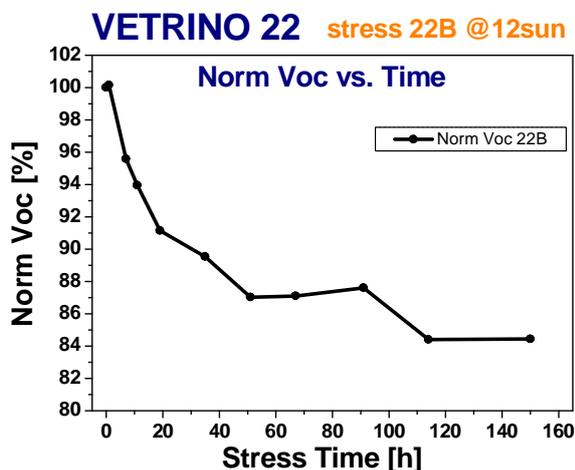


La caratteristica di EIS evidenzia ulteriormente il degrado della cella.

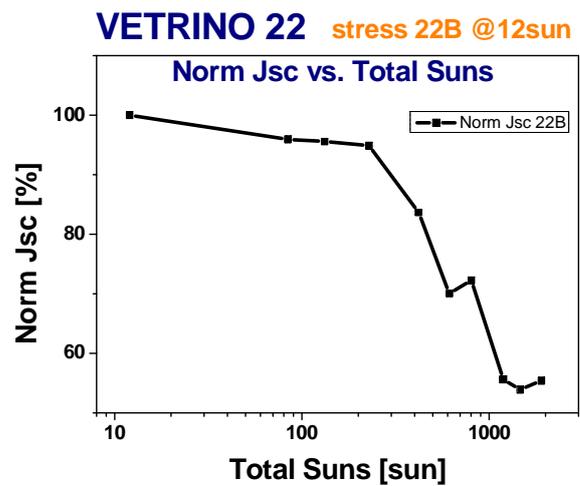
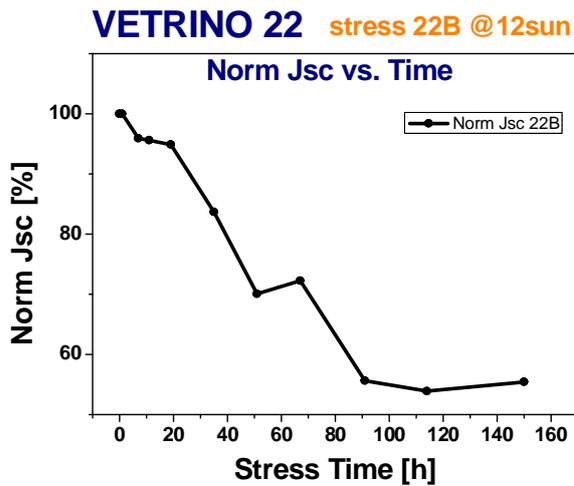
Sono sotto riportati i grafici dell'andamento dei parametri di efficienza, V_{oc} , J_{sc} e FF della cella 22B relativamente allo stress a 12sun (la cella 22C non viene riportata perché danneggiata).



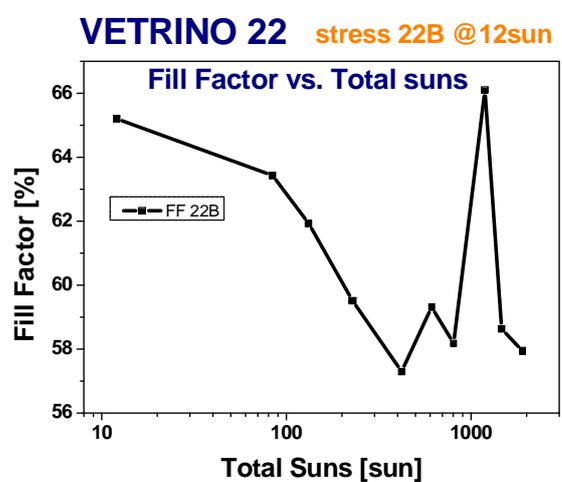
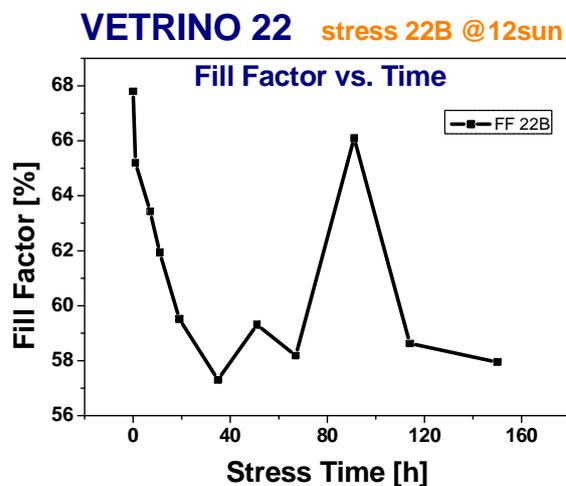
I grafici mostrano l'andamento delle curve di efficienza normalizzata della cella 22B durante i vari passi di stress ottico a 12sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare l'efficienza della cella 22B sottoposta a stress ottico a 12sun presenta un calo del 20% nelle prime 20h di stress, per poi scendere 40% del valore iniziale dopo circa 110h di stress.



I grafici mostrano l'andamento delle curve di Voc normalizzata della cella 22B durante i vari passi di stress ottico a 12sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare la Voc della cella 22B sottoposta a stress ottico a 12sun presenta un trend di decrescente con un calo del 12-13% nelle prime 50h di stress, per poi scendere al 15-16% del valore iniziale dopo circa 110h di stress.



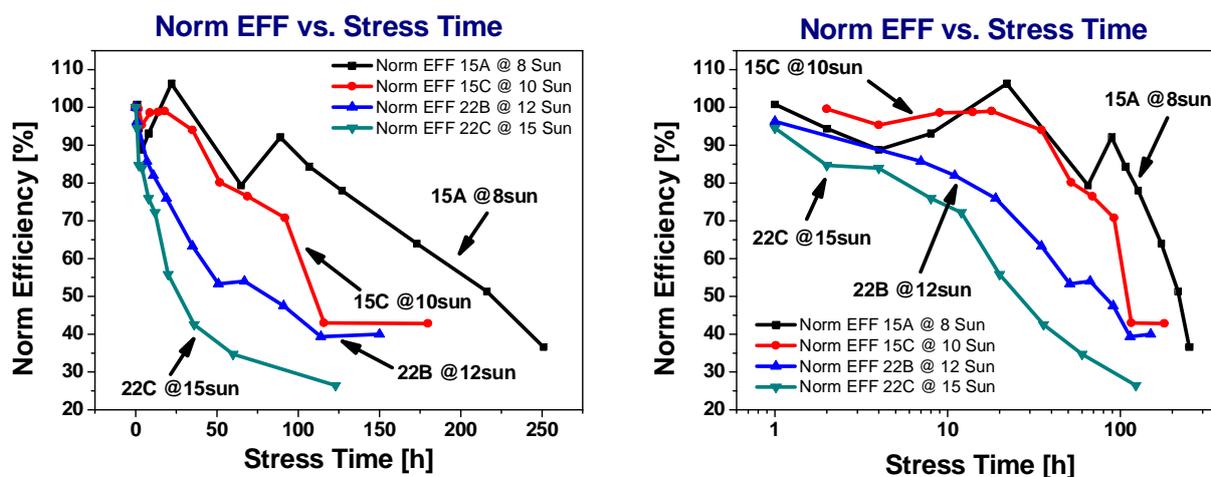
I grafici mostrano l'andamento delle curve di Voc normalizzata della cella 22B durante i vari passi di stress ottico a 12sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare la Voc della cella 22B sottoposta a stress ottico a 12sun presenta un trend di decrescente con un calo del 12-13% nelle prime 50h di stress, per poi scendere al 15-16% del valore iniziale dopo circa 110h di stress.



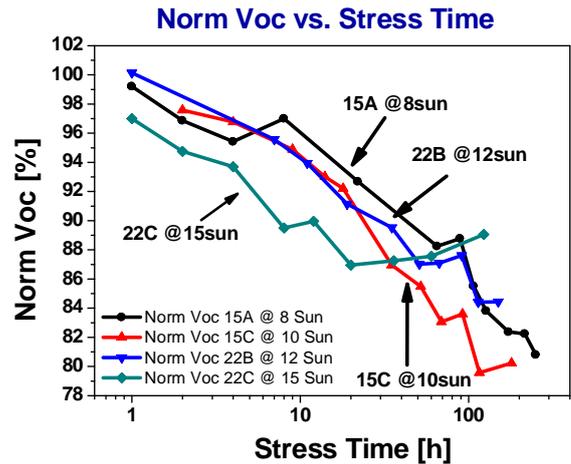
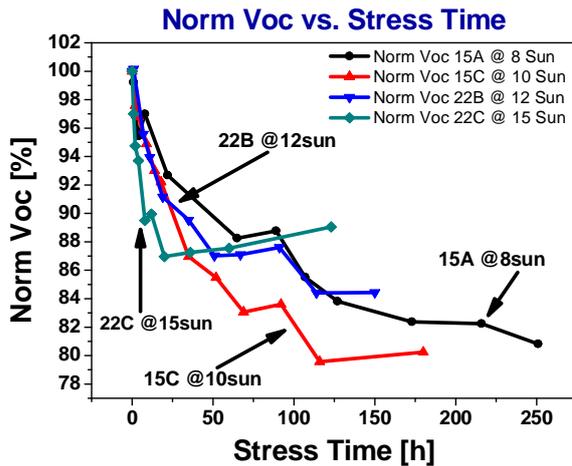
I grafici mostrano l'andamento delle curve del Fill Factor della cella 22B durante i vari passi di stress ottico a 12sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress e dei sun totali assorbiti. Come è possibile notare il FF della cella 22B sottoposta a stress ottico a 12sun presenta un trend di decrescente con un calo del 10% nelle prime 40h di stress, per poi assumere un carattere variabile.

5.3.2 Figure di merito: confronto alle diverse potenze ottiche di stress

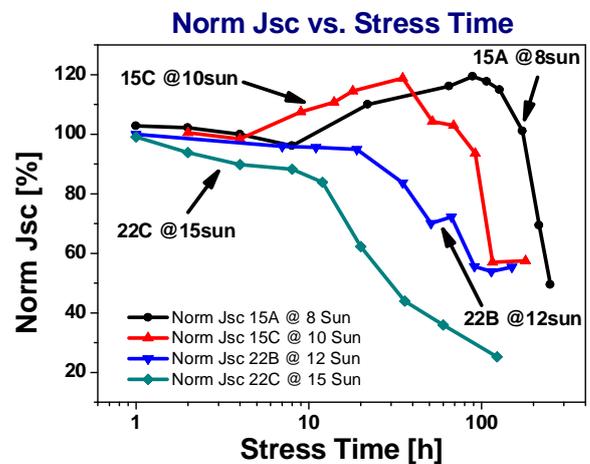
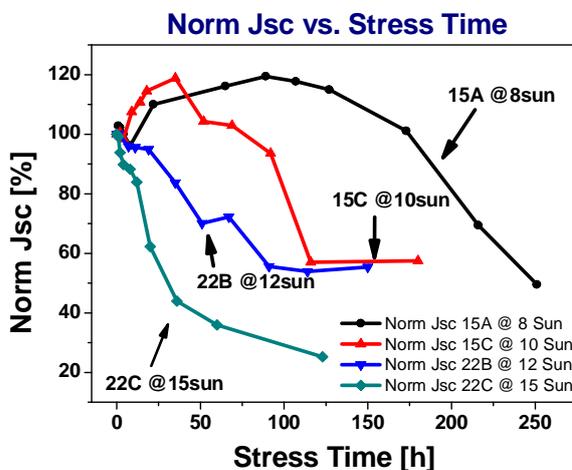
Al fine di poter meglio comprendere il comportamento delle celle stressate e le differenze che vi sono tra gli stress effettuati alle varie potenze ottiche (8-10-12-15sun), sono stati realizzati dei grafici di confronto dei parametri di efficienza, Voc, Jsc e FF in funzione prima del tempo e poi dei sun totali assorbiti dalla cella. I grafici sono riportati e commentati di seguito.



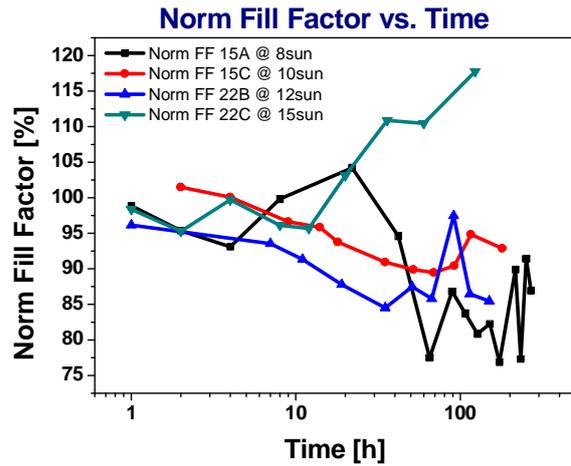
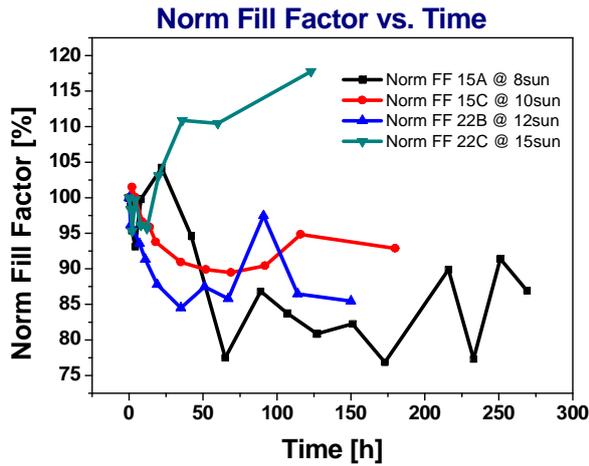
Nei due grafici sopra riportati sono mostrati gli andamenti dell'efficienza delle quattro celle stressate alle diverse potenze ottiche in funzione del tempo di stress (in scala lineare e logaritmica). Come si può notare, all'aumentare della potenza ottica di stress aumenta la velocità di degrado della cella; si può inoltre notare come salendo con le potenze ottiche a 12 e 15sun il comportamento tende ad assumere un comportamento di tipo esponenziale.



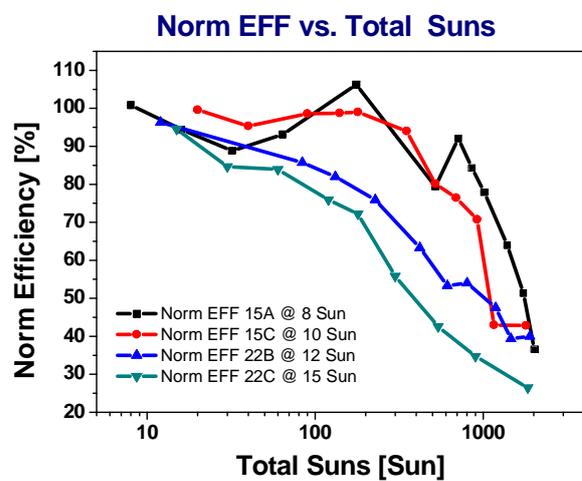
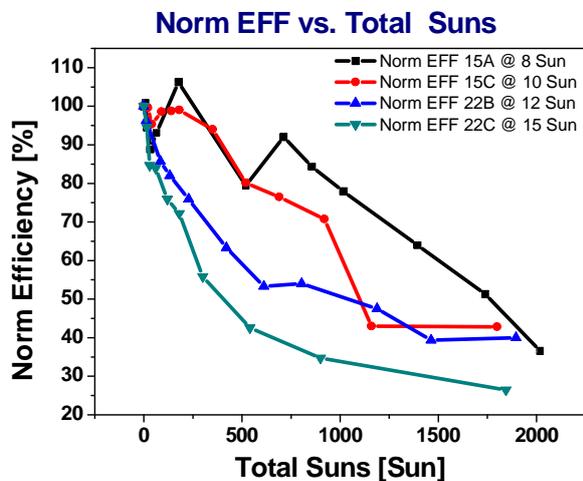
Nei due grafici sopra riportati sono mostrati gli andamenti della Voc delle quattro celle stressate alle diverse potenze ottiche in funzione del tempo di stress (in scala lineare e logaritmica). Come si può notare, più aumenta della potenza ottica di stress e più velocemente cala la Voc delle celle. Va notato come la Voc della 22C stressata a 15sun dopo un iniziale e brusco calo, inizi a crescere nuovamente; è da segnalare inoltre il fatto che la cella 22B stressata a 12sun degrada meno velocemente della 15C stressata a 10sun, facendo supporre una disomogeneità tra celle appartenenti a vetri differenti.



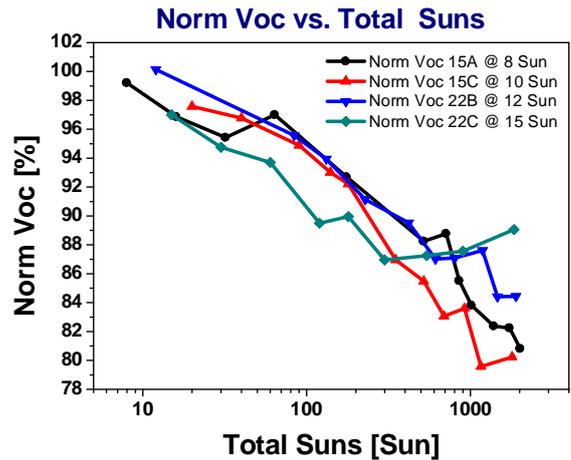
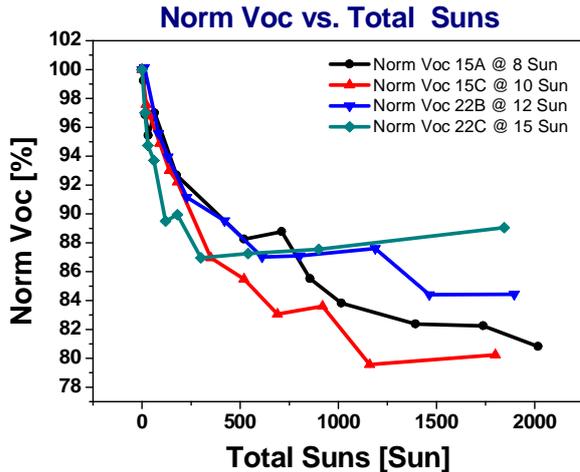
Nei due grafici sopra riportati sono mostrati gli andamenti della Jsc delle quattro celle stressate alle diverse potenze ottiche in funzione del tempo di stress (in scala lineare e logaritmica). Fermo restando che all'aumentare della potenza ottica aumenta la velocità di degrado della Jsc, si può notare che il comportamento della Jsc si può separare nettamente in due parti. Le celle stressate a 8 e 10sun presentano un iniziale aumento della Jsc (più accentuato a 8sun) seguito da un calo della stessa con il proseguo dello stress; le celle stressate a 12 e 15sun invece denunciano un immediato calo della Jsc, con un trend esponenziale nel caso della 22C stressata a 15sun.



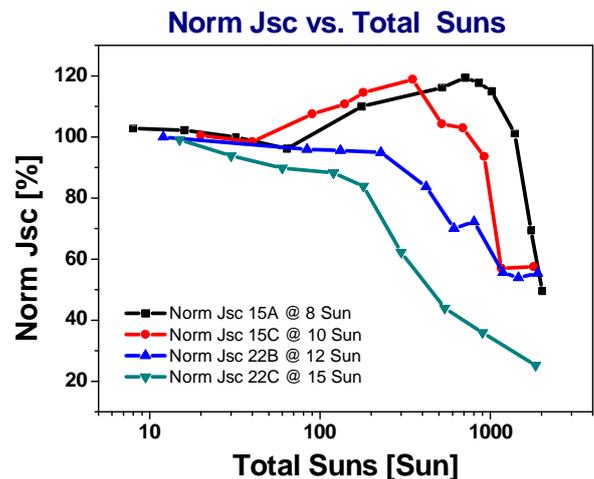
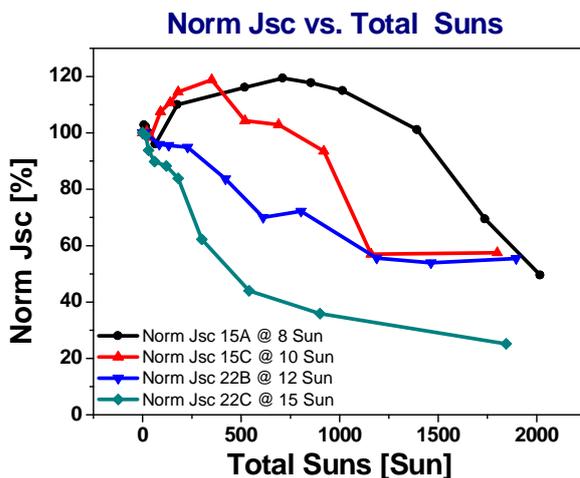
Nei due grafici sopra riportati sono mostrati gli andamenti del Fill Factor delle quattro celle stressate alle diverse potenze ottiche in funzione del tempo di stress (in scala lineare e logaritmica). Non si evidenzia un comportamento univoco del FF. Nel caso delle celle 15C e 22B si può riconoscere una sorta di andamento decrescente, mentre la 15A cala bruscamente dopo poche ore di stress per poi assumere un valore instabile fino al termine dello stress; invece la cella 22C stressata a 15sun presenta un Fill Factor con un andamento crescente.



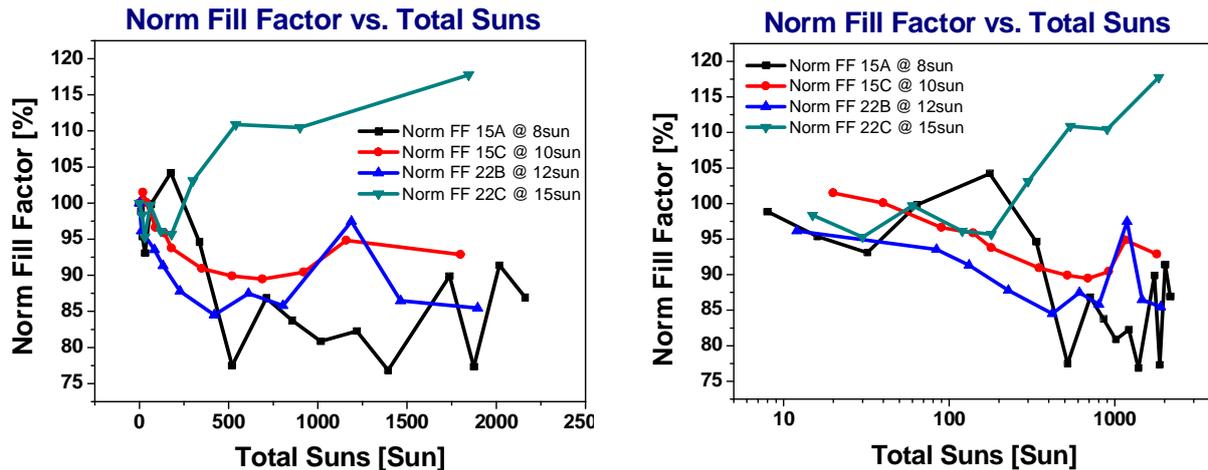
Nei due grafici sopra riportati sono mostrati gli andamenti dell'efficienza delle quattro celle stressate alle diverse potenze ottiche in funzione dei sun totali assorbiti dalla cella durante lo stress (in scala lineare e logaritmica), ovvero in funzione dell'energia assorbita. Come si può notare, all'aumentare della potenza ottica di stress aumenta la velocità di degrado della cella; si può inoltre notare come salendo con le potenze ottiche a 12 e 15sun il comportamento tende ad assumere un comportamento di tipo esponenziale monotono decrescente. Alle potenze ottiche di 8 e 10sun l'efficienza assume un andamento decrescente monotono successivamente ai primi passi di stress.



Nei due grafici sopra riportati sono mostrati gli andamenti della Voc delle quattro celle stressate alle diverse potenze ottiche in funzione dei sun totali assorbiti dalla cella durante lo stress (in scala lineare e logaritmica), ovvero in funzione dell'energia assorbita. Il calo della tensione di circuito aperto, nei primi passi, è decisamente più veloce con l'aumentare della potenza ottica di stress. Dopo i primi passi si può notare come la Voc della cella 22C stressata a 15sun tenda ad aumentare nuovamente di un paio di punti percentuali; come già detto nel confronto della Voc in funzione del tempo di stress, si può notare come il degrado della Voc a 12sun segua quello a che si ha 10sun fino a 600 sun totali assorbiti, dopo di che non decresce ne più velocemente ne allo stesso modo rispetto a quello a 10sun. Questo comportamento può essere attribuito a una scarsa uniformità di comportamento tra celle appartenenti a vetri differenti.

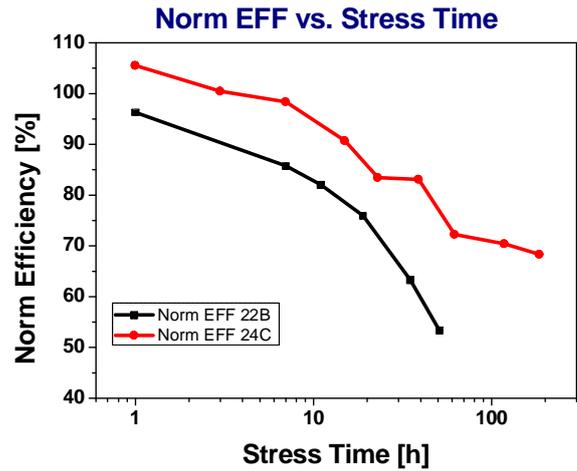
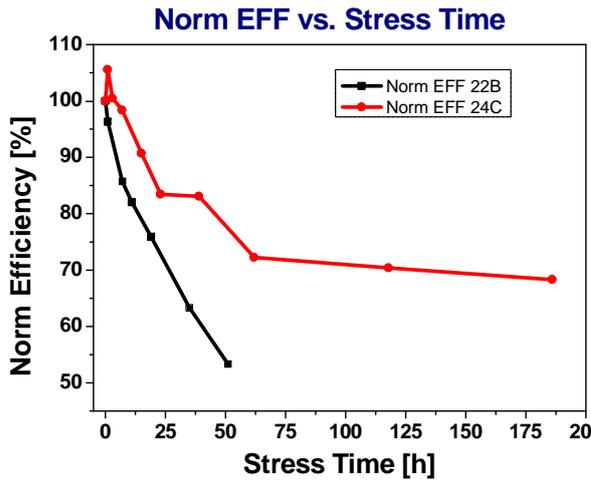


Nei due grafici sopra riportati sono mostrati gli andamenti della Jsc delle quattro celle stressate alle diverse potenze ottiche in funzione dei sun totali assorbiti dalla cella durante lo stress (in scala lineare e logaritmica), ovvero in funzione dell'energia assorbita. Come detto a elevate potenze l'andamento è monotono decrescente di tipo esponenziale, mentre a potenze inferiori la Jsc tende prima ad aumentare, per poi decrescere come alla alte potenze.

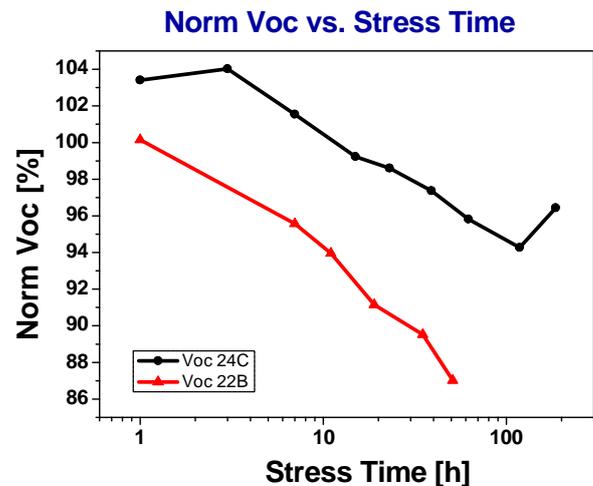
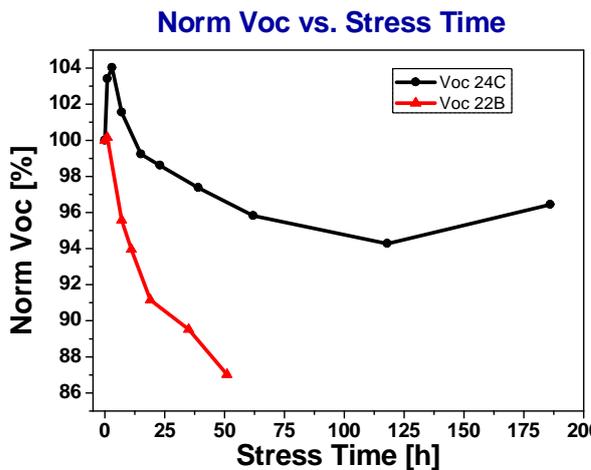


Nei due grafici sopra riportati sono mostrati gli andamenti del Fill Factor delle quattro celle stressate alle diverse potenze ottiche in funzione dei sun totali assorbiti dalla cella durante lo stress (in scala lineare e logaritmica), ovvero in funzione dell'energia assorbita. Il comportamento del FF non è univoco, e non ben comprensibile. Ad eccezione della cella 22C stressata a 15sun il cui FF tende a crescere dopo i primi passi di stress, gli altri FF tendono a calare ma la misura è molto rumorosa.

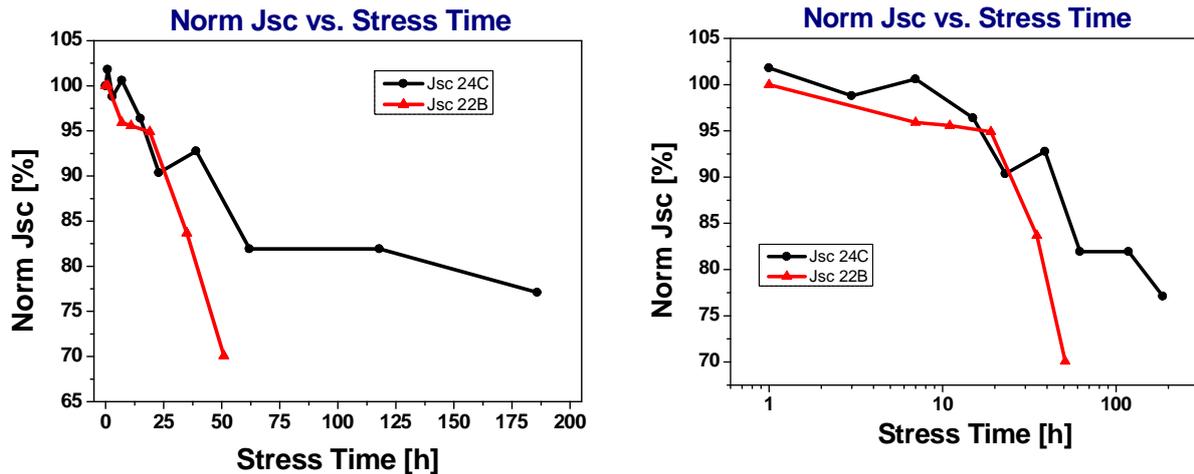
Dal confronto dei parametri alle varie potenze di stress è emerso un carattere di omogeneità delle caratteristiche tra celle appartenenti allo stesso vetrino, mentre esse non sono più confrontabili tra celle di vetriini differenti. A maggior riprova è stato effettuato un ulteriore stress ottico alla potenza di 12sun su una cella appartenente ad un vetrino fresh, e si è verificato il medesimo comportamento di disomogeneità tra celle appartenenti a diversi vetriini.



I due grafici mostrano gli andamenti dell'efficienza delle celle 22B e 24C stressate alla stessa potenza ottica di 12sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress in scala lineare e logaritmica. Come si può notare al termine dei due stress c'è una differenza del 20% nel degrado dell'efficienza delle due celle.



I due grafici mostrano gli andamenti della Voc delle celle 22B e 24C stressate alla stessa potenza ottica di 12sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress in scala lineare e logaritmica. Sebbene le celle siano nominalmente uguali e stressate agli stessi sun di potenza ottica c'è tra le due una notevole differenza nella velocità di degrado.



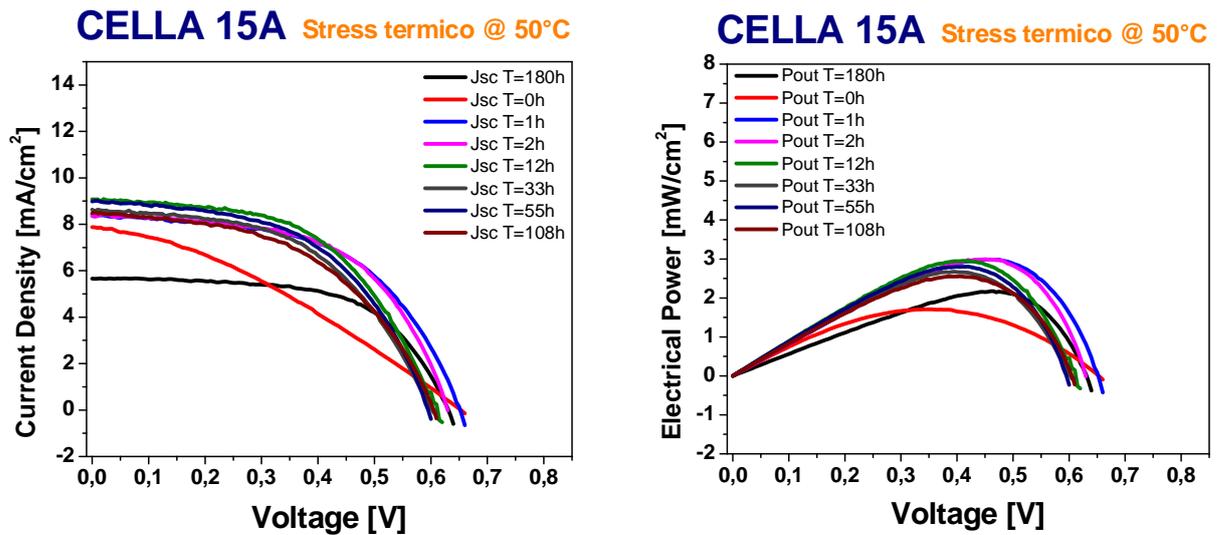
I due grafici mostrano gli andamenti della J_{sc} delle celle 22B e 24C stressate alla stessa potenza ottica di 12sun, e sono riportati in funzione del tempo di stress in scala lineare e logaritmica. Come già visto nel caso dell'efficienza, si può notare come vi sia una differenza pari al 10% nella velocità di degrado della J_{sc} tra le due celle al termine dei due stress.

5.4 Stress termico

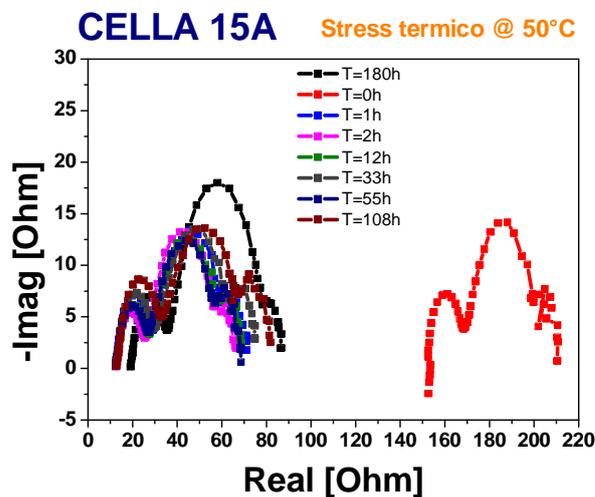
Lo stress termico ha come scopo la comprensione del comportamento delle celle DSSC in diverse condizioni ambientali e operative. La normativa vigente, relativamente ai dispositivi fotovoltaici, prevede che il range di funzionamento sia compreso tra -40°C e $+85^{\circ}\text{C}$. Nel caso dei dispositivi DSSC, che hanno una componente organica, la possibilità di impiego a temperature elevate (efficienza a parte) è uno dei veri limiti all'impiego di questa tecnologia. Per il momento i test di laboratorio effettuati presso il MOSLAB, del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione di Padova, si sono concentrati attorno a stress termici in forno a temperature superiori a 50°C .

5.4.1 Stress termico su test-cell: vetrino 15

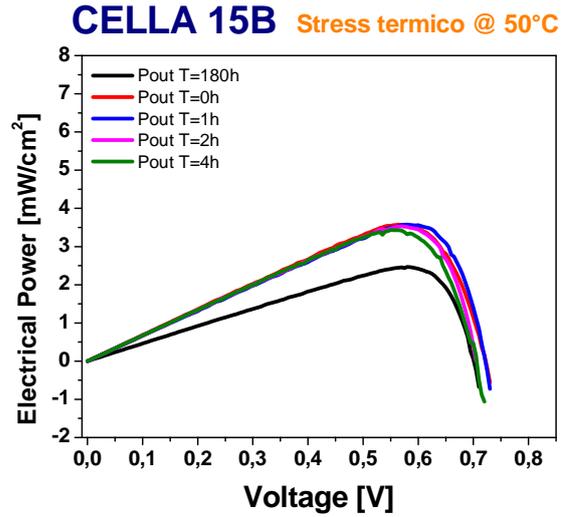
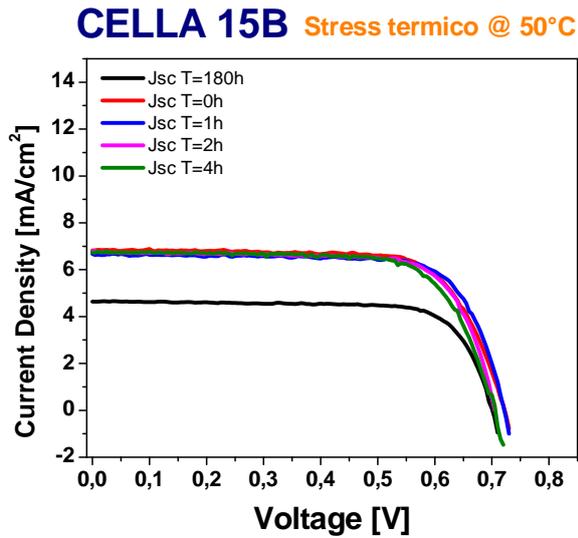
Il primo stress termico è stato eseguito sul vetrino15, di cui le celle 15A e 15C erano già state precedentemente stressate otticamente. Lo stress termico è avvenuto in forno alla temperatura di 50°C senza la polarizzazione delle celle. La cella 15B, ovvero l'unica a non essere stata stressata otticamente prima dello stress termico, si è danneggiata nei primissimi passi di stress. Questo stress è stato puramente indicativo e ha permesso di verificare il comportamento del setup con l'aumentare della temperatura.



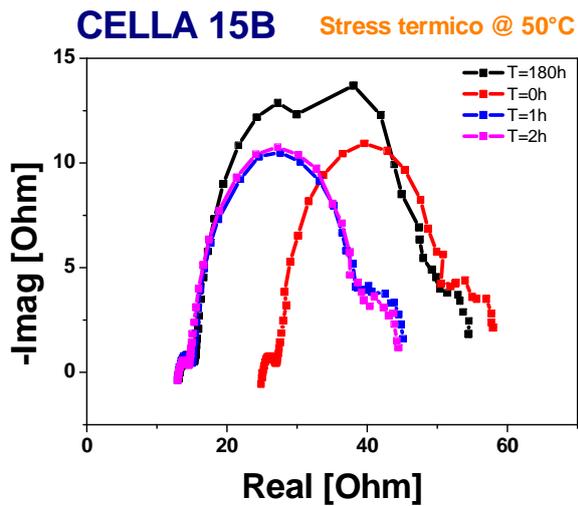
Nei due grafici sopra riportati sono mostrati gli andamenti della J-V e della Pout-V della cella 15A. La cella è già stata sottoposta precedentemente ad uno stress ottico a 8sun e delle misure di I-V Sweep da +1V a -1V che l'hanno in una qualche forma rigenerata. Dopo un paio di passi di stress termico la cella vede calare la Voc, ma presenta una crescita consistente di Jsc. Anche le curve di potenza si alzano, e l'efficienza cresce.



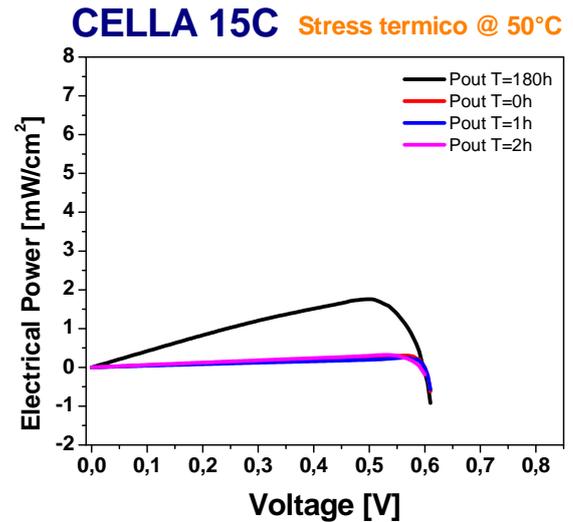
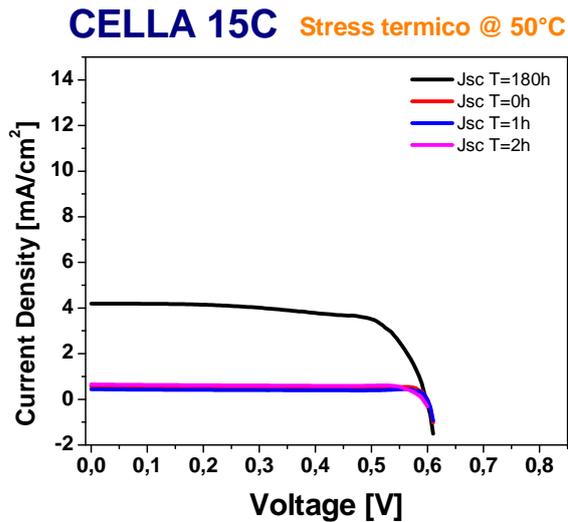
Dalle curve di EIS si nota come lo stress termico su questa cella, già stressata otticamente e sottoposta a delle misure di I-V Sweep da +1V a -1V, abbia un effetto migliorativo dell'impedenza del dispositivo, contrariamente a ciò che si sarebbe potuto supporre.



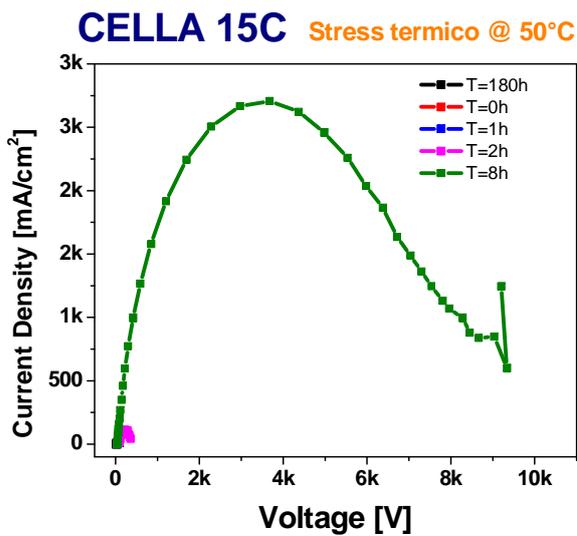
Nei due grafici sopra riportati sono mostrati gli andamenti della J-V e della Pout-V della cella 15B, nel corso dello stress termico a 50°C. Da T=0h in poi non si nota alcuna variazione apprezzabile delle caratteristiche.



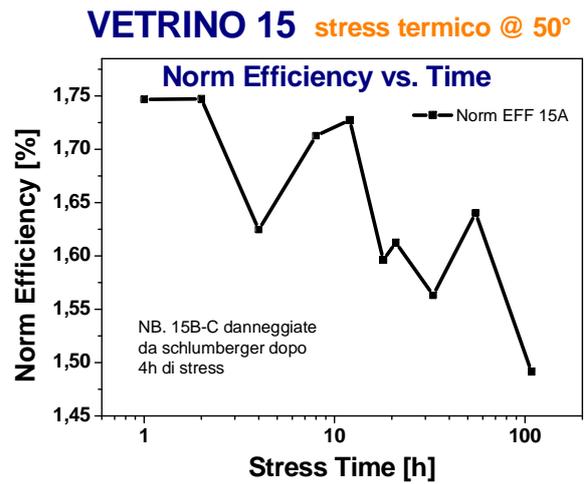
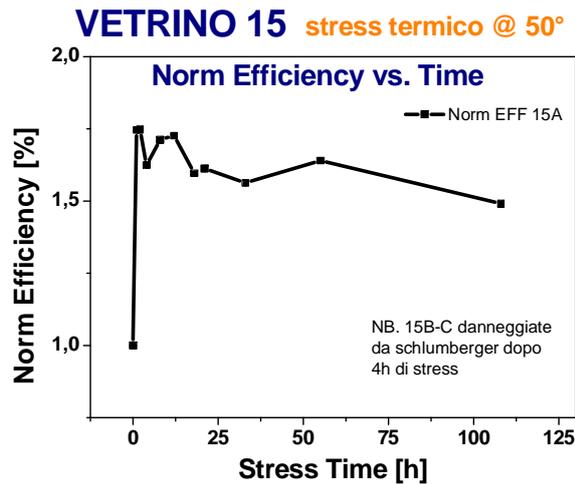
Dalle curve di EIS si nota come lo stress termico su questa cella abbia un effetto migliorativo dell'impedenza del dispositivo sia rispetto all'ultima misura effettuata post stress ottico della 15C a 10sun, che rispetto alla misura precedente all'inizio dello stress termico.



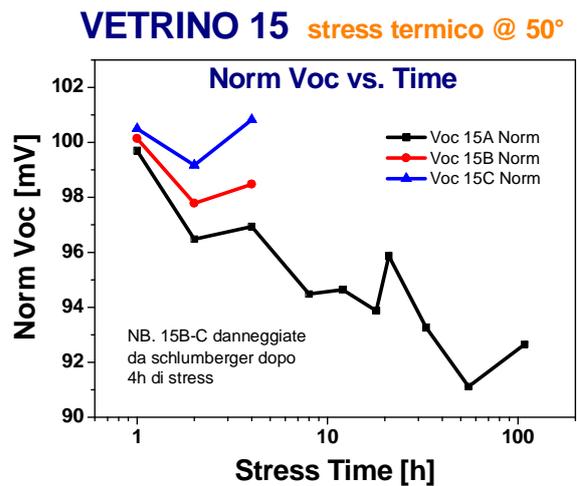
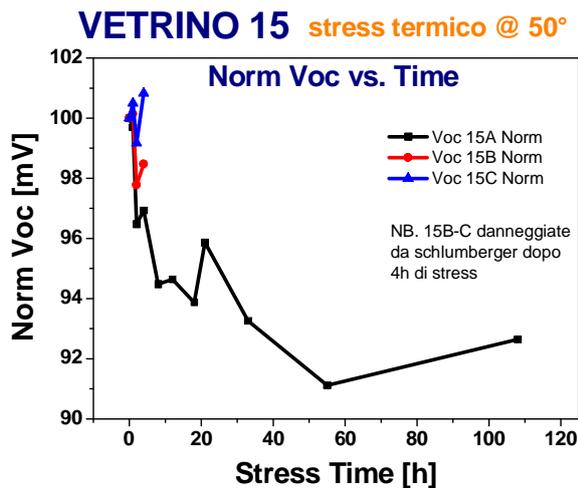
Nei due grafici sopra riportati sono mostrati gli andamenti della J-V e della Pout-V della cella 15C. nel corso dello stress termico a 50°C. La cella 15C era già stata precedentemente stressata a 10sun, e infatti le misure post stress termico sono state interrotte dopo poche ore di stress.



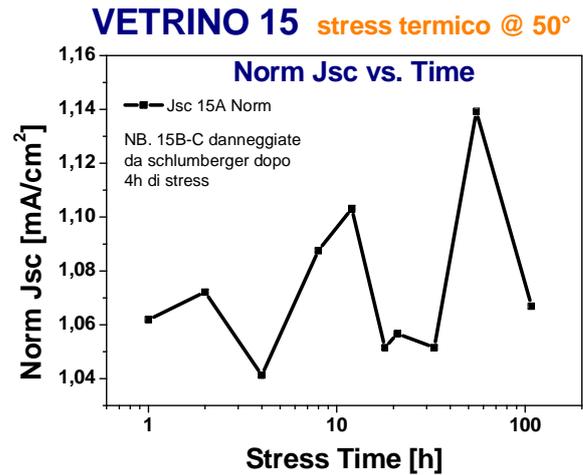
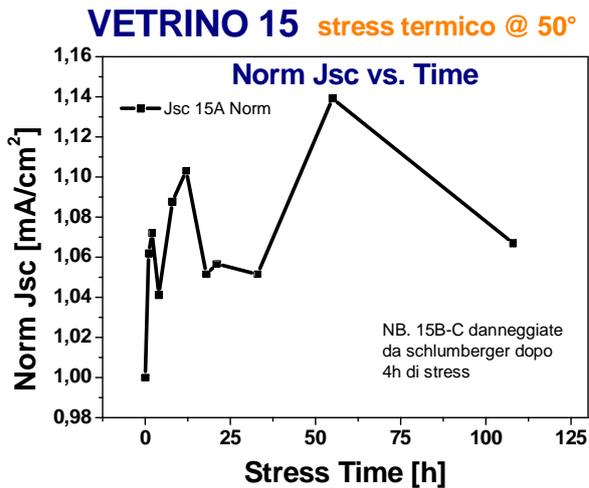
Dalle curve di EIS si nota come la cella abbia subito dei danni in seguito allo stress ottico a cui è stata sottoposta, e come poche ore di stress termico a 50°C abbiano aggravato il degrado della cella.



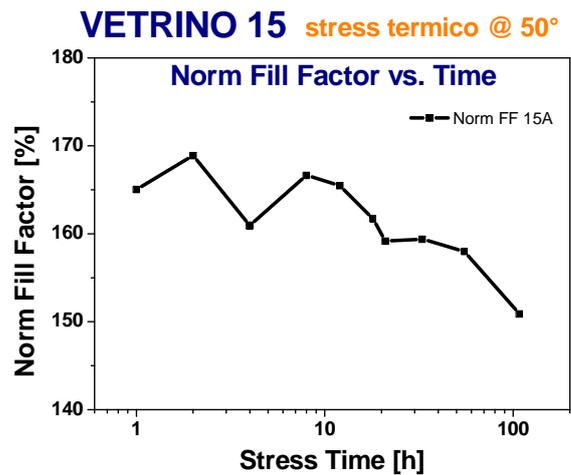
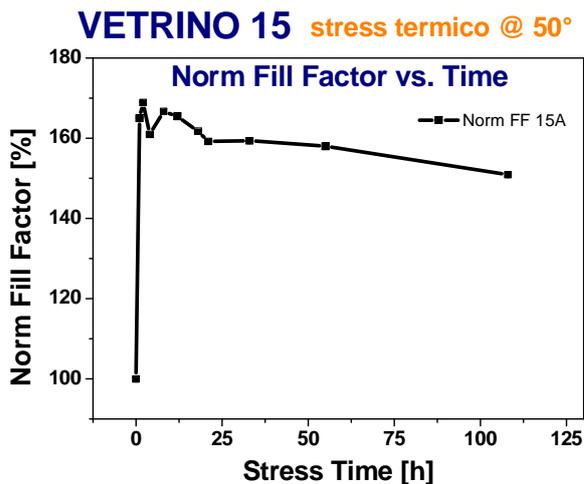
I due grafici mostrano gli andamenti dell'efficienza della cella 15A stressata in forno alla temperatura di 80°C, e sono riportati in funzione del tempo di stress (in scala lineare e logaritmica). Le altre due celle sono state danneggiate dallo Schlumberger nel corso di una misura. Il trend dell'efficienza è comunque monotono decrescente (escludendo il primo passo di stress).



I due grafici mostrano gli andamenti della Voc della cella 15A stressata in forno alla temperatura di 80°C, e sono riportati in funzione del tempo di stress (in scala lineare e logaritmica). Le altre due celle sono state danneggiate dallo Schlumberger nel corso di una misura. Il trend della Voc è comunque di monotono decrescente con carattere di tipo esponenziale.



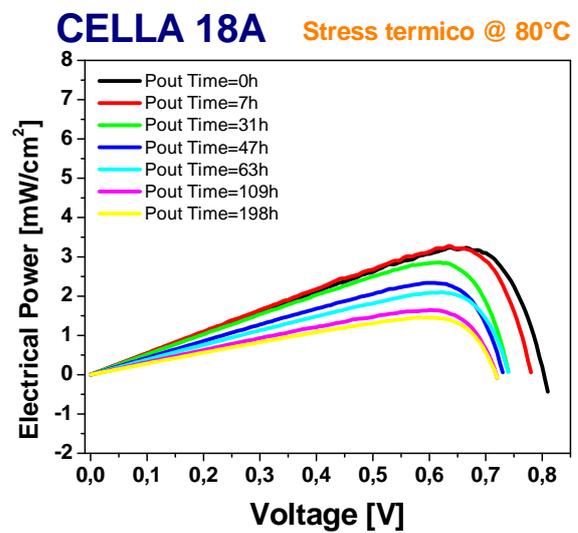
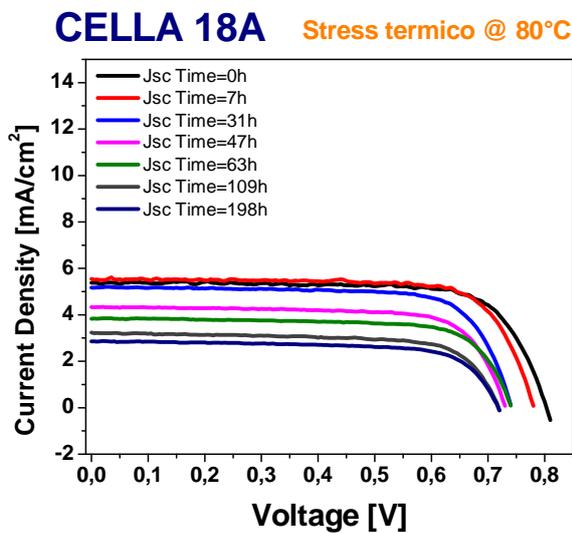
I due grafici mostrano gli andamenti della Jsc della cella 15A stressata in forno alla temperatura di 80°C, e sono riportati in funzione del tempo di stress (in scala lineare e logaritmica). Le altre due celle sono state danneggiate dallo Schlumberger nel corso di una misura. La Jsc non presenta un andamento ben determinato.



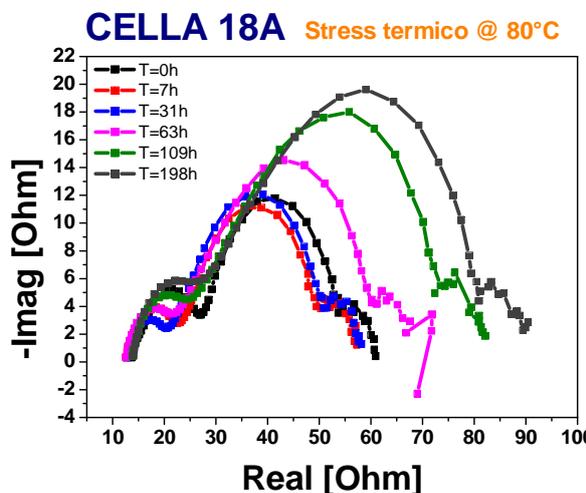
I due grafici mostrano gli andamenti del Fill Factor della cella 15A stressata in forno alla temperatura di 80°C, e sono riportati in funzione del tempo di stress (in scala lineare e logaritmica). Le altre due celle sono state danneggiate dallo Schlumberger nel corso di una misura. Il trend del FF è comunque monotono decrescente (escludendo il primo passo di stress).

5.4.2 Stress termico sul vetrino 18

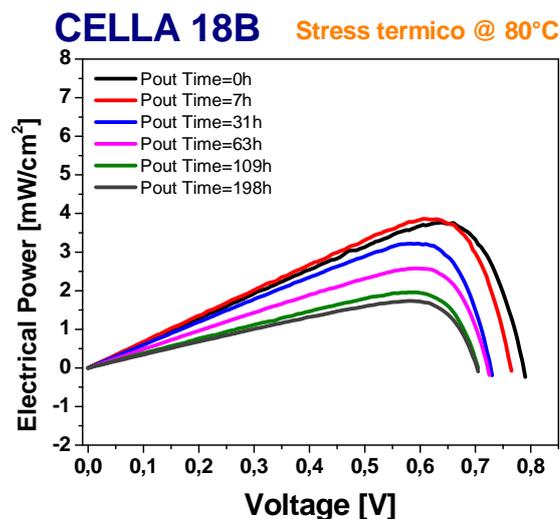
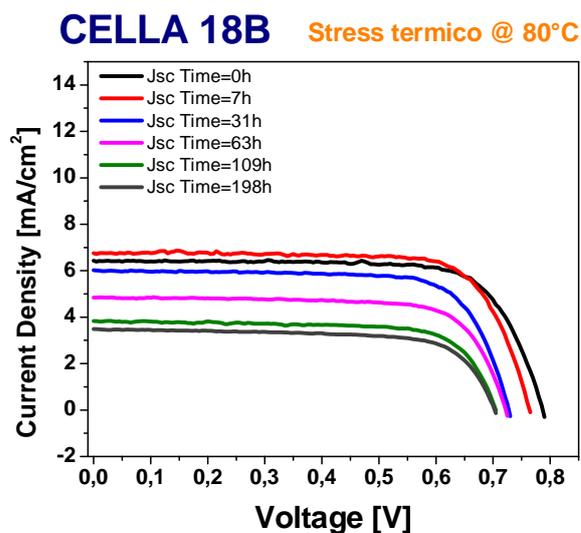
Lo stress termico è stato effettuato in forno sul vetrino 18 senza la polarizzazione delle celle alla temperatura di 80°C , ovvero al limite del range di esercizio previsto dalla normativa vigente per i dispositivi fotovoltaici (pari a 85°C). Lo stress termico evidenzia nuovamente come le caratteristiche dei parametri relativi a celle appartenenti allo stesso vetrino siano assolutamente confrontabili tra loro. Dalle caratteristiche dell'efficienza delle celle si può notare come tutte e tre le celle presentino un degrado del 20% nell'arco di una quarantina di ore di stress, e come il degrado si stabilizzi attorno al -40% dopo 150h di stress.



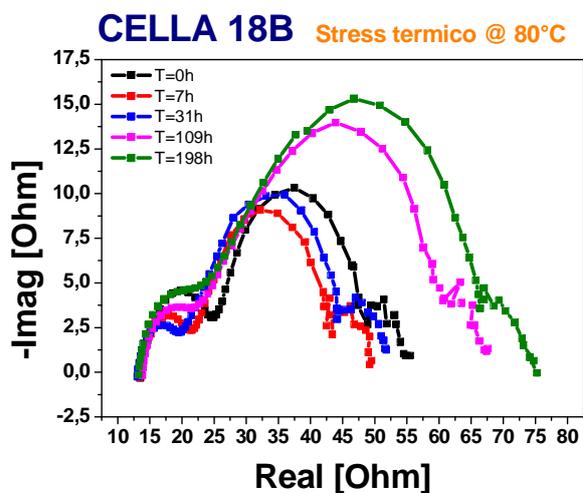
Nei due grafici sopra riportati sono mostrati gli andamenti della J-V e della Pout-V della cella 18A. Si può notare come con l'aumentare delle ore di stress termico calano sia la V_{oc} che la J_{sc} della cella nel caso della caratteristica J-V, e cala la curva di potenza, e quindi l'efficienza.



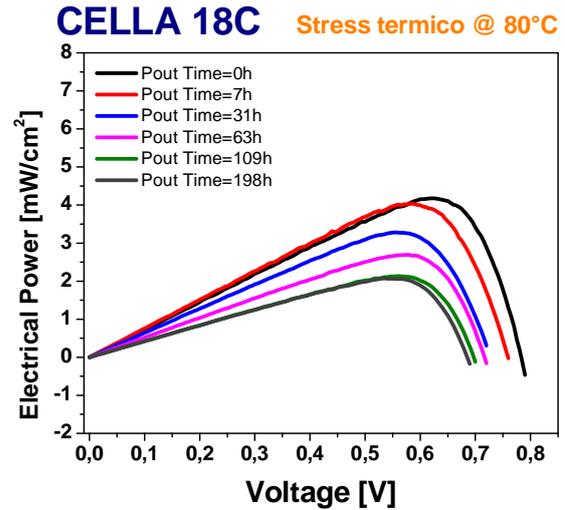
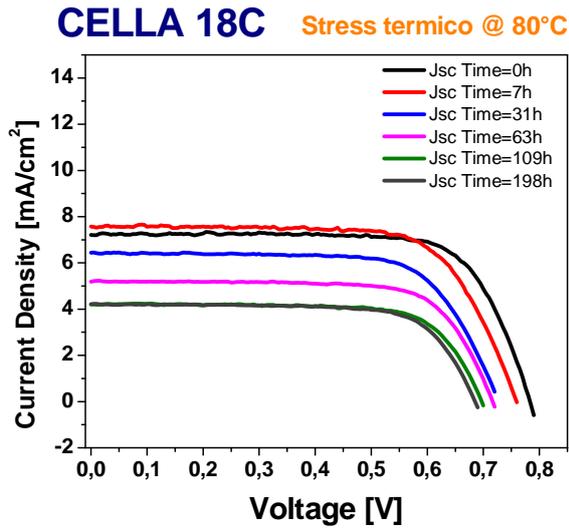
Il grafico riporta la curva di EIS della cella 18A. All'aumentare del numero di ore di stress termico la curva di EIS si allarga sempre più, e aumentano sia la parte reale che immaginaria.



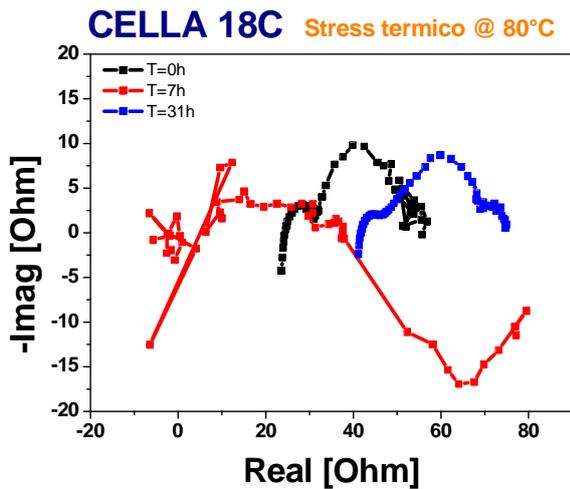
Nei due grafici sopra riportati sono mostrati gli andamenti della J-V e della Pout-V della cella 18B. Si può notare come con l'aumentare delle ore di stress termico calano sia la Voc che la Jsc della cella nel caso della caratteristica J-V; cala inoltre la curva di potenza, e quindi l'efficienza.



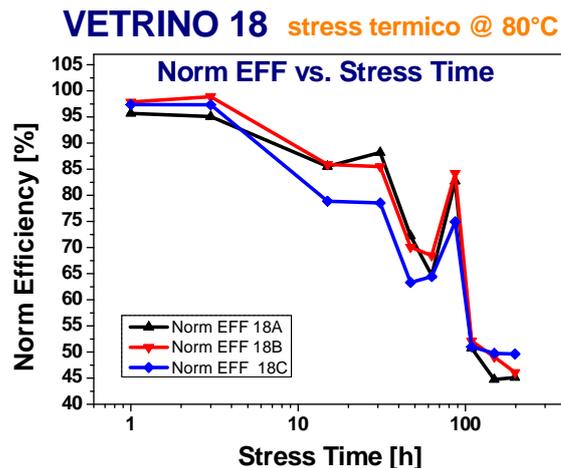
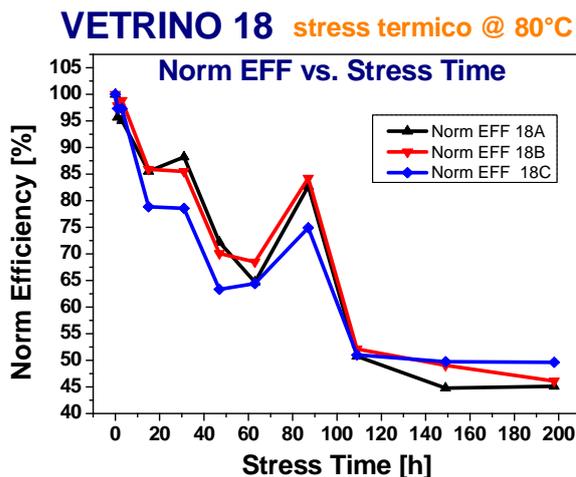
Il grafico riporta la curva di EIS della cella 18B. All'aumentare del numero di ore di stress termico la curva di EIS si allarga sempre più, e aumentano sia la parte reale che immaginaria.



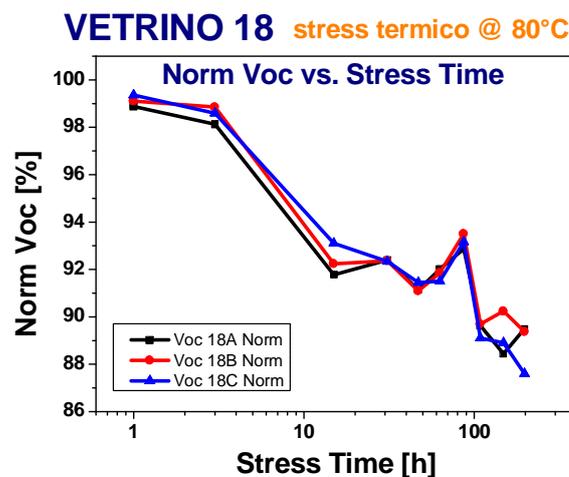
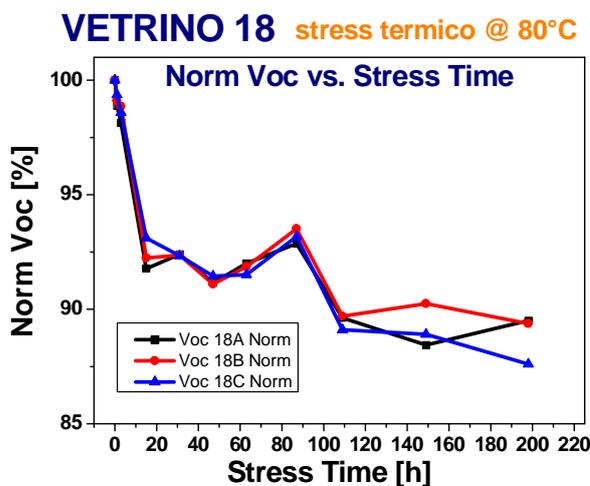
Nei due grafici sopra riportati sono mostrati gli andamenti della J-V e della Pout-V della cella 18C. Si può notare come con l'aumentare delle ore di stress termico calano sia la Voc che la Jsc della cella nel caso della caratteristica J-V, e cala la curva di potenza, e quindi l'efficienza.



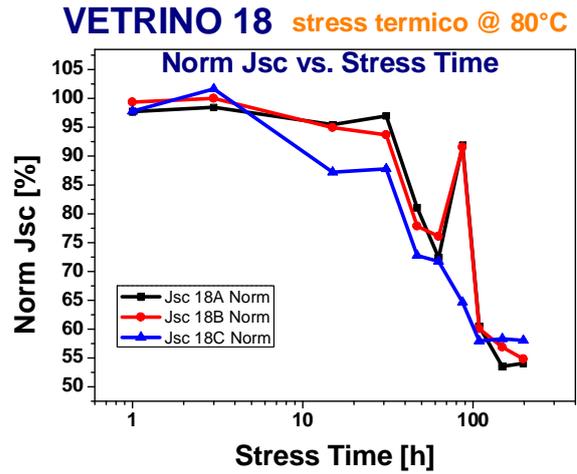
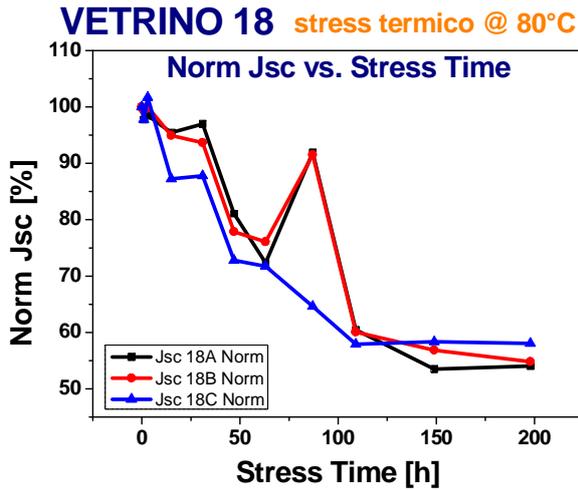
Il grafico riporta la curva di EIS della cella 18C. All'aumentare del numero di ore di stress termico la curva di EIS si allarga sempre più, e aumentano sia la parte reale che immaginaria.



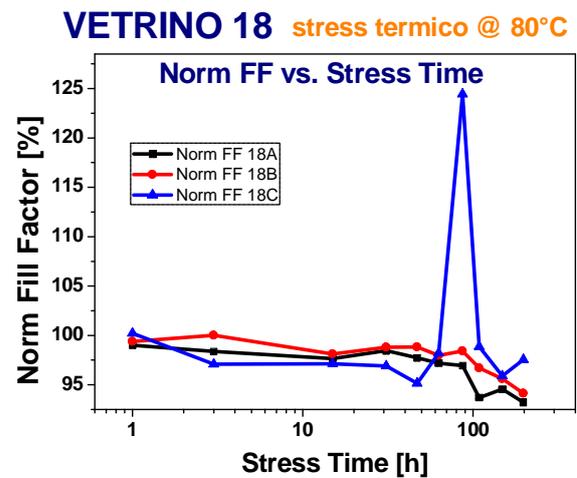
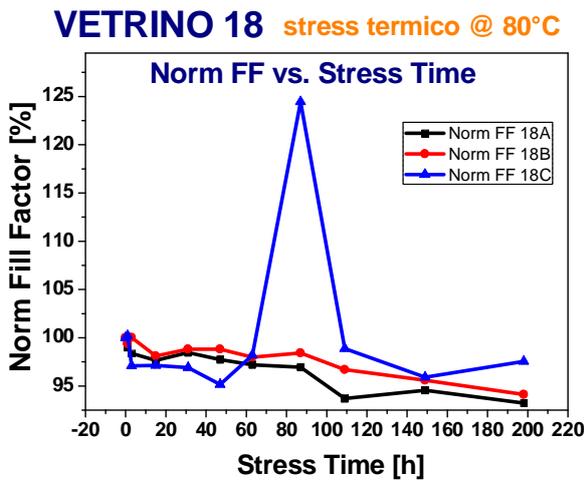
I due grafici mostrano gli andamenti dell'efficienza delle tre celle stressate in forno alla temperatura di 80°C, e sono riportati in funzione del tempo di stress (in scala lineare e logaritmica). Tutte e tre le celle presentano il medesimo andamento monotono decrescente (tranne per un punto attribuibile ad un errore di misura); l'efficienza cala del 20% dopo una quindicina di ore di stress termico, e scende al 45% del valore iniziale dopo circa 140h.



I due grafici mostrano gli andamenti della Voc delle tre celle stressate in forno alla temperatura di 80°C, e sono riportati in funzione del tempo di stress (in scala lineare e logaritmica). Tutte e tre le celle presentano il medesimo andamento monotono decrescente; la Voc cala in pochi passi del 8%, dopo di che scende in modo costante di un ulteriore 10% nel corso delle rimanenti ore di stress.



I due grafici mostrano gli andamenti della Jsc delle tre celle stressate in forno alla temperatura di 80°C, e sono riportati in funzione del tempo di stress (in scala lineare e logaritmica). Tutte e tre le celle presentano il medesimo andamento monotono decrescente; la Jsc assume un andamento monotono decrescente di tipo esponenziale (tranne per un punto attribuibile ad un errore di misura), e termina lo stress attorno al 55% del valore iniziale.



I due grafici mostrano gli andamenti del FF delle tre celle stressate in forno alla temperatura di 80°C, e sono riportati in funzione del tempo di stress (in scala lineare e logaritmica). Le tre celle non presentano esattamente lo stesso comportamento: il FF delle celle 18A e 18B ha un andamento monotono decrescente che porta ad un calo del 7% nel corso dell'intero stress termico, mentre il FF della cella 18C (escluso un punto attribuibile ad un errore di misura) non ha un andamento definito e termina lo stress poco al di sotto del valore di partenza.

Conclusioni

Il presente lavoro, incentrato sullo studio di dispositivi sperimentali di celle DSSC, dopo aver ottimizzato il setup di misura, si è concentrato sulla sperimentazione di stress ottici accelerati e stress termici al fine di caratterizzare il comportamento di tali dispositivi.

La prima parte del presente lavoro si concentra sulla ideazione e la realizzazione di un setup di misura affidabile. Rispetto alle prime misure di caratterizzazione, e alle prime prove di stress ottico, risulta evidente il miglioramento introdotto con quello che è stato denominato IIsetup (par. 4.3.2). La soluzione individuata consta nell'uso congiunto di un pcb, su cui viene alloggiato il vetrino contenente le celle, e dell'attuazione di un sistema di contatto per pressione degli elettrodi. I risultati delle misure di caratterizzazione pre-stress di J-V che EIS, riportate nel par. 4.3.3, evidenziano che l'impiego di questo nuovo setup di misura ha portato ad ottenere un risultato nettamente superiore sia rispetto al primo setup (contatto con coccodrillo su nastro di rame), che rispetto ai risultati registrati successivamente alla fabbricazione delle celle presso il laboratorio OLAB del Dipartimento di Ingegneria Elettronica della "Università Tor Vergata" di Roma. Al di là della prestazione in se delle celle, è stata di fondamentale importanza la riduzione dei fenomeni di resistenza passiva, legati a problemi di contatto, che ha permesso di poter considerare il IIsetup di misura come un sistema che garantisce un buon grado di affidabilità e ripetibilità delle misure, anche a seguito di procedure di stress ottico a elevate potenze ottiche.

Il secondo punto su cui si è concentrata l'attività è stato l'individuazione di una modalità di stress ottico accelerato. In seguito a diverse prove di stress sul vetrino 12 (I°set di celle) si è verificata la necessità di utilizzare potenze ottiche superiori sia a 1sun che a 4sun per ottenere un trend di degrado delle caratteristiche della cella in un arco temporale contenuto nelle 300h di stress. Al fine di riprodurre le condizioni operative reali, è stato scelto di collegare un carico in uscita alla cella nel corso degli stress ottici. Il carico scelto è pari a 120Ohm e tende a far operare la cella in condizione di cortocircuito piuttosto che nel punto di massima potenza.

Gli stress ottico-elettrico accelerati effettuati sono stati complessivamente cinque, di cui quattro a diverse potenze ottiche (8, 10, 12, 15sun) e uno di verifica del trend di degrado a 12sun. Dagli stress a diverse potenze ottiche (par. 5.3.1) si sono potute formulare le seguenti considerazioni:

- è possibile affermare che all'aumentare della potenza ottica impiegata per lo stress si presenta un trend di degrado maggiormente accentuato dei parametri elettrici della cella (EFF , V_{oc} , J_{sc} , FF);
- è possibile affermare che l'andamento delle curve di efficienza (EFF) delle celle stressate a diverse potenze ottiche sia per tutte monotono decrescente, con una decisa accentuazione del trend di degrado da parte della cella 22C che è stata stressata a 15sun. Si verifica lo stesso andamento sia in funzione delle ore di stress che in funzione dell'energia fornita (sotto forma di sun totali erogati alla cella);
- è possibile notare come l'andamento delle curve di V_{oc} segua quello delle curve di efficienza, ovvero il trend è decrescente per tutte le curve, con una accentuazione di degrado per lo stress effettuato a 15sun. Effettivamente la V_{oc} a 15sun degrada quasi del 14% in poco meno di 20h di stress, effettuato per altro in step di breve durata, per poi iniziare un lento trend crescente senza più calare fino al termine dello stress stesso. Questo comportamento è in antitesi con quello di tutti gli altri parametri, quali efficienza e J_{sc} , che invece, a parità di potenza ottica, presentano un andamento sempre decrescente. L'andamento della V_{oc} a 12sun è invece sempre decrescente, ma si può notare come al termine dello stress sia la V_{oc} a 12sun che la V_{oc} a 15sun presentino una percentuale di degrado inferiore rispetto agli stress effettuati a 8 e 10sun;
- è possibile notare come l'andamento delle curve di J_{sc} si differenzi a seconda delle potenze ottiche di stress utilizzate. Per "basse" potenze, 8 e 10sun, l'andamento della J_{sc} risulta essere crescente nelle prime fasi dello stress (mentre la V_{oc} e l' EFF degradano da subito), per poi calare in un secondo momento. In particolare il successivo trend di degrado avviene molto prima nel caso dello stress a 10 sun rispetto a ciò che avviene a 8sun;
- l'andamento delle caratteristiche del Fill Factor è per tutte le celle di degrado, ad eccezione della cella 22C stressata a 15sun, che presenta un trend crescente;
- dall'andamento delle caratteristiche di impedenza EIS delle celle sottoposte a stress è possibile individuare un aumento progressivo sia della componente reale che di quella immaginaria, ad evidenziare il degrado della cella con il progredire dello stress ottico. La forma stessa delle curve tende a modificarsi: dalla caratteristica forma a tre gobbe (par. 2.3) la curva tende ad allargarsi sempre più,

assumendo dapprima una forma a M, e poi a due sole gobbe con la componente reattiva e reale che tendono a valori sempre maggiori;

- dall'analisi delle caratteristiche J-V, P_{out} -V e soprattutto EIS delle celle adiacenti alla cella sottoposta allo stress ottico accelerato, è possibile affermare che dette celle nella durata dello stress, con il setup utilizzato, non risentono in modo apprezzabile di fenomeni di stress ottico passivo, o di stress termico (è stato verificato che la temperatura sotto lo spot del simulatore solare oscilla tra i 40 e i 50°C), ovvero non presentano una variazione apprezzabile delle loro caratteristiche.

Dalle caratteristiche di confronto dei parametri delle celle sottoposte a stress si nota come gli andamenti di degrado che si ottengono siano sostanzialmente omogenei tra loro se riferiti a celle appartenenti allo stesso vetrino, mentre non siano confrontabili tra celle di differenti vetrini. Per una ulteriore verifica di ciò è stato eseguito un nuovo stress su un vetrino fresh (il vetrino 24 era stato solo sottoposto alla caratterizzazione elettrica iniziale). Lo stress di controllo è stato effettuato alla potenza ottica di 12sun sulla cella 24C; dal confronto tra i parametri delle celle 22B e 24C (par. 5.3.2), entrambe stressate a 12sun, risulta nuovamente come celle appartenenti a diversi vetrini non siano in questo caso confrontabili.

Successivamente a uno stress termico di prova sul vetrino 15, già stressato otticamente, è stato eseguito un nuovo stress termico su un vetrino fresh. Lo stress termico, effettuato in forno senza la polarizzazione delle celle, è stato eseguito alla temperatura di 80°C (par. 5.4.2) sul vetrino 18, per cui al limite del range di esercizio previsto dalla normativa vigente per i dispositivi fotovoltaici pari a 85°C. Lo stress termico ha evidenziato nuovamente come le caratteristiche dei parametri relativi a celle appartenenti allo stesso vetrino siano assolutamente confrontabili tra loro. Dalle caratteristiche dell'efficienza delle celle si può notare come tutte e tre le celle presentino un degrado del 20% nell'arco di una quarantina di ore di stress, e come il degrado si stabilizzi attorno al -40% dopo 150h di stress. A partire da questi risultati, per verificare il comportamento delle celle in diverse condizioni ambientali operative, la ricerca condotta dal dipartimento, proseguirà con degli stress termici a temperature inferiori e superiori.

Uno degli scopi iniziali del presente lavoro era l'individuazione di un andamento di degrado delle prestazioni delle celle DSSC alla potenza di 1sun mediante un regressione lineare effettuata dai risultati ottenuti a diverse potenze con gli stress ottici accelerati. La

difficoltà di poter ricavare un trend di degrado a potenze nominali di esercizio delle celle (1sun) è quindi legata alla non omogeneità dei comportamenti delle celle DSSC appartenenti a differenti vetrini, e ciò è dovuto essenzialmente alla natura puramente sperimentale di tali dispositivi.

In alternativa all'impiego di dispositivi quanto più omogenei tra loro, una valida soluzione potrebbe essere rappresentata dallo svolgimento di tre stress ottici accelerati, a potenze ottiche ben scalate tra loro, sulle tre celle di uno stesso vetrino. Dal confronto degli stress così ottenuti da più vetrini, sarebbe forse possibile ricavare una previsione di degrado dei dispositivi in condizioni di normale utilizzo.

Bibliografia

1. **Sam-Shajing Sun, Niyazi Serdar Sariciftci.** *Organic Photovoltaics - Mechanisms, Materials, and Devices.* s.l. : Taylor & Francis Group, 2005.
2. **Claudia Maggi (Laboratorio Energia ERG, ENEA Bologna).** *Il fotovoltaico, stato dell'arte e aspettative.* s.l. : ARPA, 2006.
3. **Lillo, Anna De.** *DOSSIER, Enea per il Fotovoltaico.* Roma : s.n., 2006.
4. **CEI-EN61646.** *"Moduli fotovoltaici (FV) a film sottili per usi terrestri - Qualificazione del progetto e approvazione di tipo".* s.l. : CEI, Gennaio 1999.
5. **Fichou, Denis.** *Handbook of Oligo- and Polythiophenes.* s.l. : Wiley-VCH, January 7, 1999.
6. **A. Hagfeldt, M. Grätzel.** *"Molecular photovoltaics".* s.l. : Accounts of Chemical Research, vol. 33, no. 5, pp. 269–277, 2000.
7. **Sundström, et al.** s.l. : J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 489.
8. **M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R.Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C.A. Bignozzi, M. Grätzel.** s.l. : J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 1613–1624.
9. **J. Fang, L. Su, J. Wu, Y. Shen, Z. Lu.** 1997. s.l. : New J. Chem. 270 145.
10. **Gratzel, M.** *Review "Dye-Sensitized Solar Cell".* s.l. : „Journal of Photochemistry and Photobiology A, Photochemistry Reviews 4 145-153., 2003.
11. **R. Plass, S. Pelet, J. Krüger, M. Grätzel, U. Bach.** s.l. : J. Phys. Chem. B 106 7578–7580., 2002.
12. **N.M. Gomez-Ortiz, I.A.Vazquez-Maldonado, A.R.Perez-Espada, G.J.Mena-Rejon, J.A.Azamar-Barrios, G.Oskam.** *"Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds"* . s.l. : Solar Energy Material and Solar Cells 94 40-44., 2010.
13. **E. Leonardi, A. Reale.** *"Realizzazione e caratterizzazione di celle solari ibride organiche/inorganiche".* s.l. : Università degli studi di Tor Vergata, pp.137-138, 2005.
14. —. *"Realizzazione e caratterizzazione di celle solari ibride organiche/inorganiche".* s.l. : Università degli studi di Tor Vergata, pp. 95-100 133-134 140-141, 2005.
15. **S. Ito, N.-L. C. Ha, G. Rothenberger, et al.** *"High-efficiency (7.2%) flexible dye-sensitized solar cells with Ti-metal substrate for nanocrystalline-TiO₂ photoanode"* . s.l. : Chemical Communications, no. 38, pp. 4004–4006, 2006.

16. **Fan-Tai Kong, Song-Yuan Dai, and Kong-Jia Wang.** “*Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells*”. s.l. : Hindawi Publishing Corporation “Advances in OptoElectronics”, Article ID 75384, 13 pages., Volume 2007.
17. **M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, et al.** “*Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes*”. s.l. : Journal of the American Chemical Society, vol. 115, no. 14, pp.6382–6390, 1993.
18. **M. K. Nazeeruddin, P. P'echy, T. Renouard, et al.** , “*Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells*” . s.l. : Journal of the American Chemical Society, vol. 123, no. 8, pp. 1613–1624, 2001.
19. **Grätzel, M.** “*Photoelectrochemical cells*” . s.l. : Nature, vol. 414, no. 6861, pp. 338–344, 2001.
20. —. “*Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells*” . s.l. : Journal of Photochemistry and Photobiology A, vol. 164, no. 1–3, pp. 3–14, 2004.
21. **L. Han, Y. Chiba, A. Islam, et al.** “*High efficiency of dye-sensitized solar cells and module*”. s.l. : in The 16th International Conference of Photochemical Conversion and Solar Storage, Uppsala, Sweden, W4-P-11, July 2006.
22. **Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han.** “*Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%*”. s.l. : Japanese Journal of Applied Physics, vol. 45, no. 25, pp. L638–L640, 2006.
23. **C. Shi, S. Dai, K. Wang, X. Pan, F. Kong, and L. Hu.** “*The adsorption of 4-tert-butylpyridine on the nanocrystalline TiO₂ and Raman spectra of dye-sensitized solar cells in situ*” . s.l. : Vibrational Spectroscopy, vol. 39, no. 1, pp. 99–105, 2005.
24. **C.-W. Shi, S.-Y. Dai, K.-J. Wang, et al.** “*Application of 3-hexyl-1-methylimidazolium iodide to dye-sensitized solar cells*” . s.l. : Acta Chimica Sinica, vol. 63, no. 13, pp. 1205–1209, 2005.
25. **C. Shi, S. Dai, K. Wang, et al.** “*Influence of various cations on redox behavior of I⁻ and I⁻³ and comparison between KI complex with 18-crown-6 and 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide in dye-sensitized solar cells*”. s.l. : Electrochimica Acta, vol. 50. no. 13, pp.2597-2602, 2005.
26. **C.-W. Shi, S.-Y. Dai, K.-J. Wang, et al.** “*I⁻³ /I⁻ redox behaviour of alkali-metal iodide complexes with crown ether/cryptand macrocycles and their applications to dye-*

sensitized solar cells” . s.l. : Chinese Journal of Chemistry, vol. 23, no. 3, pp. 251–254, 2005.

27. **Z.-S. Wang, K. Sayama, and H. Sugihara.** “*Efficient eosin Y dye-sensitized solar cell containing Br⁻/Br⁻³ electrolyte*” . s.l. : Journal of Physical Chemistry B, vol. 109, no. 47, pp. 22449–22455, 2005.

28. **B. V. Bergeron, A. Marton, G. Oskam, and G. J. Meyer.** “*Dyesensitized SnO₂ electrodes with iodide and pseudohalide redoxmediators*”. s.l. : Journal of Physical Chemistry B, vol. 109, no. 2, pp. 937–943, 2005.

29. **G. Oskam, B. V. Bergeron, G. J. Meyer, and P. C. Searson.** “*Pseudohalogens for dye-sensitized TiO₂ photoelectrochemical cells*”. s.l. : Journal of Physical Chemistry B, vol. 105, no. 29, pp. 6867–6873.

30. **G. R. A. Kumara, S. Kaneko, M. Okuya, and K. Tennakone.** “*Fabrication of dye-sensitized solar cells using triethylamine hydrothiocyanate as a CuI crystal growth inhibitor*” . s.l. : Langmuir, vol. 18, no. 26, pp. 10493–10495, 2002.

31. **Q.-B. Meng, K. Takahashi, X.-T. Zhang, et al.** “*Fabrication of an efficient solid-state dye-sensitized solar cell*” . s.l. : Langmuir, vol. 19, no. 9, pp. 3572–3574, 2003.

32. **U. Bach, D. Lupo, P. Comte, et al.** “*Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies*”. s.l. : Nature, vol. 395, no. 6702, pp. 583–585 , 1998.

33. **Kun-MuLee, Chih-YuHsu, Wei-HaoChiu, Meng-ChinTsui, Yung-LiangTung, Song-YeuTsai, Kuo-ChuanHo.** “*Dye-sensitized solar cells with a micro-porous TiO₂ electrode and gel polymer electrolytes prepared by in situ cross-link reaction*” . s.l. : Solar Energy Materials & Solar Cells 93, 2003–2007, 2009.

34. **E. Leonardi, A. Reale.** “*Realizzazione e caratterizzazione di celle solari ibride organiche/inorganiche*”. s.l. : Università degli studi di Tor Vergata, pp. 129-130 135-136, 2005.

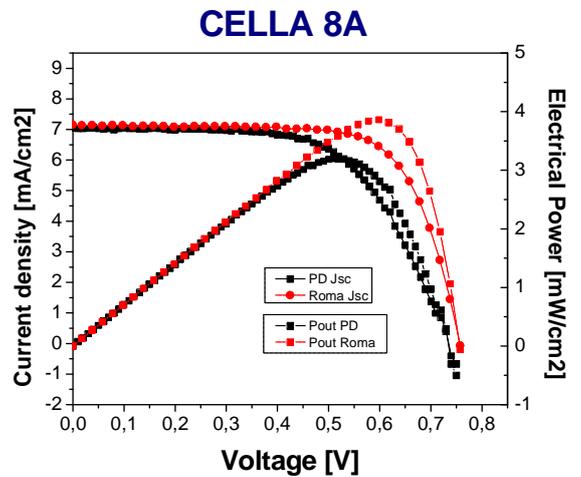
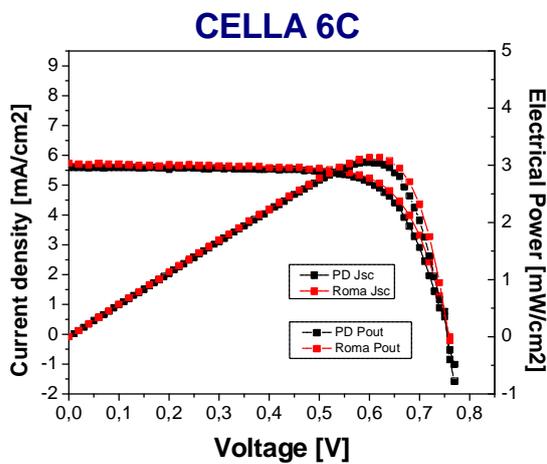
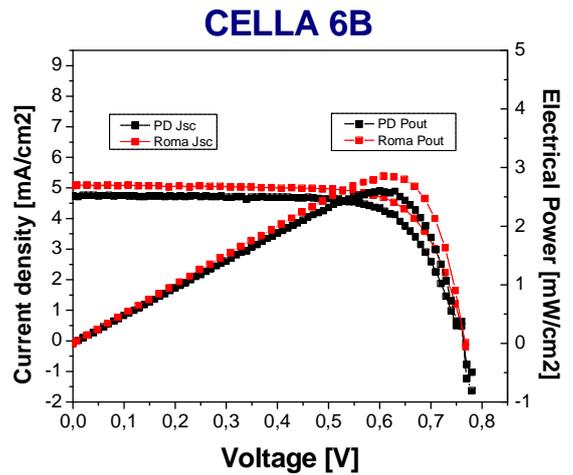
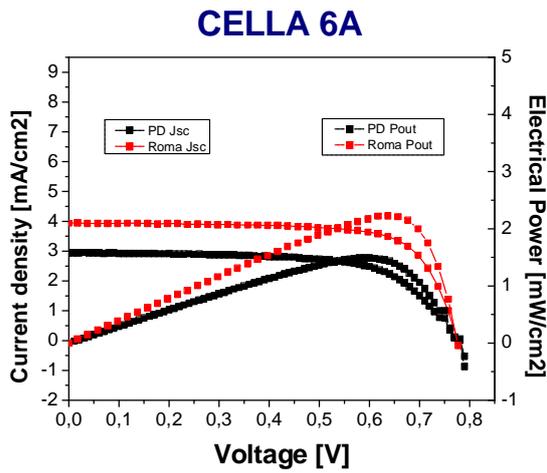
35. **Fan-Tai Kong, Song-Yuan Dai, and Kong-JiaWang.** “*Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells*” . s.l. : Hindawi Publishing Corporation “Advances in OptoElectronics”, Article ID 75384, 13 pages, Volume 2007.

36. *Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells.* **Qing Wang, Jacques-E. Moser, and Michael Grätzel.** 109, s.l. : J. Phys. Chem., 2005, Vol. B.

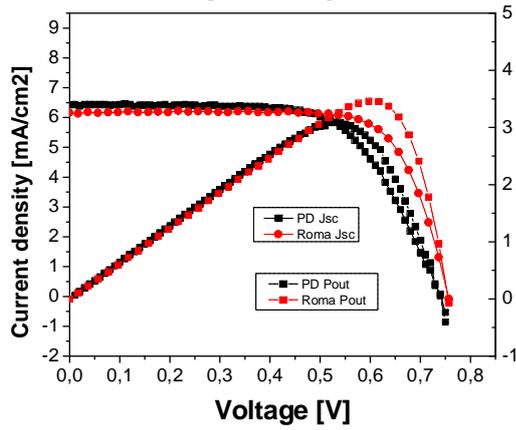
Appendice

Misure iniziali di caratterizzazione elettrica.

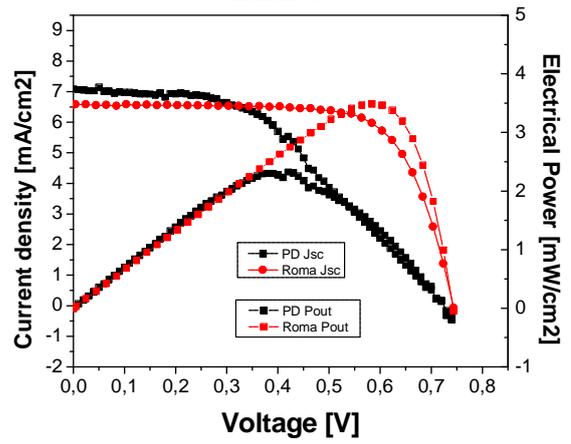
Quelle che seguono sono le misure di caratterizzazione elettrica delle celle con incapsulante secondario bianco del Iset di celle svolte con il primo setup di misura.



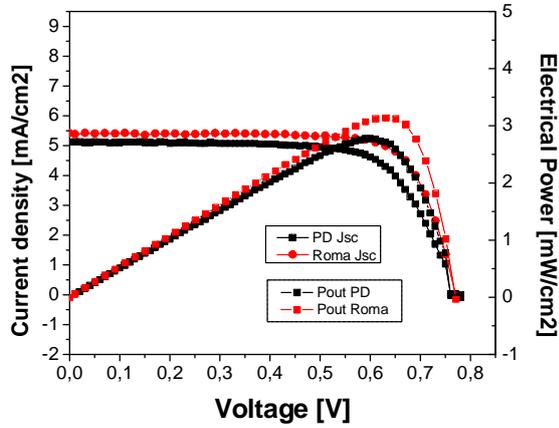
CELLA 8B



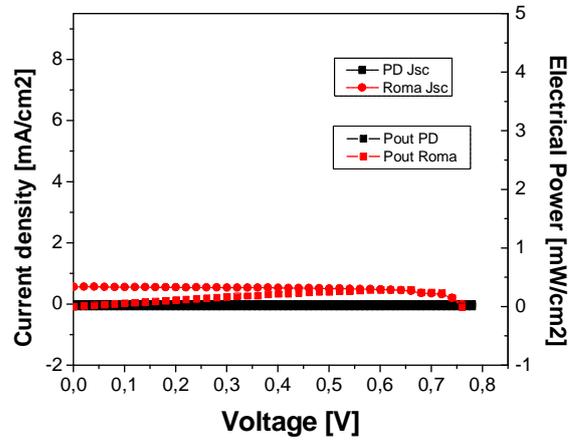
CELLA 8C



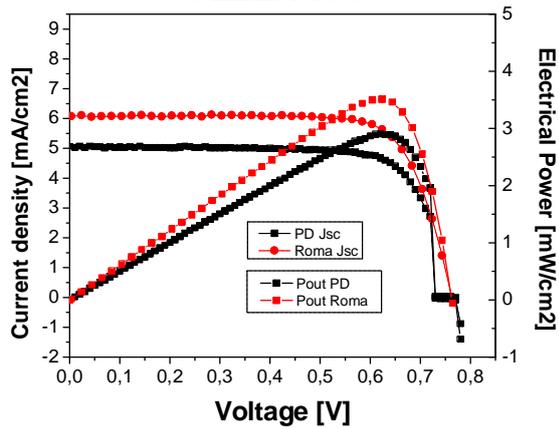
CELLA 10A



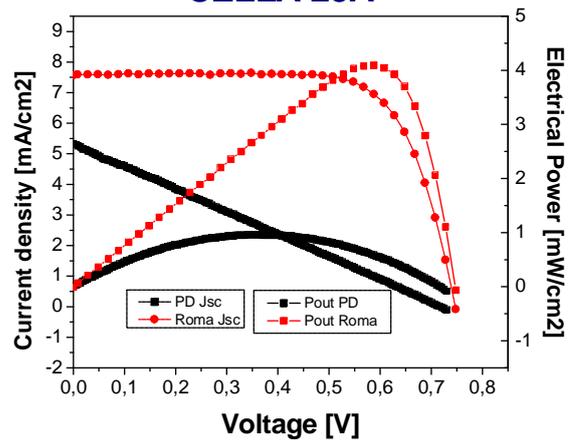
CELLA 10B

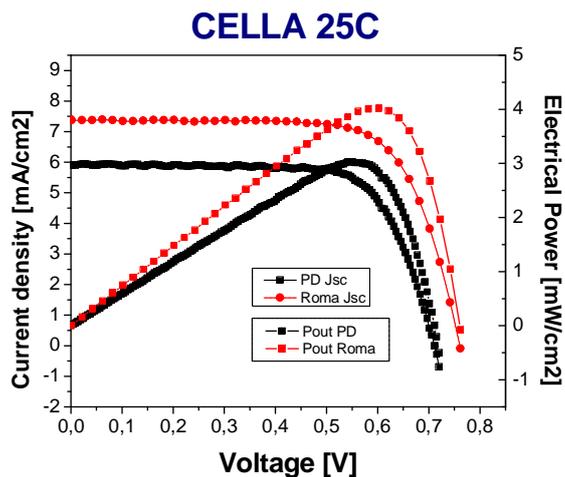
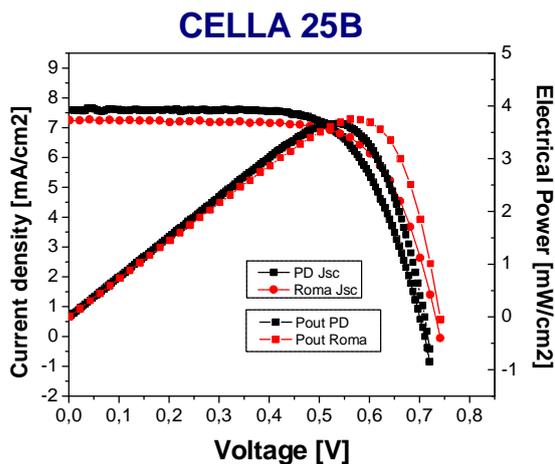


CELLA 10C

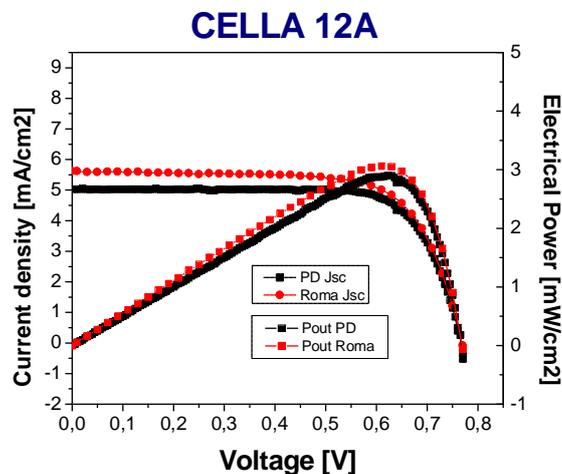
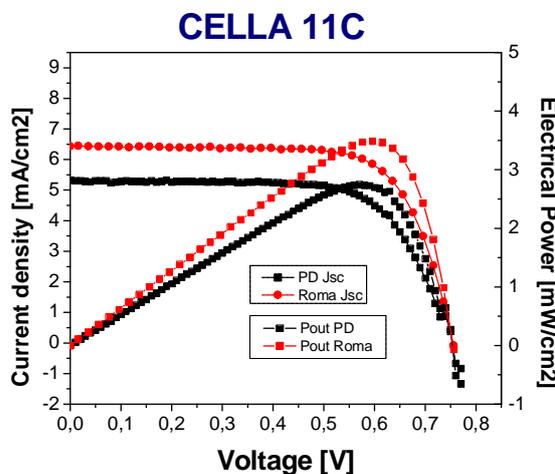
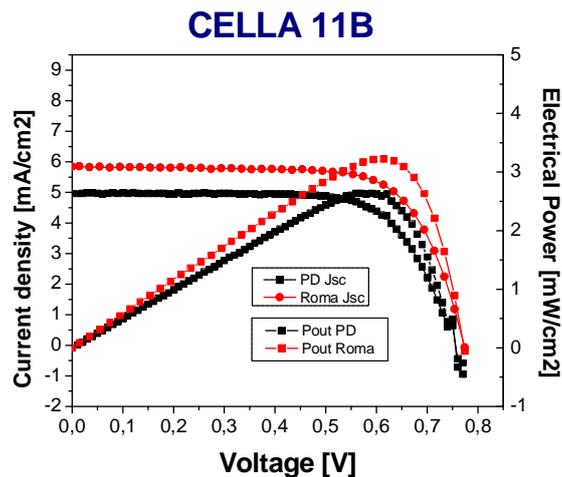
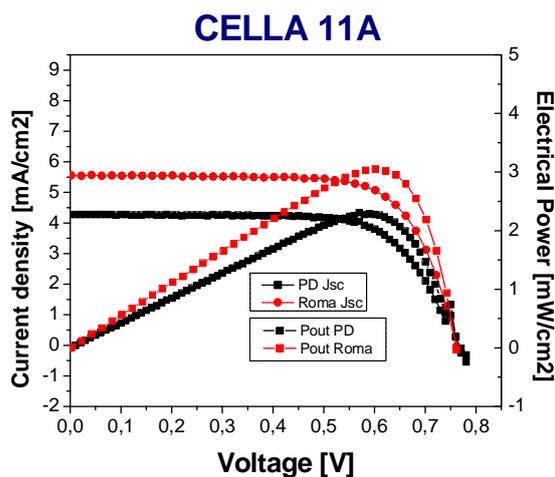


CELLA 25A

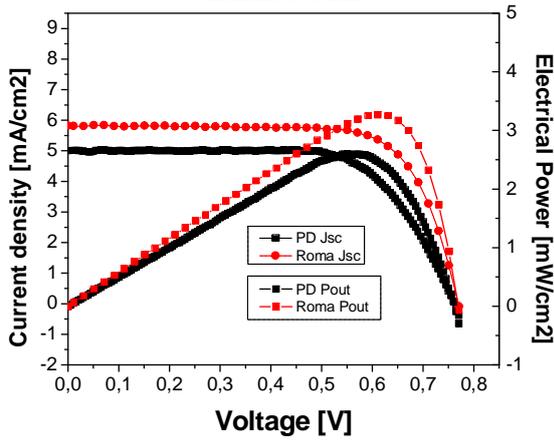




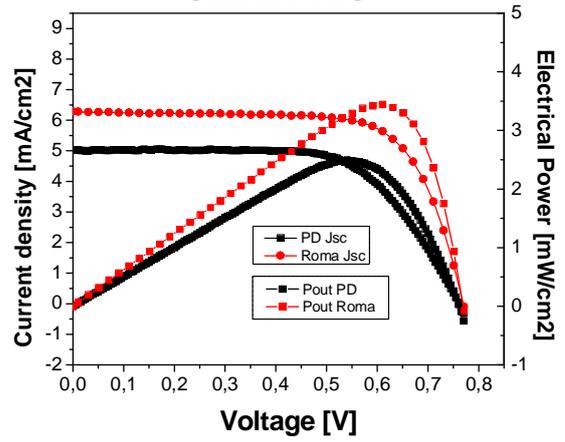
Quelle che seguono sono le misure di caratterizzazione elettrica delle celle con incapsulante secondario trasparente del Iset di celle svolte con il primo setup di misura.



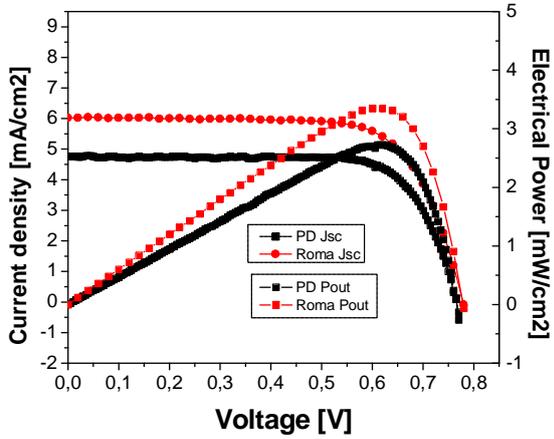
CELLA 12B



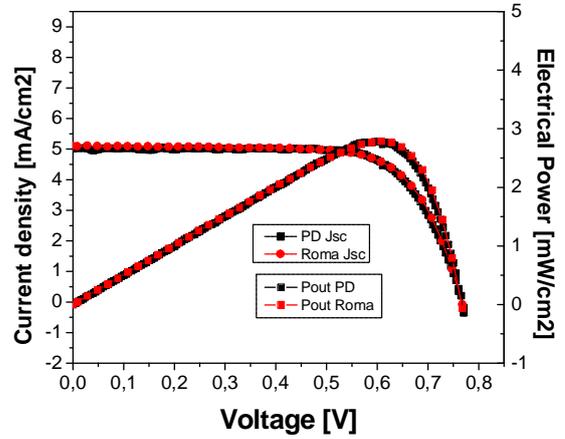
CELLA 12C



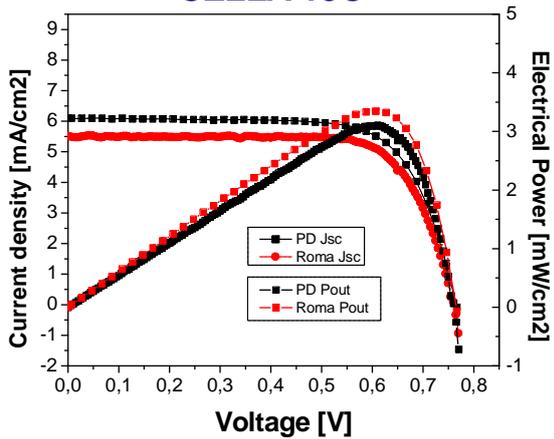
CELLA 13A



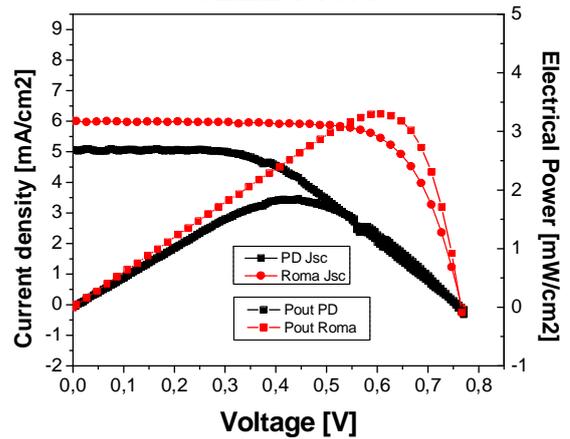
CELLA 13B



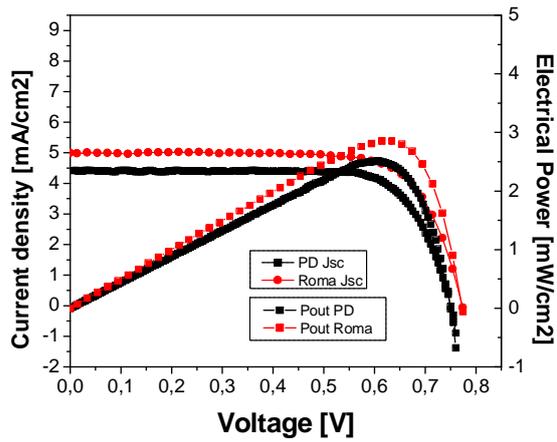
CELLA 13C



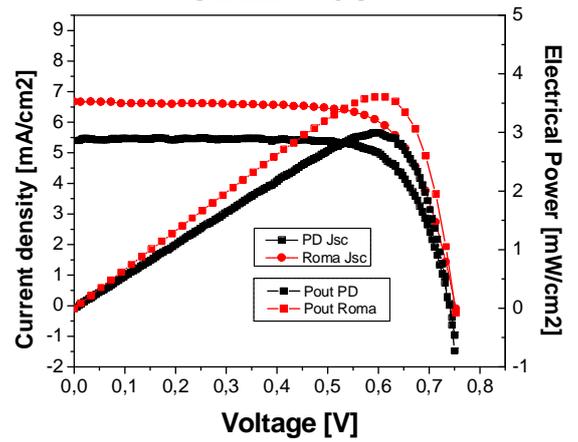
CELLA 15A



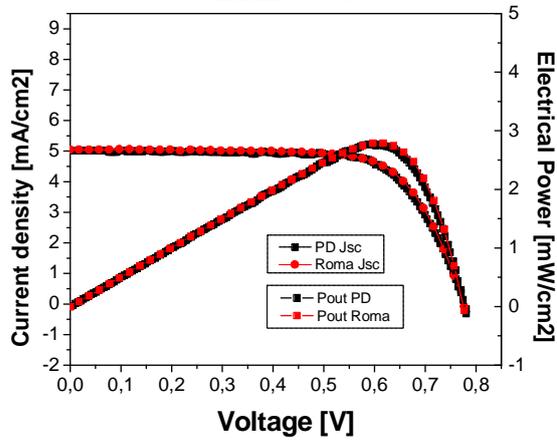
CELLA 15B



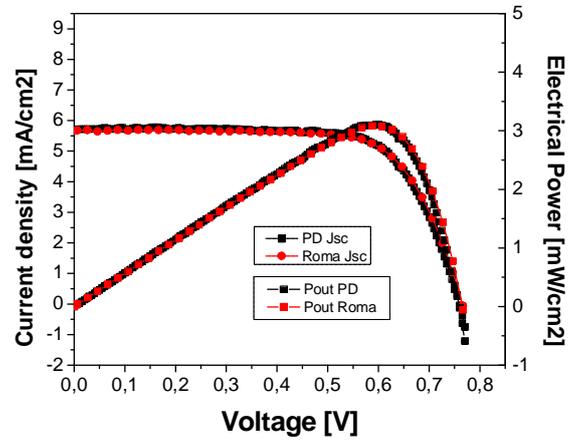
CELLA 15C



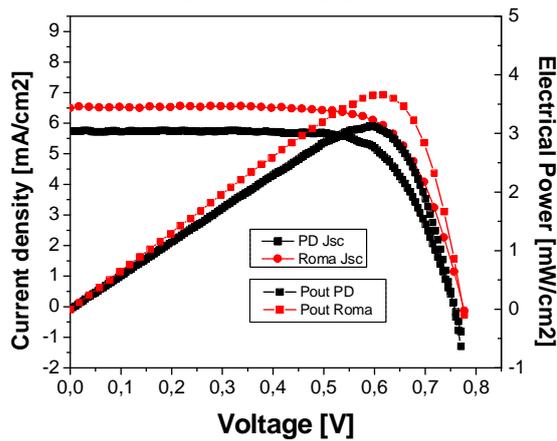
CELLA 18A



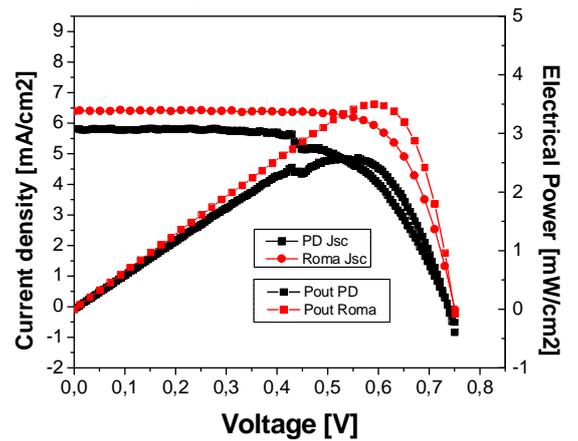
CELLA 18B

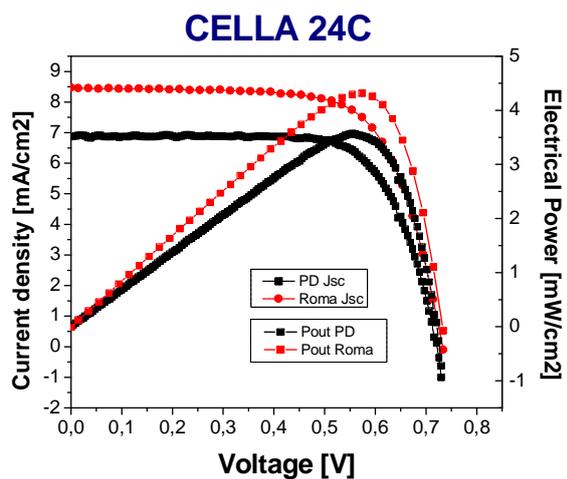
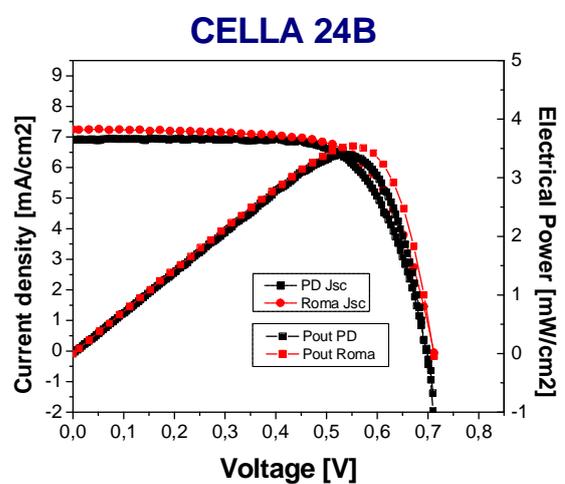
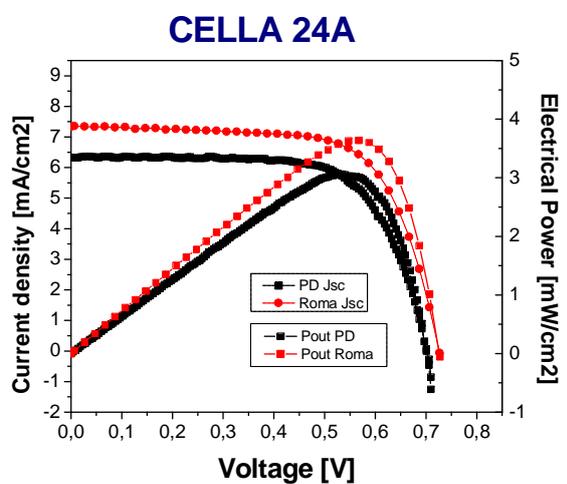
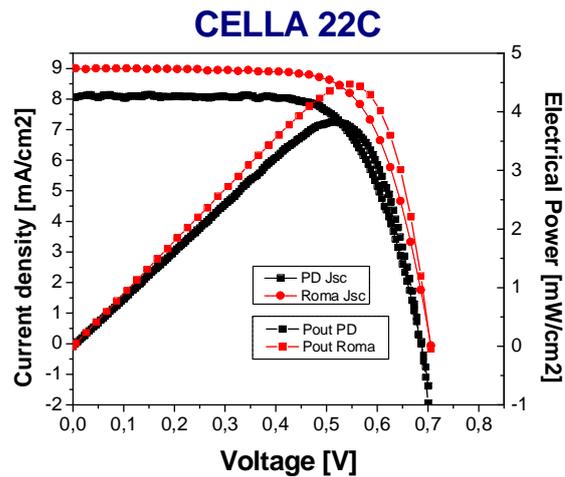
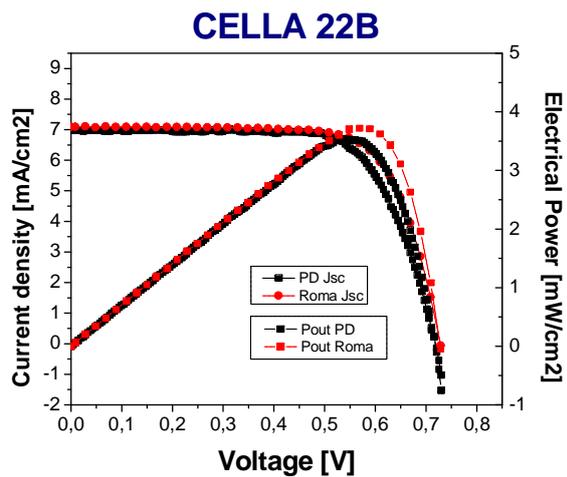


CELLA 18C

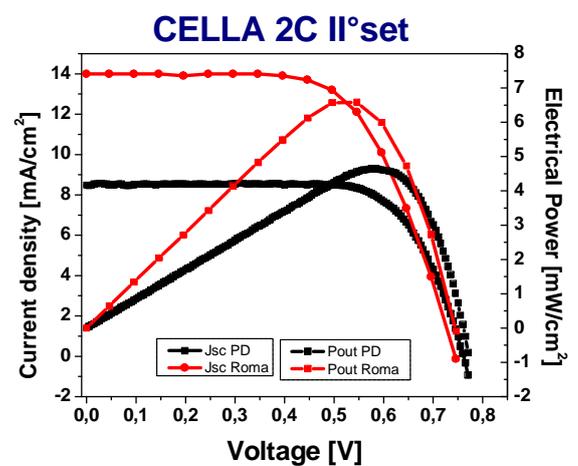
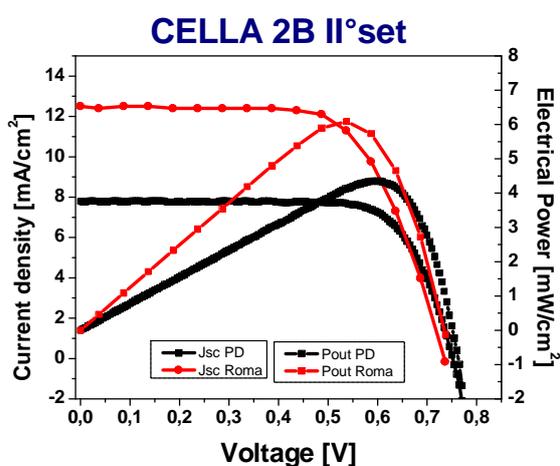
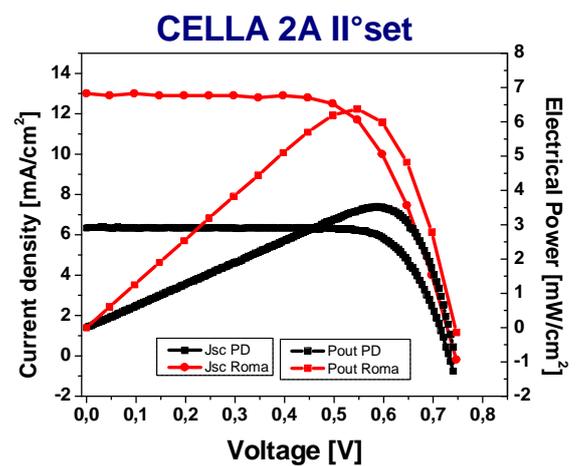
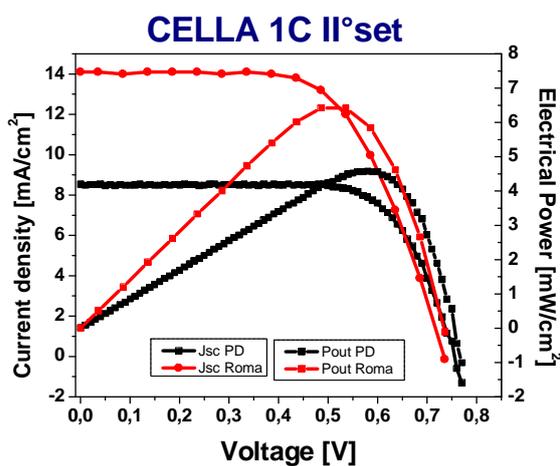
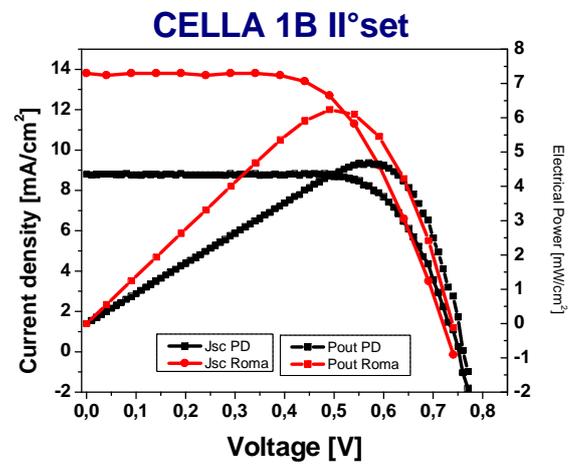
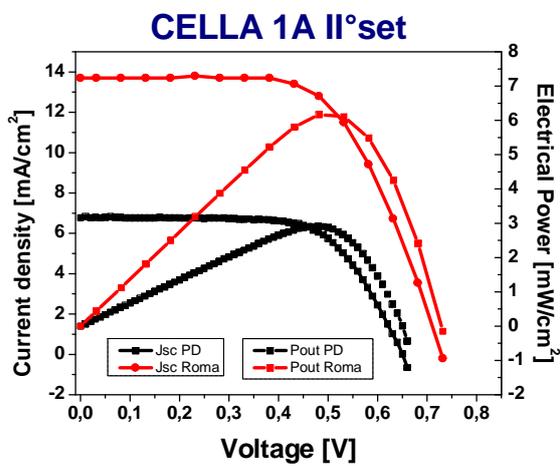


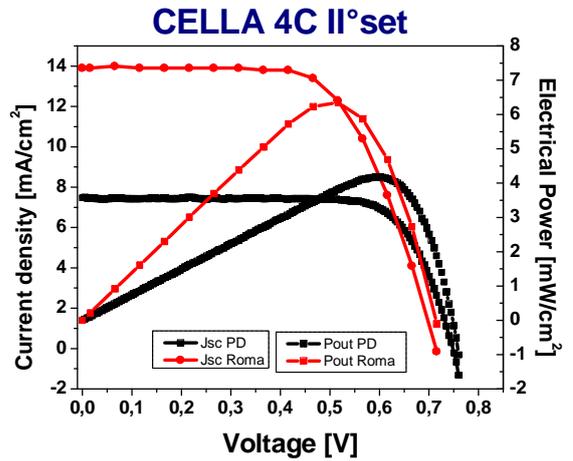
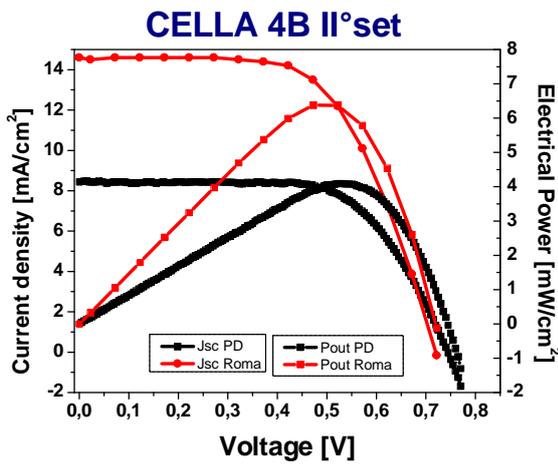
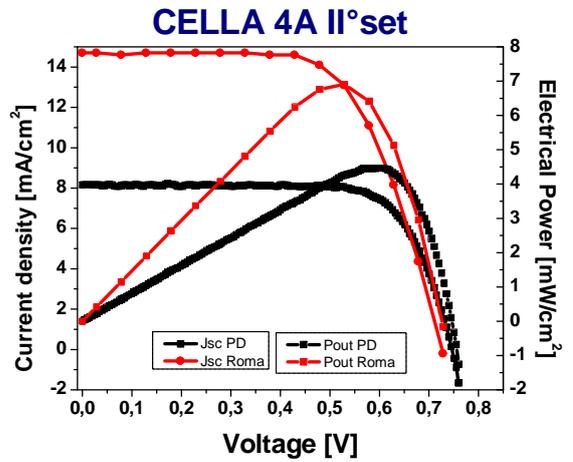
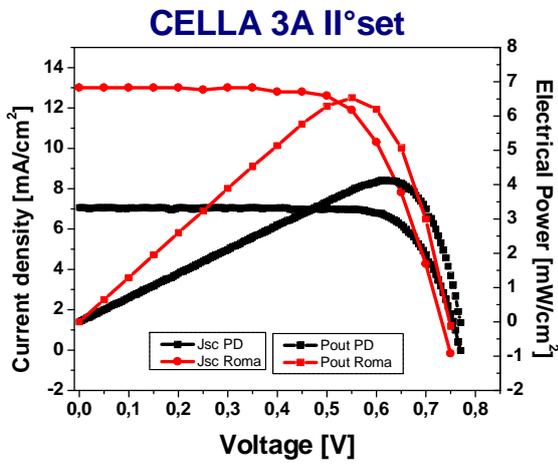
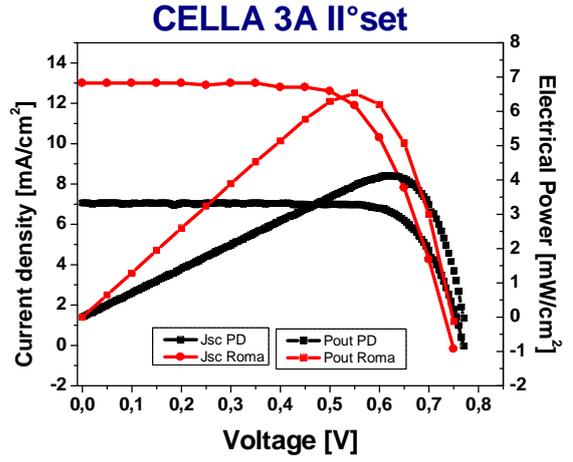
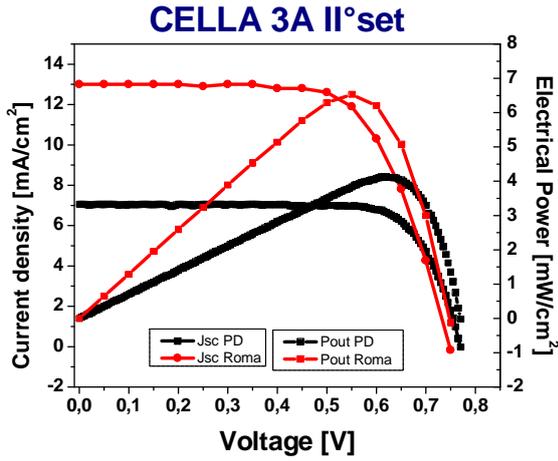
CELLA 22A



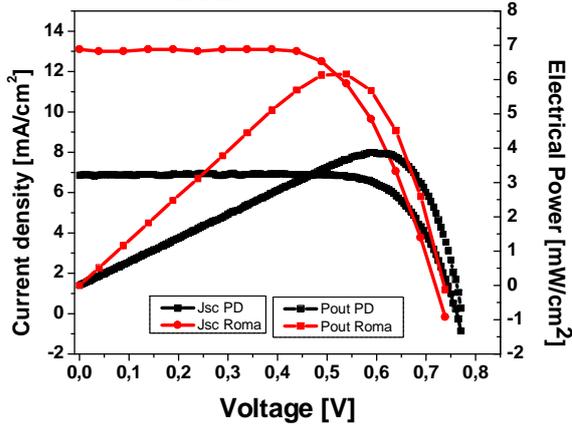


Quelle che seguono sono le misure di caratterizzazione elettrica delle celle del **II°set** di celle svolte con il primo setup di misura.

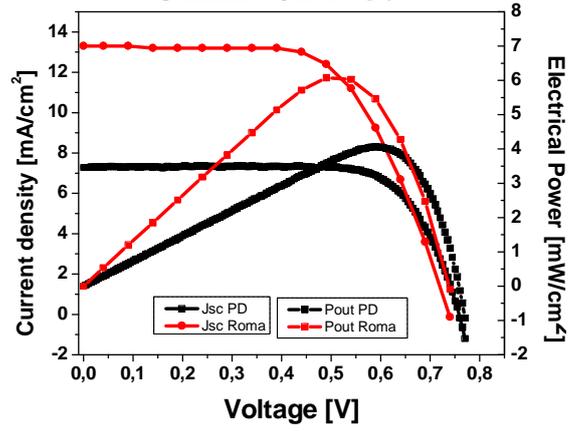




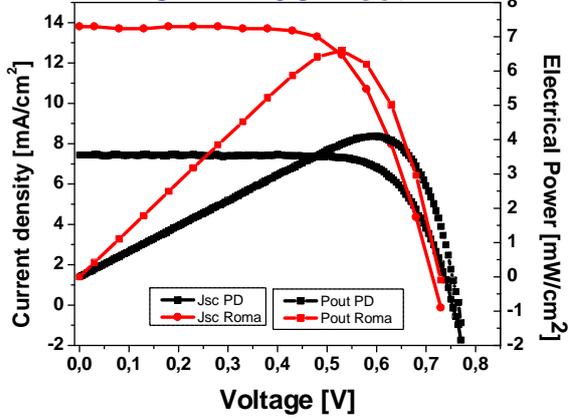
CELLA 5A II°set



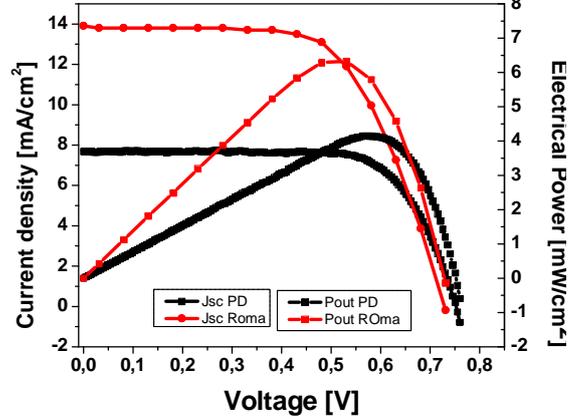
CELLA 5B II°set



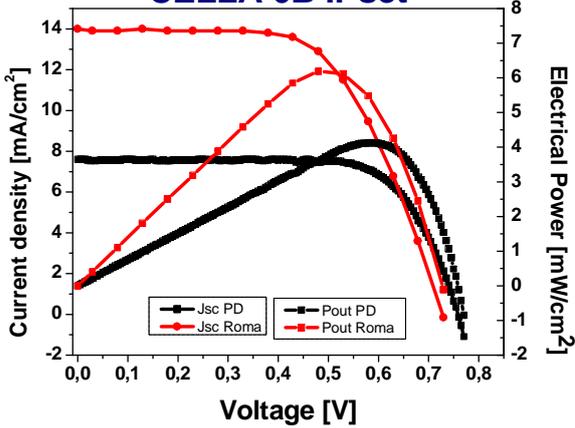
CELLA 5C II°set



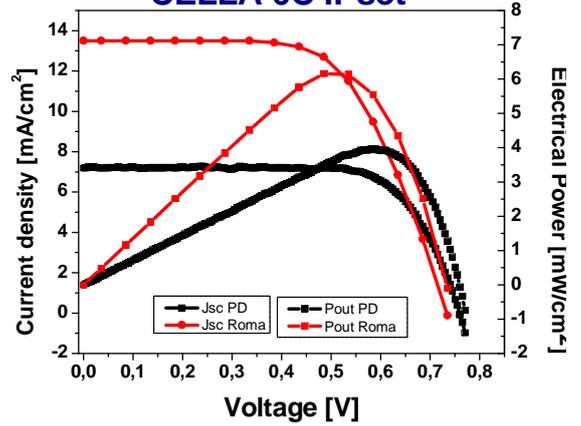
CELLA 6A II°set

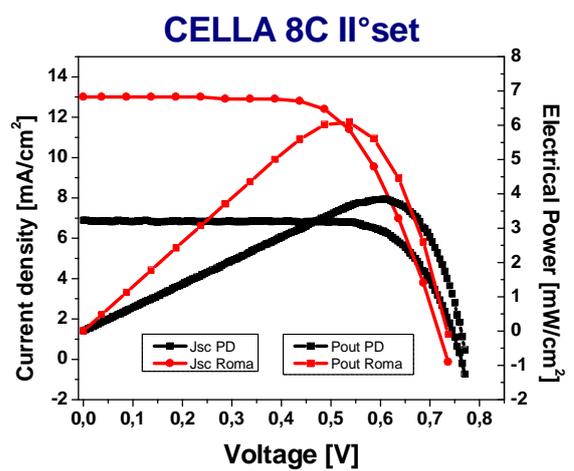
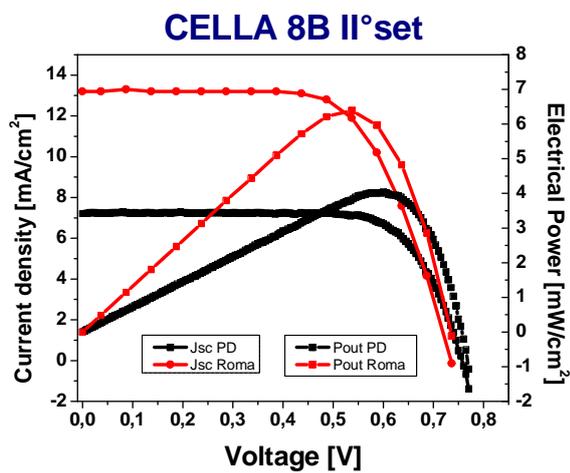
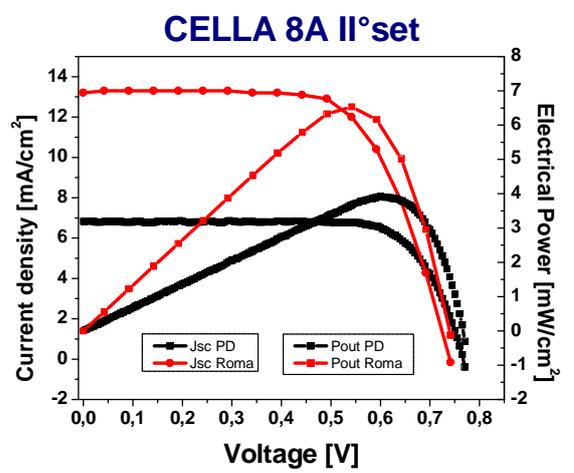
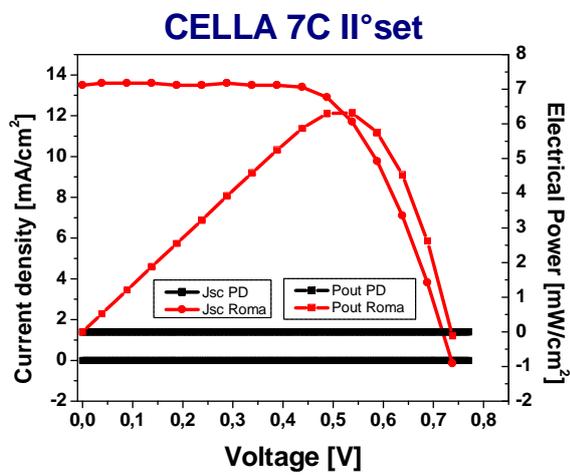
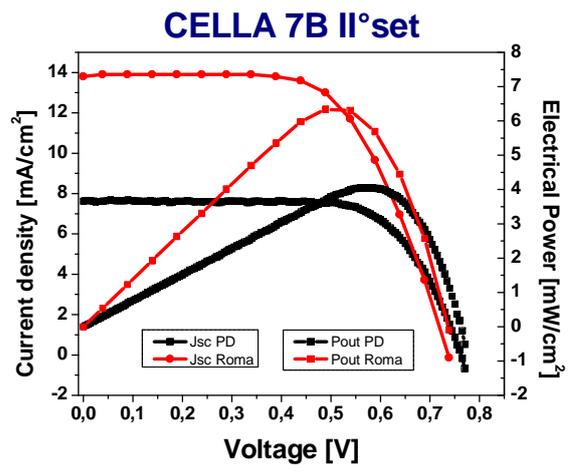
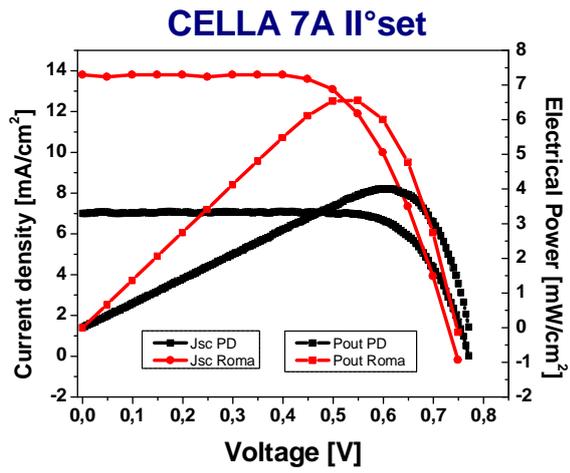


CELLA 6B II°set

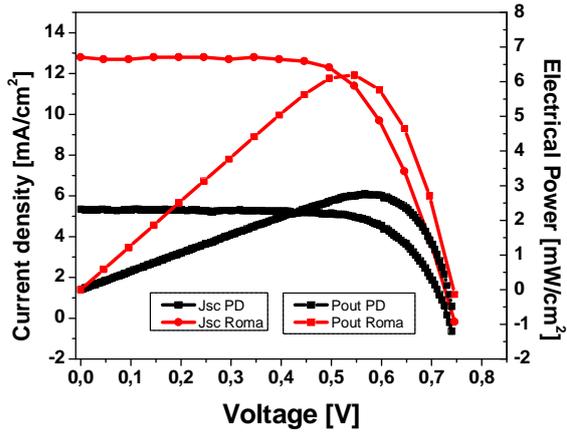


CELLA 6C II°set

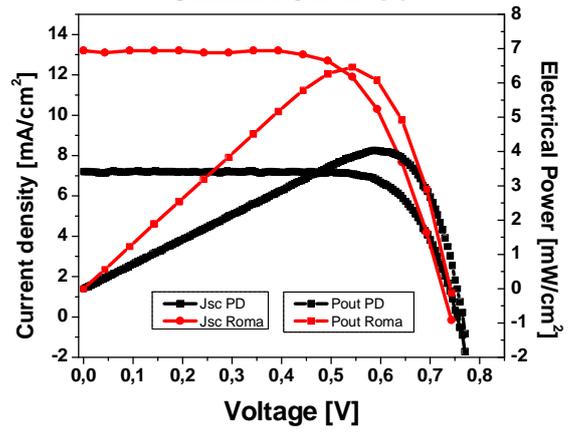




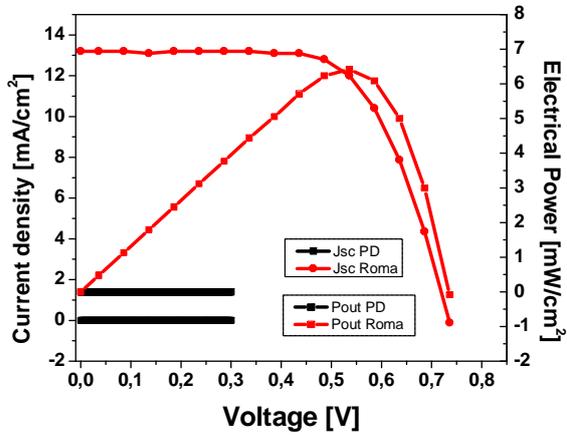
CELLA 9A II°set



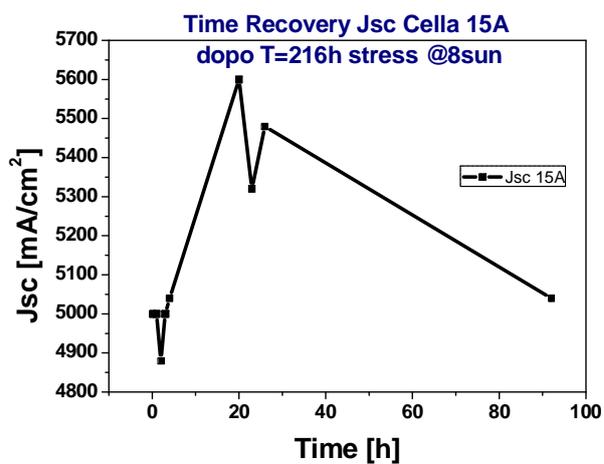
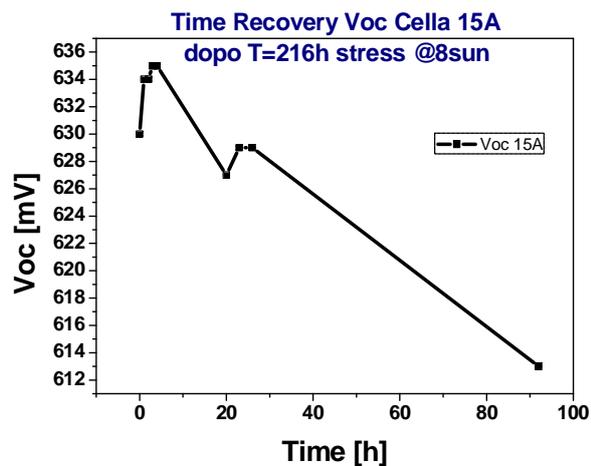
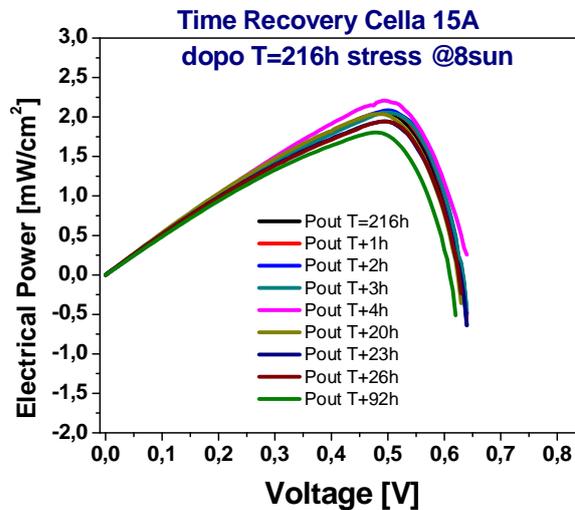
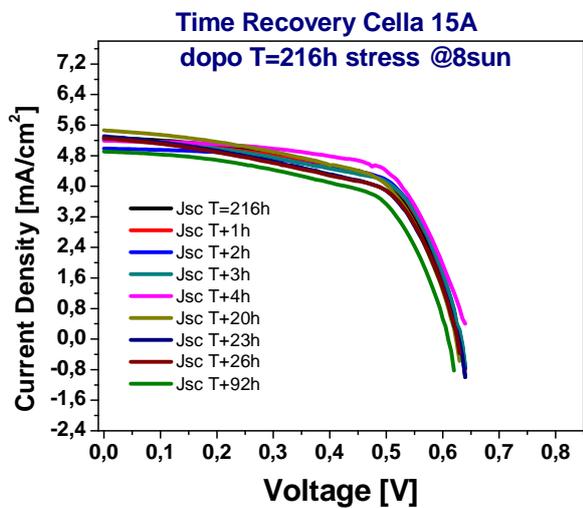
CELLA 9B II°set

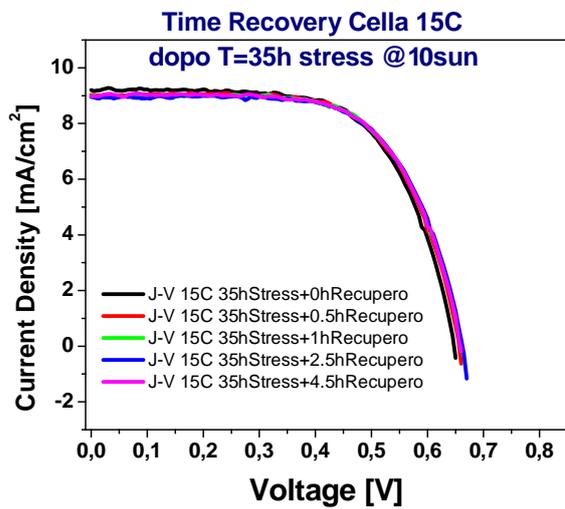
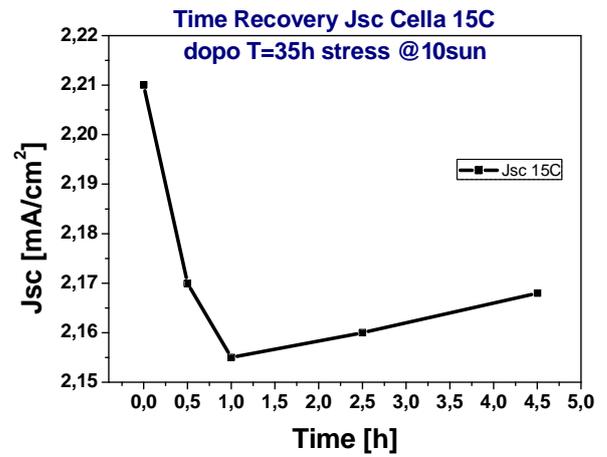
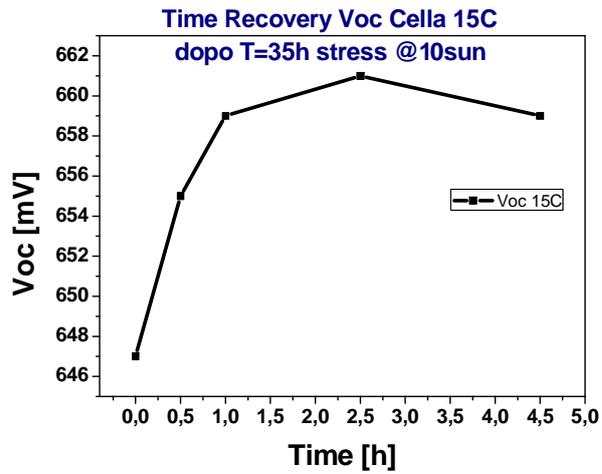


CELLA 9C II°set

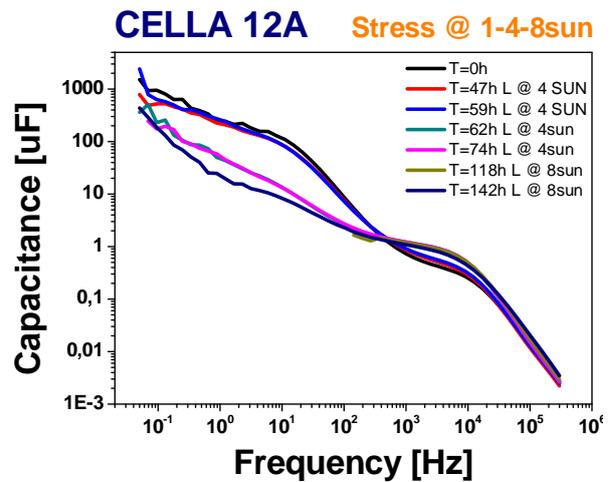
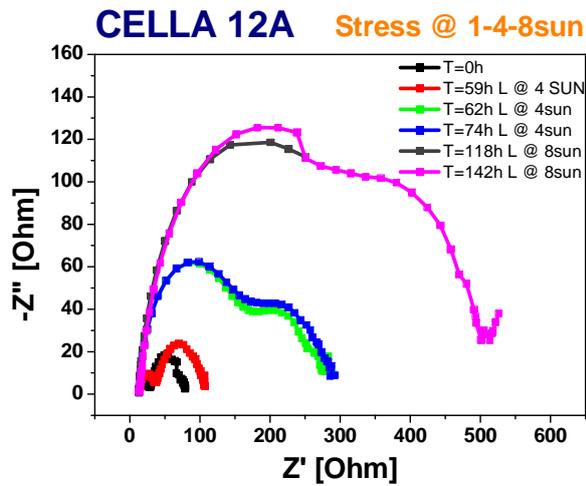
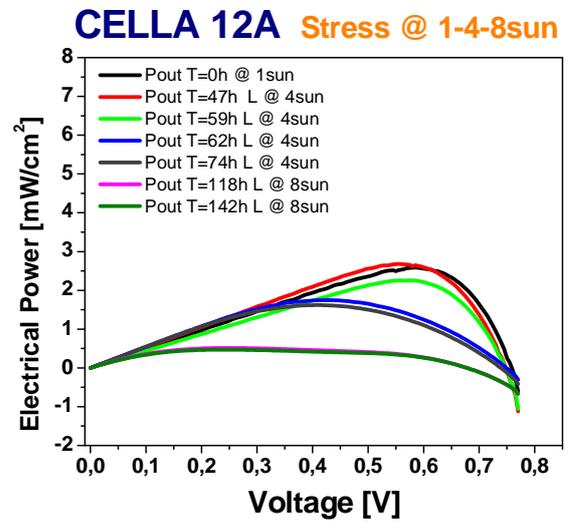
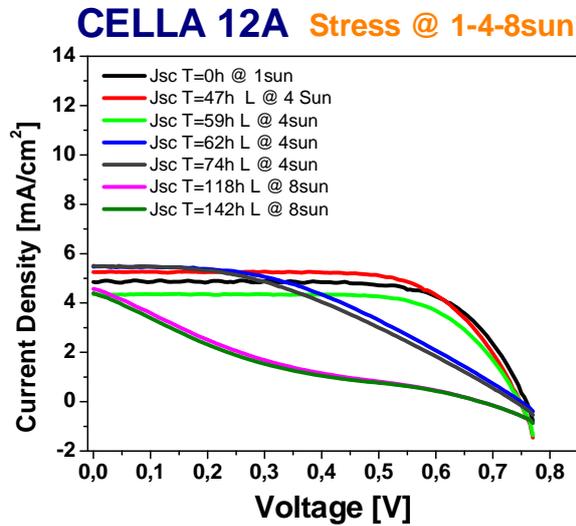


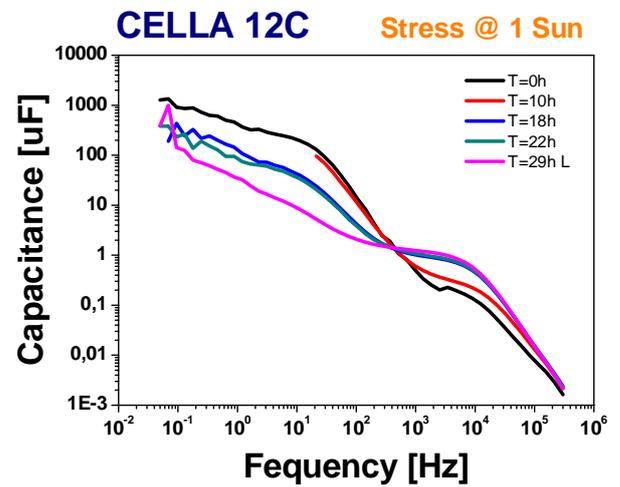
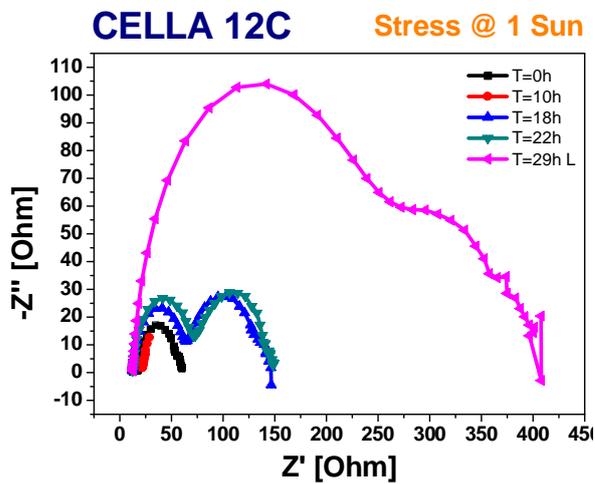
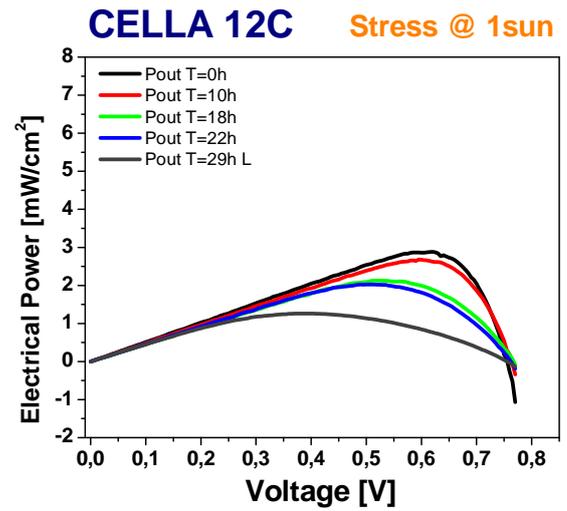
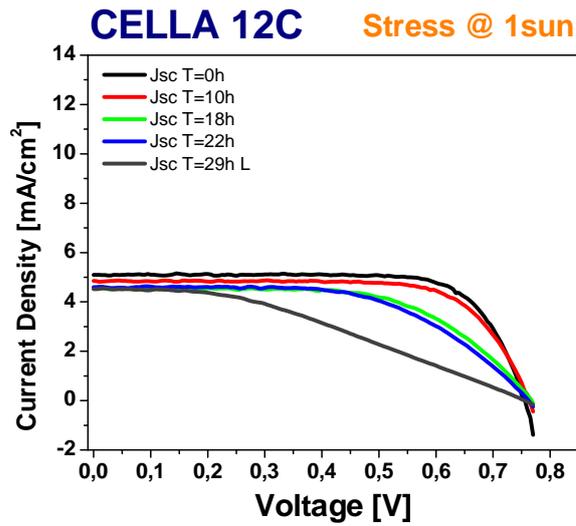
Recovery time delle celle stressate 15A e 15C.





Degrado della cella 12A e 12C nel corso dello stress a diverse potenze della cella 12B.

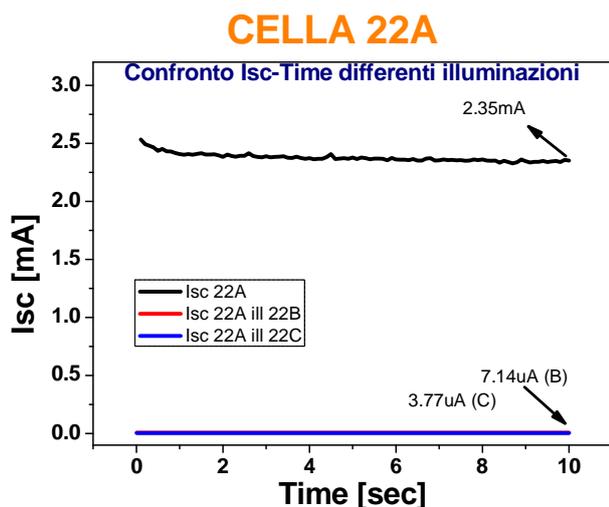




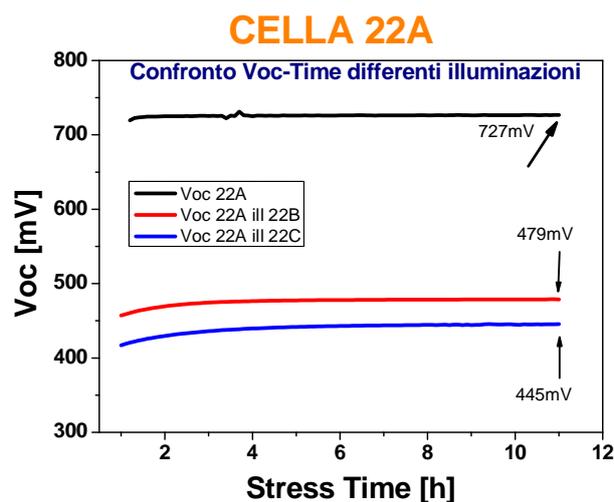
Prove di Illuminazione

Le prove di illuminazione sono state effettuate per verificare il comportamento delle celle adiacenti alla cella illuminata direttamente. Le celle non sottoposte a illuminazione diretta sono state mascherate, e quindi ricevono solo un'illuminazione indiretta a causa di riflessioni all'interno del vetrino.

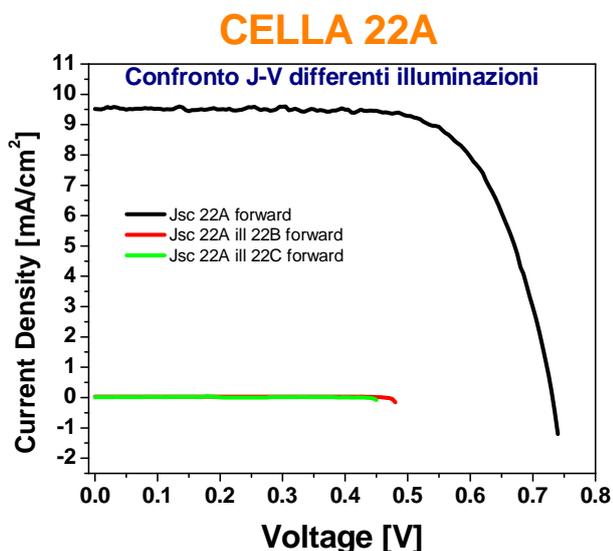
Cella 22A



Il grafico mostra il transiente della corrente di corto circuito nelle tre condizioni d'illuminazione: diretta dà in uscita 2.35mA, indirettamente illuminando B e C dà rispettivamente 7.14uA e 3.77uA.

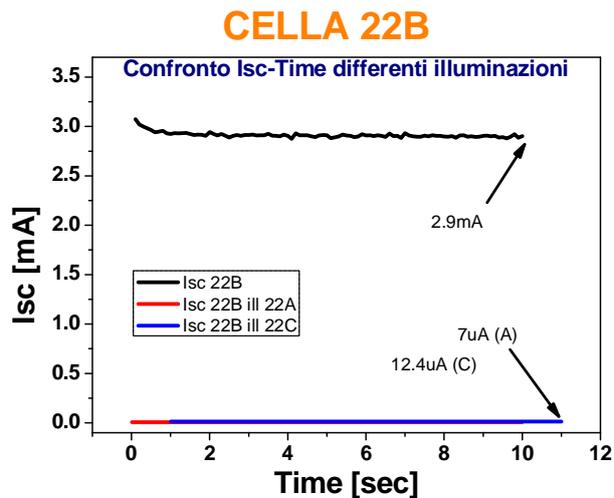


Il grafico in figura b mostra il transiente nel tempo della tensione di circuito aperto della cella 22; come si può notare dal grafico, misurare la Voc di A illuminando B o C dà un valore di tensione di quasi la metà di quello che si misurerebbe illuminando direttamente la cella.

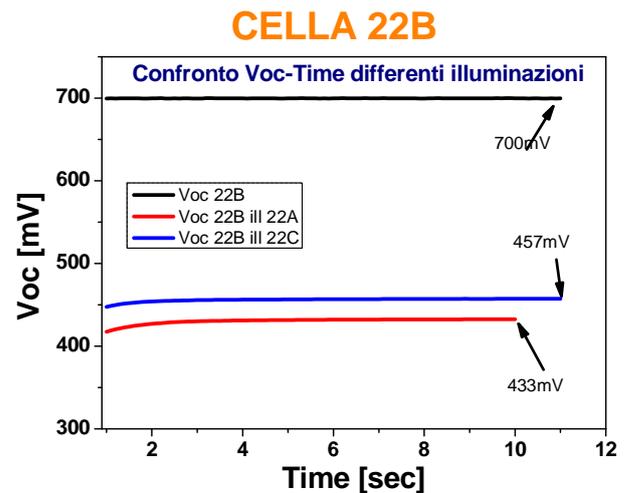


Il grafico in figura mostra la caratteristica J-V della cella 22A a diverse condizioni di illuminazione: diretta, illuminando direttamente la cella A e indirettamente illuminando B e C. Lo sweep in tensione è stato fatto partendo da 0 fino alla relativa Voc letta in quella determinata condizione di illuminazione.

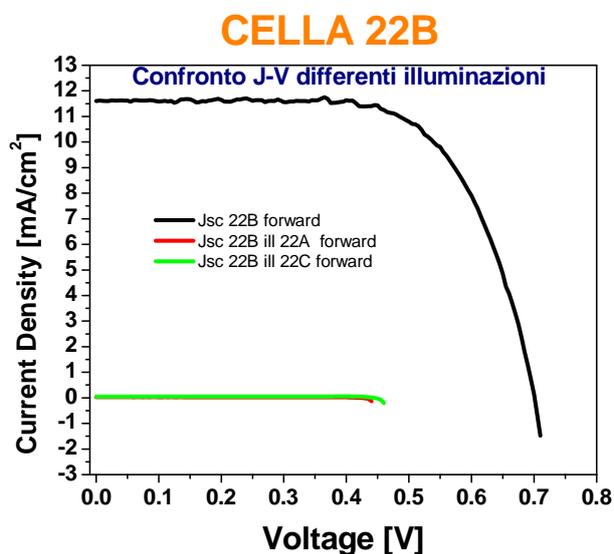
Cella 22B



Il grafico mostra il transiente della corrente di corto circuito della cella 22B nelle tre condizioni di illuminazione: diretta dà in uscita 2.9mA, indirettamente illuminando A e C dà rispettivamente 7uA e 12.4uA (semberebbe che da C provenga più luce).

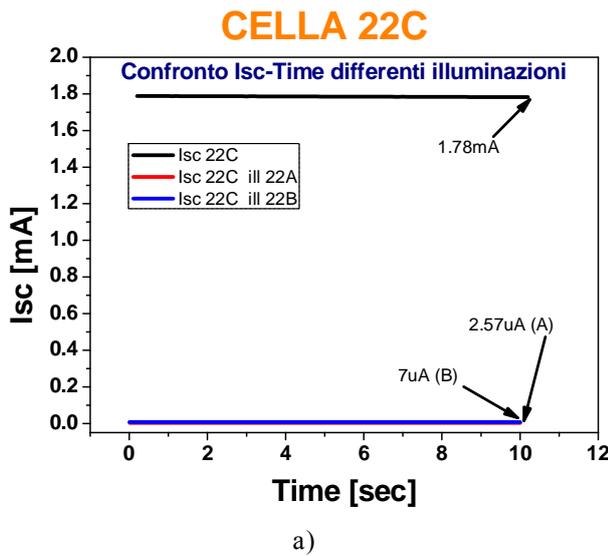


Il grafico in figura b mostra il transiente nel tempo della tensione di circuito aperto della cella 22B; come si può notare dal grafico, misurare la Voc di B illuminando A o C dà valori simili tra loro di tensione (come ci si aspettava); rispetto all'illuminazione diretta, il valore di tensione misurato con un'illuminazione indiretta è di circa la metà.

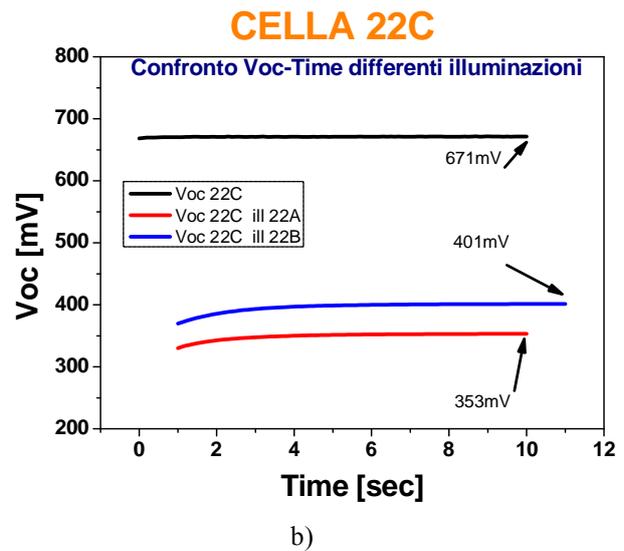


Il grafico in figura mostra la caratteristica J-V della cella 22B a diverse condizioni di illuminazione: diretta, illuminando direttamente la cella B e indirettamente illuminando A e C. Lo sweep in tensione è stato fatto partendo da 0 fino alla relativa Voc letta in quella determinata condizione di illuminazione.

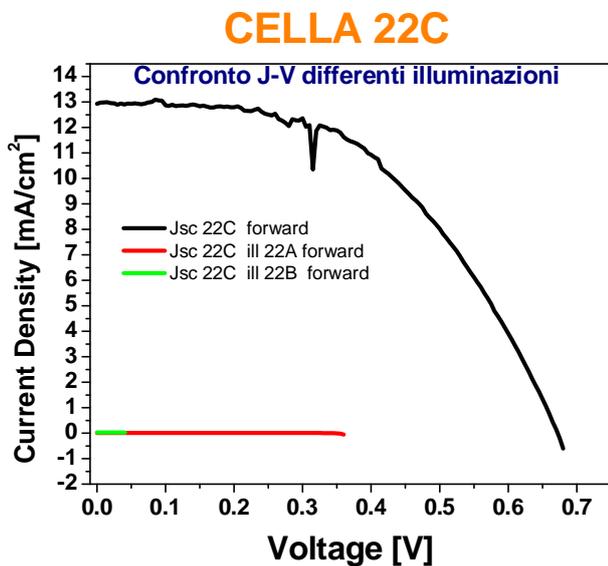
Cella 22C



Il grafico riportato mostra il transiente della corrente di corto circuito nelle tre condizioni d'illuminazione: diretta dà in uscita 1.78mA, indirettamente illuminando A e B dà rispettivamente 2.57uA e 7uA.



Il grafico riportato sopra mostra il transiente nel tempo della tensione di circuito aperto della cella 22C; come si può notare dal grafico, misurare la Voc di A illuminando A o B dà un valore di tensione di quasi la metà di quello che si misurerebbe illuminando direttamente la cella.



Il grafico in figura mostra la caratteristica J-V della cella 22C a diverse condizioni di illuminazione: diretta, illuminando direttamente la cella C e indirettamente illuminando A e B. Lo sweep in tensione è stato fatto partendo da 0 fino alla relativa Voc letta in quella determinata condizione di illuminazione.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.